



**T.C.**  
**KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**



**SULARDAKİ METAL KİRLİLİĞİNİN DOĞAL**  
**ADSORBANLAR İLE GİDERİMİ**

**Zafer ZEYBEK**

**DOKTORA TEZİ**

**Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Eylül-2019**  
**KONYA**  
**Her Hakkı Saklıdır**

## TEZ KABUL VE ONAYI

Zafer ZEYBEK tarafından hazırlanan ‘‘Sulardaki Metal Kirliliğinin Doğal Adsorbanlar ile Giderimi’’ adlı tez çalışması 02/09/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü evre Mühendisliği Anabilim Dalı’nda DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

**Başkan**

Prof. Dr. Ali TOR

**Danışman**

Prof. Dr. Şükrü DURSUN

**Üye**

Doç.Dr. Hüseyin DEVECİ

**Üye**

Dr. Öğr.Üyesi Sezen KÜÇÜKÇONGAR

**Üye**

Dr. Öğr. Üyesi Fatma KUNT

.....  
.....  
.....  
.....  
.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Hakan KARABÖRK  
FBE Müdürü

## TEZ BİLDİRİMİ

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

## DECLARATION PAGE

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



Zafer ZEYBEK

Tarih: 02.09.2019

# ÖZET

## DOKTORA TEZİ

### SULARDAKİ METAL KİRLİLİĞİNİN DOĞAL ADSORBANLAR İLE GİDERİMİ

Zafer ZEYBEK

Konya Teknik Üniversitesi  
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü  
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Şükrü DURSUN

2019, 171 Sayfa

Jüri

Prof. Dr. Şükrü DURSUN

Prof. Dr. Ali TOR

Doç.Dr. Hüseyin DEVECİ

Dr. Öğr. Üyesi Sezen KÜÇÜKÇONGAR

Dr. Öğr. Üyesi Fatma KUNT

Bu çalışmada; Kazımkarabekir taşı, Karaman pekmez toprağı ve Pelit başlığından oluşan modifiye edilmemiş ve yerel olarak elde edilen düşük maliyetli doğal adsorbanlar kullanılmıştır. Bu adsorbanlar sırasıyla kısaca T, PT ve P olarak adlandırılmıştır. Bu çalışmanın amaçlarından birisi, T, PT ve P doğal adsorbanları ile düşük başlangıç derişimindeki Zn (II), Cu ve Al (III) metallerinin sulardan gideriminin incelenmesi ve adsorpsiyon kapasitelerinin, kinetik ve termodinamik parametrelerin belirlenmesidir. Diğer bir amacı ise, adsorbanların kimyasal kompozisyonu, yüzey yapıları ve morfolojileri (yapısal özellikleri) ile kirletici metallerin adsorpsiyonuna etki eden mekanizmaların belirlenmesidir.

Doğal adsorbanların ve kirletici metallerin seçimi için karar sürecinde; Kalite Fonksiyon Yayılımı matrisinden esinlenilerek hazırlanan adsorban-kirletici metal ilişki matrisi kullanılmıştır. T, PT ve P düşük maliyetli doğal adsorbanların Zn (II), Cu ve Al (III) ile adsorpsiyonlarında giderim verimleri kesikli deneyler ile araştırılmıştır. Adsorpsiyon dengesine etki eden faktörler kapsamında pH, başlangıç metal derişimi, sıcaklık, temas süresi, adsorban dozu, karıştırma hızı ve adsorban boyutunun etkileri incelenmiştir. Adsorbanlar için uygun denge izoterminin belirlenmesinde Langmuir, Freundlich, D-R ve Temkin izoterm modelleri ile çalışılmıştır. Adsorpsiyon kinetiğinin belirlenmesi amacıyla reaksiyon bazlı modeller olarak Lagergren yalancı birinci derece kinetik model, yalancı ikinci derece kinetik model; difüzyon bazlı modeller olarak ise Boyd eşitliği ve sıvı film difüzyon modeli incelenmiştir. Adsorpsiyon termodinamiği, Gibbs eşitliği ve Van't Hoff grafiğı kullanılarak incelenmiştir.  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  ve  $\Delta S$  değerleri hesaplanmıştır.

Adsorbanların, SEM+EDX ve XRD yöntemleri ile kirletici metallerle adsorpsiyonları öncesi ve sonrası karakterizasyonları yapılmış, adsorbanların yüzey yapıları ve morfolojileri (yapısal özellikleri) ile kirletici metallerin adsorpsiyon mekanizmaları belirlenmiştir. Organik doğal P adsorbanı için, yapısındaki tanenlerin kirletici metallerin giderimindeki etkinliğı araştırılmıştır.

Sonuç olarak, düşük maliyetli doğal adsorbanlar T, PT ve P'nin düşük derişimlerdeki Zn (II), Cu ve Al (III)'ün sulardan adsorpsiyon ile gideriminde başarı ile kullanılabileceğı görülmüştür.

**Anahtar Kelimeler:** Adsorban karakterizasyonu, denge izotermi, düşük başlangıç derişimi, düşük maliyetli adsorbanlar, kalite fonksiyon yayılımı, kinetik, tanen, termodinamik

## **ABSTRACT**

### **Ph.D THESIS**

## **REMOVAL OF METAL POLLUTION IN WATERS BY NATURAL ADSORBENTS**

**Zafer ZEYBEK**

**Konya Technical University  
Institute of Graduate Studies  
Department of Environmental Engineering**

**Advisor: Prof. Dr. Şükrü DURSUN**

**2019, 171 Pages**

#### **Jury**

**Prof. Dr. Şükrü DURSUN**

**Prof. Dr. Ali TOR**

**Assoc. Prof. Dr. Hüseyin DEVECİ**

**Assist. Prof. Dr. Sezen KÜÇÜKÇONGAR**

**Assist. Prof. Dr. Fatma KUNT**

In this research; unmodified and locally obtained low cost natural adsorbents which consisted Kazımkarabekir natural building stone, Karaman grape molasses soil and oak acorn cap were used. These adsorbents was briefly named T, PT and P respectively. One of the aims of this study was investigation of removal of Zn (II), Cu and Al (III) metals which have low initial concentrations from waters by the T, PT and P natural adsorbents and determination of adsorption capacity, kinetics and thermodynamic parameters. Another aim was to determination of the chemical composition, surface structures and morphology (structural properties) of adsorbents and the mechanisms that effected to the adsorption of polluting metals.

In the decision process for the selection of natural adsorbents and polluting metals, the adsorbent-contaminant metal relationship matrix, inspired by the Quality Function Deployment matrix, was used. The removal efficiencies of T, PT and P low cost natural adsorbents with Zn (II), Cu and Al (III) adsorption were investigated by batch experiments. The effects of pH, initial metal concentration, temperature, contact time, adsorbent dose, mixing speed and adsorbent size were investigated within the factors affecting the adsorption equilibrium. Langmuir, Freundlich, D-R and Temkin isotherm models were used to determination the fit equilibrium isotherm for adsorbents. Lagergren pseudo-first order kinetic model, pseudo second order kinetic model as reaction-based models for determination of adsorption kinetics; Boyd equation and liquid film diffusion model were examined as diffusion based models. Adsorption thermodynamics were investigated using Gibbs equation and Van't Hoff graph.  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  and  $\Delta S$  values were calculated. The characterization of the adsorbents before and after adsorption with polluting metals by SEM + EDX and XRD methods, surface structures and morphology (structural properties) and adsorption mechanisms of adsorbents were determined. For the organic adsorbent P, the efficiency of the tannins in the removal of contaminating metals was investigated.

Finally, it was found that low cost natural adsorbents T, PT and P can be used successfully for removal of Zn (II), Cu and Al (III) metals which have low initial concentrations from water by adsorption.

**Keywords:** Adsorbent characterization, equilibrium isotherm, low cost adsorbents, low initial concentration, kinetics, quality function deployment, tannin, thermodynamic

## ÖNSÖZ

Doktora tez çalışmam süresince, değerli fikir ve katkılarıyla çalışmalarına yön veren, maddi ve manevi desteğini esirgemeyen, her zaman moral veren saygıdeğer hocam Prof. Dr. Şükrü DURSUN'a,

Tez sürem boyunca, akademik bilgi ve yardımlarını aldığım tez izleme komitesi üyeleri sayın Doç. Dr. Hüseyin DEVECİ ile Dr. Öğr. Üyesi Sezen KÜÇÜKÇONGAR'a,

Akademik hayatım boyunca, çevre bilimleri ve teknolojisi alanında bilgi birikimimin artmasını sağlayan kıymetli hocalarım başta Prof. Dr. Kemal GÜR ve merhum Doç. Dr. Celalettin ÖZDEMİR olmak üzere Selçuk Üniversitesi, Konya Teknik Üniversitesi ve Necmettin Erbakan Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi ve araştırma görevlilerine,

Analizlerimin bir kısmının gerçekleştirilmesinde bana yardımcı olan Karaman Halk Sağlığı Laboratuvarı personeline,

SEM, EDS ve XRD analizleriyle ilgili bilgi ve yardımlarına başvurduğum, Karamanoğlu Mehmet Bey Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi (BİLTEM) laboratuvarı personeline,

Ve her zaman moral desteğini aldığım sevgili eşim ve oğullarıma teşekkür ederim.

Zafer ZEYBEK  
KONYA-2019

## İÇİNDEKİLER

ÖZET .....	iv
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ .....	vi
İÇİNDEKİLER .....	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR .....	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiii
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
1.1. Çalışmanın Önemi.....	2
<b>2. KAYNAK ARAŞTIRMASI .....</b>	<b>3</b>
2.1. Su Kirliliği ve Metallerin Kirletici Etkileri.....	3
2.2. Sularda Çinko, Bakır ve Alüminyum Kirliliği.....	5
2.2.1. Sularda çinko kirliliği .....	6
2.2.1.1. Genel bilgiler .....	6
2.2.1.2. Fiziko-kimyasal özellikler .....	6
2.2.1.3. Çinkonun sulara girişi ve çevresel etkileri.....	7
2.2.1.4. İnsan sağlığına etkileri .....	8
2.2.1.5. Çinko için sularda yasal düzenlemeler ve tavsiyeler .....	9
2.2.2. Sularda bakır kirliliği .....	10
2.2.2.1. Genel bilgiler .....	10
2.2.2.2. Fiziko-kimyasal özellikler .....	11
2.2.2.3. Bakırın sulara girişi ve çevresel etkileri .....	11
2.2.2.4. İnsan sağlığına etkileri .....	13
2.2.2.5. Bakır için sularda yasal düzenlemeler ve tavsiyeler .....	13
2.2.3. Sularda alüminyum kirliliği .....	15
2.2.3.1. Genel bilgiler .....	15
2.2.3.2. Fiziko-kimyasal özellikler .....	16
2.2.3.3. Alüminyumun sulara girişi ve çevresel etkileri .....	17
2.2.3.4. İnsan sağlığına etkileri .....	18
2.2.3.5. Alüminyum için sularda yasal düzenlemeler ve tavsiyeler .....	19
2.3. Sularda Metaller İçin Konvansiyonel ve İleri Arıtım Teknikleri .....	21
2.3.1. Konvansiyonel arıtım yöntemleri .....	24
2.3.2.1 İyon değişimi .....	25
2.3.2.2. Elektrokimyasal yöntemler .....	26
2.3.2.3. Membran teknolojiler .....	27
2.3.2.4. İleri oksidasyon yöntemleri .....	28
2.3.2.5. Adsorpsiyon .....	29
2.3.2.6. Diğer yöntemler .....	29
2.4. Adsorpsiyon .....	30
2.4.1. Adsorpsiyon teorisi ve temel kavramlar .....	30
2.4.2. Adsorpsiyon mekanizmaları .....	30

2.4.3. Adsorpsiyona etki eden faktörler .....	32
2.4.3.1. Adsorpsiyon prosesleri .....	32
2.4.3.2. Adsorban, adsorplanan madde ve çözücünün özellikleri, ortam koşulları .....	33
2.5. Adsorpsiyon Prosesinin Modellenmesi .....	35
2.5.1. Adsorpsiyon dengesi .....	35
2.5.2. Adsorpsiyon izotermi .....	37
2.5.2.1. Langmuir izotermi .....	37
2.5.2.2. Freundlich izotermi .....	38
2.5.2.3. Dubinin-Raduskevich (D-R) izotermi .....	38
2.5.2.4. Temkin izotermi .....	39
2.5.3. Adsorpsiyon kinetiği .....	40
2.5.3.1. Lagergren yalancı birinci derece kinetik model .....	41
2.5.3.2. Yalancı ikinci derece kinetik model .....	41
2.5.3.3. Boyd eşitliği .....	41
2.5.3.4. Partikül içi difüzyon modeli (gözenek difüzyonu) .....	42
2.5.3.5. Sıvı film difüzyon modeli .....	43
2.5.4. Adsorpsiyon termodinamiği .....	44
2.6. Suların Arıtımında Adsorbanların Sınıflandırılması .....	45
2.7. Literatür Özeti .....	47
2.7.1. Çalışılan adsorbanlar bakımından benzer çalışmalar .....	47
2.7.1.1. Doğal yapı taşları, kireçtaşı (kalker), diğer doğal taşlar ve yan ürünleri ile yapılan benzer çalışmalar .....	48
2.7.1.2. Pekmez toprağı, killer ve diğer topraklarla yapılan benzer çalışmalar ..	49
2.7.1.3. Pelit başlığı, tanen içeren materyaller, <i>Quercus robur</i> ve diğer meşe ağacı ürünleri ile yapılan benzer çalışmalar .....	51
2.7.2. Çalışılan metaller bakımından diğer doğal adsorbanlarla yapılan çalışmalar .....	54
2.7.3. Adsorbanın maliyet analizi ve kullanılabilirliği .....	56
<b>3. MATERYAL VE YÖNTEM.....</b>	<b>57</b>
3.1. Araştırmanın Tasarımı .....	57
3.2. Kullanılan Doğal Adsorbanlar ve Hazırlanmaları .....	57
3.2.1. Kazımkarabekir taşı (T) .....	57
3.2.2. Karaman pekmez toprağı (PT) .....	58
3.2.3. Pelit başlığı (P) .....	59
3.3. Deney Süreci .....	61
3.3.1. Deney malzemeleri .....	61
3.3.2. Deney kimyasalları .....	61
3.3.3. Deney cihazları .....	62
3.3.4. Deney metodları .....	62
3.3.5. Deney kurgusu .....	63
3.3.5.1. Kontrol deneyleri .....	63
3.3.5.2. Adsorpsiyon deneyleri .....	63
3.3.5.3. Karakterizasyon deneyleri .....	65
3.3.6. Deneysel hesaplamalar .....	66
3.3.6.1. Adsorpsiyon modelleri .....	66
3.3.6.2. Adsorpsiyon kinetikleri .....	66
3.3.6.3. Termodinamik hesaplamalar .....	66



<b>4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....</b>	<b>67</b>
4.1. Doğal Adsorbanların ve Kirletici Metallerin Seçimi .....	67
4.1.1. Hazırlık döneminde yapılan ön çalışmalar .....	67
4.1.2. Karar sürecine etki eden faktörler .....	67
4.2. Kontrol Deney Sonuçları .....	72
4.2.1. Kontrol deneyleri .....	72
4.2.1.1. % Nem tayini .....	72
4.2.1.2. Metod performansı.....	73
4.3. Adsorpsiyon Dengesi ve Adsorpsiyona Etki Eden Ana Parametreler .....	73
4.3.1. pH etkisi .....	73
4.3.2. Başlangıç derişiminin etkisi.....	78
4.3.3. Sıcaklık etkisi.....	80
4.3.4. Temas süresinin etkisi.....	82
4.3.5. Adsorban dozunun etkisi .....	84
4.3.6. Karıştırma hızının etkisi.....	86
4.3.7. Adsorban boyutunun etkisi .....	88
4.3.8. Kirletici metallere uygun adsorbanların belirlenmesi.....	89
4.4. Adsorpsiyon İzotermi .....	93
4.4.1. Langmuir izoterm modelinin adsorbanlara uygulaması .....	93
4.4.2. Freundlich izoterm modelinin adsorbanlara uygulanması.....	95
4.4.3. D-R izoterm modelinin adsorbanlara uygulanması .....	97
4.4.4. Temkin izoterm modelinin adsorbanlara uygulanması.....	99
4.4.5. Adsorban-kirletici metal sistemi için uygun izoterm modelinin belirlenmesi .....	101
4.5. Adsorpsiyon Kinetikleri.....	103
4.5.1. Kinetik modellerin adsorbanlara uygulanması ve uygun model seçimi .....	104
4.6. Adsorpsiyon Termodinamiği .....	110
4.6.1. Adsorbanlar için termodinamik veriler.....	110
4.7. Adsorbanların Karakterizasyonu ve Adsorpsiyona Etki Eden Mekanizmalar ..	113
4.7.1. Kazımkarabekir taşı (T) .....	114
4.7.1.1. SEM ve EDX analizi sonuçları .....	114
4.7.1.2. XRD analizi sonuçları.....	117
4.7.2. Karaman pekmez toprağı (PT).....	118
4.7.2.1. SEM ve EDX analizi sonuçları .....	118
4.7.2.2. XRD analizi sonuçları.....	121
4.7.3. Pelit başlığı (P).....	122
4.7.3.1. Kimyasal kompozisyonu.....	122
4.7.3.2. SEM ve EDX analizi sonuçları .....	122
4.7.3.3. XRD analizi sonuçları.....	126
4.7.4. Adsorbanların mineral kompozisyonu ve yüzey yapıları .....	127
4.7.5. Kirletici metallerin adsorpsiyon mekanizmaları.....	128
4.7.5.1. Adsorbanların Zn (II) ile adsorpsiyon mekanizmaları.....	128
4.7.5.2. Adsorbanların Cu ile adsorpsiyon mekanizmaları.....	131
4.7.5.3. Adsorbanların Al (III) ile adsorpsiyon mekanizmaları.....	135
4.7.6. Organik yapıdaki adsorbanlarda tanenlerin etkisi .....	137
<b>5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....</b>	<b>140</b>
5.1 Sonuçlar .....	140
5.2 Öneriler .....	144

<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>146</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>170</b>



## SİMGELER VE KISALTMALAR

### Simgeler

T	: Kazımkarabekir Taşı
PT	: Karaman Pekmez Toprağı
P	: Pelit Başlığı
C <sub>o</sub>	: Başlangıç derişimi (mg/L)
C <sub>e</sub>	: Adsorpsiyon sonrası çözelti derişimi (mg/L)
q <sub>e</sub>	: Denge halinde birim adsorban ağırlığı başına tutulan madde miktarı (mg/g)
q <sub>t</sub>	: t anında birim adsorban ağırlığı başına tutulan madde miktarı (mg/g)
V	: Çözeltinin hacmi, litre (L)
M	: Adsorban miktarı, gram (g)
b	: Adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili Langmuir sabiti (mg/g)
K	: Adsorpsiyon Enerjisi ile ilgili Langmuir sabiti (L/mg)
K <sub>f, n</sub>	: Freundlich İzoterm Sabiti
ε	: Polanyi potansiyeli
X' <sub>m</sub>	: D-R İzotermi için Adsorpsiyon kapasitesi sabiti (mg/g)
K'	: D-R İzotermi için Adsorpsiyon enerjisi sabiti (mol <sup>2</sup> /kJ <sup>2</sup> )
E	: Adsorpsiyon enerjisi (kJ/mol)
R	: İdeal gaz sabiti (8.314 J / mol K)
T	: Mutlak Sıcaklık, Kelvin (°K)
K <sub>T</sub>	: Temkin izoterm sabiti (L/mg)
A <sub>T, b<sub>T</sub></sub>	: Temkin izoterm sabiti (L/mg)
k <sub>1</sub>	: Birinci derece kinetik sabiti (min <sup>-1</sup> )
k <sub>2</sub>	: İkinci derece reaksiyon sabiti (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )
B <sub>b</sub>	: Boyd sabiti
k <sub>f</sub>	: Film difüzyon katsayısı (m/s)
F	: Kesirli denge ifadesi (F = q <sub>t</sub> /q <sub>e</sub> )
t	: Adsorpsiyon süresi (dk)
A	: Adsorbanın yüzey alanı (m <sup>2</sup> )
D <sub>f</sub>	: Film difüzyon sabiti (cm <sup>2</sup> /s)
r <sub>o</sub>	: Adsorbanın yarıçapı (cm)
δ	: Film kalınlığı (10 <sup>-3</sup> cm)
t <sub>1/2</sub>	: Adsorpsiyonun yarısının gerçekleşmesi için geçen süre (dk)
q <sub>t</sub>	: Herhangi bir anda adsorbent gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg g <sup>-1</sup> )
k <sub>d</sub>	: Gözenek difüzyon sabiti (mg g <sup>-1</sup> dk <sup>-0.5</sup> )
D <sub>p</sub>	: Gözenek difüzyon katsayısı (m <sup>2</sup> /s)
ΔG	: Sistemin Gibbs serbest enerji değişimi (kJ/ mol)
ΔH	: Sistemin Entalpi değişimi (kJ/ mol)
ΔS	: Sistemin Entropi değişimi (kJ/ mol)

### Kısaltmalar

BİLTEM: Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi  
UNEP : United Nations Environment Program (Birleşmiş Milletler Çevre Programı)  
GEMS :Global Environment Monitoring System (Küresel Çevre İzleme Sistemi)

İTAS : İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik  
WHO : World Health Organization (Dünya Sağlık Örgütü)  
USEPA : United States Environmental Protection Agency (ABD Çevre Koruma Ajansı)  
ATSDR : Agency for Toxic Substances and Disease Registry (Toksik maddeler ve Hastalık Kayıt Ajansı)  
PAN : Pesticide Action Network (Pestisit Eylem Ağı)  
UNU-EHS : United Nations University Institute Environment and Health Security (Birleşmiş Milletler Üniversitesi Çevre ve İnsan Sağlığı Güvenliği Enstitüsü)  
IWQGES : International Water Quality Guidelines for Ecosystems (Ekosistemler için Uluslararası Su Kalite Standartı)  
İSEPY : İçme Suyu Elde Edilen veya Edilmesi Planlanan Yüzeysel Suların Kalitesine Dair Yönetmelik  
YSKY : Yerüstü Su Kalitesi Yönetmeliği  
SKKY : Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği  
D-R : Dubinin Radushkevich  
rpm : Revolutions per minute (Karıştırma hızı), devir/dk  
dk : Dakika  
s : Saniye  
SEM : Scanning Electron Microscopy (Taramalı Elektron Mikroskopisi)  
EDX : Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (Enerji yayımlı X-ışını spektroskopisi)  
XRD : X-Ray Diffraction (X ışını kırınımı)  
FTIR : Fourier transformed infrared spectrophotometer  
IE : Ion Exchange (İyon değişimi)  
RO : Reverse Osmosis (Ters osmoz)  
ED : Electrodialysis (Elektrodiyaliz)  
CP : Chemical Precipitation (Kimyasal çökeltme)  
CO : Chemical Oxidation (Kimyasal yükseltgenme)  
CR : Chemical Reduction (Kimyasal indirgenme)  
UF : Ultrafiltration (Ultrafiltrasyon)  
NF : Nanofiltration (Nanofiltrasyon)  
UV : Ultraviyole  
LCAs : Düşük maliyetli adsorbanlar (low-cost adsorbents)  
PAN : Poli akrilonitril

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Hidrolojik döngü boyunca su arıtımında mühendislik işleminin, ıslahın ve yeniden kullanım olanaklarının rolü .....	23
Şekil 2.2. Adsorpsiyon işlemi süresince adsorplanan maddelerin adsorban katının gözeneklerinde ilerlemesi .....	31
Şekil 2.3. Adsorpsiyon denge verilerinin deneysel olarak belirlenmesi.....	36
Şekil 3.1. Kazımkarabekir taşı (T) ile ilgili görseller: a) doğal yapı taşı olarak kullanımı, b) doğal adsorban olarak hazırlanması, c) doğal adsorbanın ham hali .....	58
Şekil 3.2. a) Pekmez yapımında toprak katılması, b) Karaman pekmez toprağı (PT) ham hali .....	59
Şekil 3.3. Saplı meşe (Quercus robur L.) ağacı, yaprağı ve palamut (pelit) başlıklarına ait görseller .....	61
Şekil 3.4. Pelit başlığında elde edilen doğal adsorban .....	61
Şekil 3.5. Deneysel kurgusunun şematize gösterimi.....	63
Şekil 3.6. Deneysel çalışmalardan görüntüler a) Stok çözeltilerin hazırlanması, b) Metal çözeltileri, c) Çalkalamalı inkübatörle deney, d) Zn (II) için spektrofotometre analizleri, e) Cu (II) için spektrofotometre analizleri, f) Al (III) için spektrofotometre analizleri..	64
Şekil 3.7. Adsorban karakterizasyonu için hizmet alınan cihazlar: a) XRD cihazı b) SEM+EDX cihazı .....	65
Şekil 4. 1. Adsorbanlarda giderim verimine pH etkisi: a) Zn (II) giderim verimi, b) Cu giderim verimi, c) Al (III) giderim verimi .....	74
Şekil 4. 2. pH 4-8 aralığında Al türlerinin yüzde dağılımı (Rosa ve ark., 2018) .....	77
Şekil 4. 3. Adsorbanlarda giderim verimine başlangıç derişiminin etkisi: a) Zn (II) derişiminin etkisi, b) Cu derişiminin etkisi, c) Al (III) derişiminin etkisi .....	78
Şekil 4. 4. Adsorbanlarda giderim verimine sıcaklığın etkisi: a) Zn (II) giderim verimi, b) Cu giderim verimi, c) Al (III) giderim verimi .....	80
Şekil 4. 5. Adsorbanlarda giderim verimine temas süresinin etkisi: a) Zn (II) giderimi, b) Cu giderimi, c) Al (III) giderimi.....	82
Şekil 4. 6. Adsorban dozunun giderime etkisi: a) Zn (II) giderimi, b) Cu giderimi, c) Al (III) giderimi .....	84
Şekil 4. 7. Adsorbanlarda karıştırma hızının giderime etkisi: a) Zn (II) giderimi, b) Cu giderimi, c) Al (III) giderimi.....	86
Şekil 4. 8. Adsorban boyutunun giderim verimine etkisi: a) Zn (II) giderimi, b) Cu giderimi, c) Al (III) giderimi.....	88
Şekil 4. 9. Adsorbanlara göre kirletici metal seçicilikleri: a) Giderim verimi, % b) $q_e$ , mg/g .....	90
Şekil 4.10. Adsorbanlarda Langmuir izoterminin uygulanması: a) Zn (II) ile çalışmalar b) Cu ile çalışmalar c) Al (III) ile çalışmalar .....	93
Şekil 4. 11. Adsorbanlarda Freundlich izoterminin uygulanması: a) Zn (II) ile çalışmalar b) Cu ile çalışmalar c) Al (III) ile çalışmalar .....	95
Şekil 4. 12. Adsorbanlarda D-R izoterminin uygulanması: a) Zn (II) ile çalışmalar, b) Cu ile çalışmalar, c) Al (III) ile çalışmalar .....	97
Şekil 4. 13. Adsorbanlarda Temkin izoterminin uygulanması: a) Zn (II) ile çalışmalar, b) Cu ile çalışmalar, c) Al (III) ile çalışmalar .....	99
Şekil 4. 14. Adsorbanlarda y. birinci derece kinetik modelin uygulanması: a) Zn (II) ile çalışmalar, b) Cu ile çalışmalar, c) Al (III) ile çalışmalar .....	104
Şekil 4. 15. Adsorbanlarda y. ikinci derece kinetik modelin uygulanması: a) Zn (II) ile çalışmalar, b) Cu ile çalışmalar, c) Al (III) ile çalışmalar .....	105

<b>Şekil 4. 16.</b> Adsorbanlarda Boyd grafiğinin uygulanması: a) Zn (II) ile çalışmalar, b) Cu ile çalışmalar, c) Al (III) ile çalışmalar .....	105
<b>Şekil 4. 17.</b> Adsorbanlarda sıvı film difüzyonu grafiğinin uygulanması: a) Zn (II) ile çalışmalar, b) Cu ile çalışmalar, c) Al (III) ile çalışmalar .....	106
<b>Şekil 4. 18.</b> Adsorbanlar için Van't Hoff grafikleri: a) Zn (II) ile çalışmalar, b) Cu ile çalışmalar, c) Al (III) ile çalışmalar .....	110
<b>Şekil 4. 19.</b> T adsorbanına ait SEM görüntüleri: a) T (ham), b) Zn (II) ile adsorpsiyonu sonrası, c) Cu ile adsorpsiyonu sonrası, d) Al (III) ile adsorpsiyonu sonrası .....	115
<b>Şekil 4. 20.</b> T adsorbanına ait EDS grafikleri: a) T (ham), b) Zn (II) ile adsorpsiyonu sonrası, c) Cu ile adsorpsiyonu sonrası, d) Al (III) ile adsorpsiyonu sonrası .....	116
<b>Şekil 4. 21.</b> T adsorbanı için XRD paterni .....	117
<b>Şekil 4. 22.</b> T adsorbanının metallerle yapısal özelliklerindeki değişimlerin XRD paternleri ile gösterimi: a) (T ham), b) Zn (II) ile adsorpsiyonu sonrası, c) Cu ile adsorpsiyonu sonrası, d) Al (III) ile adsorpsiyonu sonrası .....	117
<b>Şekil 4. 23.</b> PT adsorbanına ait SEM görüntüleri: a) PT (ham), b) Zn (II) ile adsorpsiyonu sonrası, c) Cu ile adsorpsiyonu sonrası, d) Al (III) ile adsorpsiyonu sonrası .....	119
<b>Şekil 4. 24.</b> PT adsorbanına ait EDS grafikleri: a) PT (ham), b) Zn (II) ile adsorpsiyonu sonrası, c) Cu ile adsorpsiyonu sonrası, d) Al (III) ile adsorpsiyonu sonrası .....	120
<b>Şekil 4. 25.</b> PT adsorbanı için XRD paterni .....	121
<b>Şekil 4. 26.</b> PT adsorbanının metallerle yapısal özelliklerindeki değişimlerin XRD paternleri ile gösterimi: a) PT (ham), b) Zn (II) ile adsorpsiyonu sonrası, c) Cu ile adsorpsiyonu sonrası, d) Al (III) ile adsorpsiyonu sonrası .....	121
<b>Şekil 4. 27.</b> P adsorbanına ait SEM görüntüleri: a) P (ham), b) Zn (II) ile adsorpsiyonu sonrası, c) Cu ile adsorpsiyonu sonrası, d) Al (III) ile adsorpsiyonu sonrası .....	124
<b>Şekil 4. 28.</b> P adsorbanına ait EDS grafikleri: a) P (ham), b) Zn (II) ile adsorpsiyonu sonrası, c) Cu ile adsorpsiyonu sonrası, d) Al (III) ile adsorpsiyonu sonrası .....	125
<b>Şekil 4. 29.</b> P adsorbanı için XRD paterni.....	126
<b>Şekil 4. 30.</b> P adsorbanının metallerle yapısal özelliklerindeki değişimlerin XRD paternleri ile gösterimi: a) P (ham), b) Zn (II) ile adsorpsiyonu sonrası, c) Cu ile adsorpsiyonu sonrası, d) Al (III) ile adsorpsiyonu sonrası .....	126
<b>Şekil 4. 31.</b> Zn (II) nin kalsit üzerinde adsorpsiyonunda Zn (II) komplekslerinin olası konfigürasyonları .....	130
<b>Şekil 4. 32.</b> Cu (II) nin kalsit üzerinde adsorpsiyonunda Cu (II) komplekslerinin olası konfigürasyonları .....	133
<b>Şekil 4. 33.</b> Tannik asitle metal iyonlarının adsorpsiyonu, M=Metal .....	138
<b>Şekil 4. 34.</b> Valonia tanin reçinesindeki pirogalol yapılar ile metallerin biyosorpsiyon mekanizmaları: a) iyon değişimi, b) kompleksleşme .....	138

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Küresel ortalama metal konsantrasyonları ( $\mu\text{g/g}$ )* .....	5
Çizelge 2.2. Çinko elementinin bazı fiziko-kimyasal özellikleri .....	6
Çizelge 2.3. İçme sularında çinko için sınır değerlerin karşılaştırılması.....	9
Çizelge 2.4. Alıcı su ortamlarında çinko için sınır değerlerin karşılaştırılması .....	9
Çizelge 2.5. Çinko için atık suların SKKY'e göre deşarj standartları.....	10
Çizelge 2.6. Bakır elementinin bazı fiziko-kimyasal özellikleri .....	11
Çizelge 2.7. İçme sularında bakır için sınır değerlerin karşılaştırılması .....	14
Çizelge 2.8. Alıcı su ortamlarında bakır için sınır değerlerin karşılaştırılması .....	14
Çizelge 2.9. Bakır için atık suların SKKY'e göre deşarj standartları.....	15
Çizelge 2.10. Alüminyum elementinin bazı fizikokimyasal özellikleri .....	16
Çizelge 2.11. İçme sularında alüminyum için sınır değerlerin karşılaştırılması .....	20
Çizelge 2.12. Alıcı su ortamlarında alüminyum için sınır değerlerin karşılaştırılması..	21
Çizelge 2.13. Alüminyum için atık suların SKKY'e göre deşarj standartları .....	21
Çizelge 2.14. Metaller için arıtma yöntemleri .....	22
Çizelge 2.15. Atık sulardan kirletici gideriminde kullanılan adsorbanların sınıflandırılması* .....	46
Çizelge 2.16. Bazı teknolojik adsorbanlar ve giderim verileri .....	47
Çizelge 2.17. Sulardan Zn, Cu ve Al gideriminde çalışılan bazı doğal adsorbanlarlar ..	55
Çizelge 3.1. <i>Quercus robur</i> subsp. <i>robur</i> (Saplı meşe) bilimsel sınıflandırması .....	60
Çizelge 4. 1. Alternatif adsorbanlar ve kirletici metaller arasındaki ilişki matrisi .....	68
Çizelge 4. 2. Adsorbanların nem miktarı.....	72
Çizelge 4. 3. Standartlar ile metod performansı test sonuçları .....	73
Çizelge 4. 4. Optimizasyon sonuçları .....	89
Çizelge 4. 5. Farklı adsorbanlar için Zn (II) giderim verilerinin karşılaştırılması .....	91
Çizelge 4. 6. Farklı adsorbanlar için Cu giderim verilerinin karşılaştırılması .....	92
Çizelge 4. 7. Farklı adsorbanlar için Al (III) giderim verilerinin karşılaştırılması .....	92
Çizelge 4. 8. Adsorbanlar için Langmuir modeli verileri .....	94
Çizelge 4. 9. Adsorbanlar için Freundlich modeli verileri .....	95
Çizelge 4. 10. Adsorbanlar için D-R modeli verileri.....	97
Çizelge 4. 11. Adsorbanlar için Temkin modeli verileri .....	99
Çizelge 4. 12. Adsorban-kirletici metal izotermelerinin $R^2$ değerlerine göre seçimi.....	101
Çizelge 4. 13. Adsorban-kirletici metal sistemi için en uygun izotermeler .....	102
Çizelge 4. 14. Adsorbanlar için en uygun denge izoterm modelleri ve model verileri	102
Çizelge 4. 15. Adsorbanlarla Zn (II), Cu ve Al (III) gideriminde kinetik veriler.....	107
Çizelge 4. 16. Düşük başlangıç derişiminde 2. derece kinetik modeller .....	109
Çizelge 4. 17. Adsorbanlarla Zn (II), Cu ve Al (III) giderimi için termodinamik veriler .....	111
Çizelge 4. 18. Adsorbanların termodinamik verilerinin karşılaştırılması .....	113
Çizelge 4. 19. T adsorbanı için farklı bölgelerden EDAX sonuçları.....	114
Çizelge 4. 20. T adsorbanının; Zn (II), Cu ve Al (III) ile adsorpsiyonu sonrası EDAX sonuçları.....	115
Çizelge 4. 21. PT adsorbanı için farklı bölgelerden EDAX sonuçları .....	118
Çizelge 4. 22. PT adsorbanının; Zn (II), Cu ve Al (III) ile adsorpsiyonu sonrası EDAX sonuçları.....	119
Çizelge 4. 23. Pelit başlığının kimyasal kompozisyonu ( $\text{g/kg KM}$ )* .....	122
Çizelge 4. 24. P adsorbanı için farklı bölgelerden EDAX sonuçları.....	123
Çizelge 4. 25. P adsorbanının; Zn (II), Cu ve Al (III) ile adsorpsiyonu sonrası EDAX sonuçları.....	123

## 1. GİRİŞ

Son yıllarda insanlığın geleceğini tehdit eden çevre problemlerinden birisi de su kirliliğidir. Su kirleticisi kaynaklar çok çeşitli olup, doğal ve antropojenik nedenlerle suların kirlenmesinde metaller büyük rol oynar. Metallerle kirlenmiş sular çevreye deşarj edilmeden önce çok değişik arıtım prosesleri ile içerisindeki kirleticiler minimize edilmeye çalışılır. Dursun ve Köysüren (2014), kirliliğin giderileceği alana göre yöntem belirlemek gerektiği gibi metal türü ve özelliğine göre de giderim metodu belirlenmesi gerektiğini belirtmişlerdir. Bu işlemlerde çoğu zaman en yüksek başarı oranı, ileri arıtım tekniklerinin kullanılması ile sağlanmaktadır. Ancak, bu tür tekniklerin kullanımının maliyeti çok yüksek olduğundan, yaygın olarak kullanılamamaktadır. Adsorpsiyon da bir ileri arıtım tekniği olup, diğer tekniklere nazaran çok daha düşük maliyetlerle çeşitli kirleticilerin arıtımının yapılmasına olanak sağlar.

Adsorpsiyon teknolojisinde, spesifik bir kirleticinin arıtılmasında kullanılan doğal veya sentetik materyal adsorban olarak adlandırılır. Doğal adsorbanlar, sentetik adsorbanlara göre çok daha az maliyetli ve yaygındır. Son yıllarda, doğal adsorbanlar ile yapılan çalışmalarda büyük bir artış olmuştur. Doğal materyalin, kimyasal ve termal yöntemlerle modifikasyonu ile adsorpsiyon kapasitesinin artırılmasına yönelik çalışmalarda, yapılan modifikasyon işlemlerinde farklı kimyasalların ve elektrik enerjisinin kullanımı nedeniyle maliyet artmaktadır.

Laboratuvar ortamında yürütülen adsorpsiyon çalışmalarında; başlangıç derişimleri için genellikle yüksek başlangıç derişimleri seçilmekte ve adsorpsiyon kapasitesi, kinetik, termodinamik veriler elde edilmektedir. Buna karşılık, metallerle kirlenmiş sularda farklı kimyasallarla reaksiyonlar, çökelme, adsorpsiyon ve biyosorpsiyon gibi doğal süreçlerden dolayı derişimler düşmektedir. Kirleticilerin sulara deşarjı veya sularda bulunmalarına izin verilen metallerin maksimum derişimleri ile ilgili yasal düzenlemelerde de daha düşük derişim değerleri yer almaktadır. Bu yüzden, sularda özellikle içme suyu için kullanılan durgun ve akan sularda, metal giderimi düşük başlangıç derişimlerinde veya rasyonel bir derişim aralığında incelenmelidir.

Bu çalışmanın amacı, doğal yollarla yerel olarak elde edilen Kazımkarabekir taşı (T), Karaman pekmez toprağı (PT) ve Pelit başlığı (P) kullanılarak elde edilen modifiye edilmemiş doğal adsorbanlarla; düşük başlangıç derişimlerinde Zn (II), Cu ve Al (III) metallerinin sulardan gideriminde; adsorpsiyon kapasitelerinin incelenmesi, adsorpsiyon işlemleri sonucunda kinetik ve termodinamik parametrelerin belirlenmesidir. Ayrıca,



adsorbanların SEM+EDX ve XRD yöntemleri ile kirletici metallere adsorpsiyonları öncesi ve sonrası karakterizasyonları yapılarak, adsorbanların kimyasal kompozisyonu, yüzey yapıları ve morfolojileri (yapısal özellikleri) ile kirletici metallerin adsorpsiyonuna etki eden mekanizmaların belirlenmesidir.

### 1.1. Çalışmanın Önemi

Bu çalışma kapsamında doğal adsorban olarak kullanılan materyaller; düşük maliyetlidir ve modifiye edilmemiştir. Adsorbanların, düşük başlangıç derişimlerinde Zn (II), Cu ve Al (III) kirletici metallere karşı etkinliği incelenmiştir. Literatürde, düşük başlangıç derişimlerinde yürütülen çalışma sayısı son derece sınırlıdır. Özellikle, Al (III) metali için, Zn (II) ve Cu metaline kıyasla çalışma sayısı kısıtlıdır.

Kazımkarabekir taşı (T), bölgede doğal yapı taşı olarak kullanılmaktadır. Bu materyalle ilgili olarak; su kirliliği ile ilgili bir araştırmada adsorban olarak kullanıldığına dair herhangi bir ulusal ve uluslararası literatür kaydına rastlanmamıştır. Ayrıca, kimyasal kompozisyonu ile ilgili bir çalışma da bulunamamıştır. Karaman pekmez toprağı (PT), bölgede pekmez yapımında üzüm şirasının asitliğinin alınmasında ve safsızlıklarının çökeltmesinde kullanılmaktadır. Bu materyalle ilgili olarak; su kirliliği ile ilgili bir araştırmada adsorban olarak kullanıldığına dair herhangi bir ulusal ve uluslararası literatür kaydına rastlanmamıştır. Ayrıca, kimyasal kompozisyonu ile ilgili bir çalışmada bulunamamıştır. Pelit başlığı (P), Saplı Meşe (*Quercus robur* subsp. *robur*) ağacının meyve kısmının (pelit) başlığıdır. Bu materyalle ilgili olarak; su kirliliği ile ilgili bir araştırmada adsorban olarak kullanıldığına dair herhangi bir ulusal ve uluslararası literatür kaydına rastlanmamıştır.

T, PT ve P adsorbanları ile kirletici metallerin Zn (II), Cu ve Al (III) olarak seçiminde karar süreci aşamasında, adsorban- kirletici metal ilişkisi “Kalite Fonksiyon Yayılımı” matrisinden esinlenilerek oluşturulan adsorban- kirletici metal ilişki matrisi ile incelenmiştir. Adsorban, kirletici metal ilişkisinin bu metodla incelendiği benzer bir çalışmanın ulusal ve uluslararası literatür kaydına rastlanmamıştır.

SEM, EDS ve XRD genelde adsorpsiyon ile ilgili çalışmalarda, adsorbanın kimyasal bileşimi ve mineral yapısını göstermek için veya modifiye edildiğinde öncesi ve sonrası durumlarının karşılaştırılması için kullanılmaktadır. Adsorpsiyona etki eden mekanizmaların açıklanması amacıyla yapılan çalışma sayısı ise son derece sınırlıdır.

Bütün bu unsurlar çalışmamızı değerli kılmaktadır.

## 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

### 2.1. Su Kirliliği ve Metallerin Kirletici Etkileri

Tüm canlılar için hayati önem arz eden su; akut ya da devam eden bir süreç sonucu doğal veya antropojenik olaylar sonucu noktasal veya yaygın kaynaklarla fiziksel, kimyasal ve biyolojik etkenlerle kirletilebilir. Su kütlelerindeki mevcut su kalitesinde bozulmalar sonucu su kirliliği oluşur. Verma ve Dwivedi (2013), su kirliliğini sıvı içeren alanlardaki kirlenme olarak tanımlarken; Weiner (2008), bir su örneğinde sudan (H<sub>2</sub>O) farklı, yararlı veya zararlı bir madde bulunması olarak tanımlar ve kirlilikleri üç sınıfa ayırır: 1) estetik açıdan sakıncalı ve zararlı sayılan kirlilikler (kirleticiler), 2) zararlı olarak kabul edilmeyen kirlilikler ve 3) potansiyel sağlık riskleri henüz değerlendirilmemiş kirlilikler. Bir kirleticinin çevresel etkisinin tahmin edilmesinde ise altı özeliğin çok önemli olduğunu belirtir. Bunlar: sudaki çözünürlük, uçuculuk, yoğunluk, kimyasal reaktivite, biyobozunabilirlik ve katılara tutunma gücü.

Hızlı nüfus artışı ve yoğun endüstrileşme su kaynakları üzerindeki kullanım baskısını arttırmış, su kaynakları çeşitli kirleticilerle hızla kirlenmeye başlamıştır. Hidrolojik çevrim ile beraber, yüzey sularından yeraltı sularına kadar kirleticiler ulaşabilmektedir. Arıtılmadan veya yetersiz arıtımla sucul alanlara ulaşan evsel, tarımsal ve endüstriyel atıksular su kirliliğine sebep olmakta, yer altı sularına ulaşma ile beraber içme ve kullanma suyu kaynaklarını kirletmektedirler. Endüstrilerden kaynaklanan atıksular, evsel atıksulara göre kaynak, miktar ve karakter açısından büyük farklılıklar gösterirler. Endüstriyel atıksuların doğaya yaptığı etkiler çok daha önemli düzeyde, doğal dengeyi değiştirici ve bazı durumlarda geri dönülmez nitelikte olmaktadır (Öden, 2015). Bu yüzden, suyun tekrar kullanımı ve alıcı ortamlara deşarj standartlarının sağlanması için etkili arıtım şarttır.

Metal, elementlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre davranışı, periyodik cetveldeki yeri ile karakterize edilen bir grup elemente sınıflandırma amaçlı verilen genel bir addır. Metaller; genel olarak katı halleri, parlak, dövülebilir, çekilebilir olmaları, yüksek ısı ve elektrik iletkenliği ile yüksek yoğunluk, erime ve kaynama noktaları gibi fiziksel özellikler ile kimyasal reaksiyonlara girdiklerinde elektron kaybederek okside olmaları ve nispeten düşük iyonlaşma enerjisine sahip olmaları gibi kimyasal özellikler ile karakterize edilirler.

Duffus (2002), çevresel ve biyolojik çalışmalarda metallerin sınıflandırılması ile

ilgili olarak metal, metaloit, yarı metal, hafif metal, ağır metal, esansiyel metal, faydalı metal, toksik metal, yaygın metal, mevcut metal, eser miktarda metal, mikrobesein gibi birçok terimin kullanıldığını belirlemiştir. Özellikle ağır metal teriminin son yirmi yılda genellikle kirlenme ve potansiyel toksisite veya ekotoksisite ile ilişkilendirilen bir grup metal ve yarı metal için kullanıldığına dikkat çekmiştir. Ağır metallerle ilgili yapılan yasal düzenlemelerin ve sınıflandırma listelerinin farklılıklar içerdiğini, bu nedenle periyodik cetveli esas alan toksisitenin kimyasal temeline dayalı ve toksik etkileri tahmin etmeyi sağlayacak yeni bir sınıflandırmaya ihtiyaç olduğunu vurgulamıştır.

Chapman ve Kimstach'a (1996) göre, GEMS "Global Environment Monitoring System"/WATER'a göre yüksek öncelikli metaller Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb ve Zn'dir (Zeybek, 2006). GEMS/WATER programı 1978 yılında UNEP tarafından başlatılmış, 75 ülkeden nehirler, göller, rezervuarlar, yeraltı suları ve sulak alanlarla ilgili veri girişi yapılmış; toplanan yüzey ve yeraltı suyu kalitesi izleme verileri GemStat bilgi sistemi (<http://statistics.gemstat.org/>) ile paylaşılmaktadır. Ancak, Türkiye için sulara Al, Cu ve Zn miktarlarını içeren veri girişi bulunmamıştır.

Bir su kütesinin sucul yaşamı destekleme kabiliyeti veya diğer kullanımlar için uygunluğu birçok iz elemente bağlıdır. Örneğin Mn, Cu ve Zn gibi metaller eser konsantrasyonlarda mevcut olduğunda, canlı dokuların fizyolojik işlevleri için önemlidir ve birçok biyokimyasal prosesi düzenlerler. Bununla birlikte, aynı metaller doğal sulara arıtma suları, endüstriyel atık sular ve madencilik gibi insani aktivitelerle artan konsantrasyonlarda deşarj edilirse, insanlar ve sucul ekosistem üzerinde ciddi toksikolojik etkilere neden olabilir. Bu durum, metaller için doğal eliminasyon proseslerinin çalışmaması nedeniyle daha da kötüleşebilir (Chapman, 1996).

Weiner'e (2008) göre, metaller sucul ortamda çözünme-çökme, sorpsiyon-desorpsiyon gibi birçok değişim ve dönüşüme uğrarlar. Bu reaksiyonları etkileyen en önemli parametreler sucul ortamın redox potansiyeli ( $O_2$ ,  $NO_3^-$  ve  $SO_4^{2-}$  gibi elektron alıcıların varlığı) ve pH'dır. Metaller çökme ve sorpsiyon prosesleri ile sedimanda birikir, çözünme ve desorpsiyon prosesleri ile su kolonuna geri dönerler. Çözünmüş metaller suyun doğal hareketleri ile başka bölgelere taşınabilir ve biyolojik reaksiyonlara katılabilir. Metaller su ortamında genel olarak, elementel veya bileşik formdaki kolloidler veya partiküller halinde, çözünmüş katyonlar ya da bileşikler (kompleksler) halinde ve toprak ya da sediman yüzeyine adsorbe olmuş durumda bulunurlar (Dereli ve ark., 2017).

Küresel gümüş, alüminyum, krom, bakır, demir, nikel, kurşun ve çinko

döngülerinin stok ve akışları, 21. yüzyılın başında insan faaliyetiyle mobilize edilen toplam metal kütlelerinin% 98'inden fazlasını oluşturmaktadır (Rauch ve Pacyna, 2009). Çizelge 2.1'de Cu, Zn ve Al için küresel ortalama metal konsantrasyonlarının kaynakları verilmiştir.

**Çizelge 2.1.** Küresel ortalama metal konsantrasyonları ( $\mu\text{g/g}$ )\*

Kaynak	Cu	Zn	Al
Çekirdek	125	0	0
Kabuk	30	56	11300
Kıtasal kabuk yığını	27	72	42000
Üst kıta kabuğu	28	67	41000
Okyanus kabuğu	78	78	83000
Kıtasal sediment	40	65	71000
Okyanussal sediment	75	86	32000
Killi ve kumlu balçık	21	63	67000
Toprak	39	48	62000
Kömür	12	29	12000
Ham petrol	0.091	0.32	0.5
Irmaklar (partiküler)	100	250	89000
Irmaklar (çözünmüş)	0.0015	0.0006	0.081
Tatlısu gölleri	0.00058	0.0003	0.0036
Yeraltı suları (çözünmüş)	0.0046	0.0014	0.012
Grönland buzulu	0.00006	0.00022	0.12
Antartika buzulu	0.000008	0.000030	0.026
Okyanus (çözünmüş)	0.00016	0.00035	0.00086
Karasal biyokütle (kuru ağırlık)	4.8	36	166
Tarım ürünleri (kuru ağırlık)	5.1	26	42
Deniz canlıları (kuru ağırlık)	12	39	62
Atmosfer	0.0000008	0.000002	0.0006
Mikrometeorlar	93	52	9300
Ay	6.4	3.1	39000
İnsan yapımı uydular	69000	27000	456000

\*(Rauch ve Pacyna, 2009)'dan adapte edilmiştir.

## 2.2. Sularda Çinko, Bakır ve Alüminyum Kirliliği

Bu bölümde; T, PT ve P doğal adsorbanlarının giderim özelliklerinin araştırılmasında kirletici olarak çalışılan çinko, bakır ve alüminyum metallerinin elementel özellikleri ile ilgili bilgiler verilmiştir. Bu metallerin kaynakları, kullanım alanları ve sucul ortamlara aktarılması ile buldukları su kütleleri için fiziksel, kimyasal ve biyolojik etkileri yanında insan sağlığı açısından etkileri özetlenmiş, dünyada ve Türkiye'de içme suları ve yüzey suları için yapılan yasal düzenlemelerden örnekler verilmiştir.

## 2.2.1. Sularda çinko kirliliği

### 2.2.1.1. Genel bilgiler

Çinko, hafif mavimsi gümüşü beyaz renkli bir metaldir. M.Ö.20'den önce Yunanlılar ve Romalılar tarafından bilinmekte, ancak nadiren kullanılmaktadır. Metal olarak ilk kullanımı Hindistan'da, daha sonra Çin'de olmuştur. 1746 yılında Alman kimyacı Andreas Margraff tarafından çinkonun yeni bir metal olduğu keşfedildi. Çinko (Zinc), Farsçada taş anlamına gelen sing kelimesinden türetilen Almanca bir kelimedir.

Çinko hemen hemen tüm magmatik kayalarda az miktarda bulunur. Temel çinko cevherleri, sfalerit ve wurzit gibi sülfütlüdür. Çinko, bir tek yükseltgenme derecesi olan ve bileşiklerinde +2 değerlik alan bir elementtir. Ayrıca indirgen amfoter özellik gösterir ve bileşiklerde genellikle iyonik bağ yapar. Çinko büyük ölçekte paslanmayı önlemek için demir gibi diğer metallerin galvanizlemesinde, otomobil, elektrik ve hırdavat endüstrilerinde önemli olan kalıp dökümlerinin üretiminde, pirinç, nikel gümüş ve alüminyum lehim gibi alaşımlarda kullanılır. Çinko oksit, boya, kauçuk, kozmetik, ilaç, plastik, mürekkep, sabun, pil, tekstil ve elektrikli ekipman gibi pek çok ürünün üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Çinko sülfid, parlak boyalar, flüoresan ışıklar ve röntgen ekranları yapımında kullanılır.

### 2.2.1.2. Fiziko-kimyasal özellikler

Çinko için fiziko-kimyasal özellikler Çizelge 2.2.'de verilmiştir.

**Çizelge 2.2.** Çinko elementinin bazı fiziko-kimyasal özellikleri

Özellik	Değer
Simgesi	Zn
CAS No	744066
Periyot-Grup-Blok	4.P-2B-d
Atom numarası	30
Atom ağırlığı	65.38 g/mol
Yoğunluk	7.14 g/cm <sup>3</sup>
Ergime noktası	419.53 °C
Isı kapasitesi	25.470 J/(mol*K)
Elektronegatiflik	1.65 Pauling ölçeği
İyonlaşma enerjisi	1. enerji seviyesi 906.4 kJ/mol
Atom yarıçapı	134 pm
Kovalent yarıçapı	122 pm
Van der Waals yarıçapı	139 pm
Mohs sertliği	2.5

### 2.2.1.3. Çinkonun sulara girişi ve çevresel etkileri

Çinko, metal imalat ve kimya endüstrilerindeki atık sular, evsel atık sular ve çinko içeren topraktan suların akması yoluyla su kaynaklarına ulaşabilir. Topraktaki çinko seviyesi, temel olarak metal imalat sanayilerindeki çinko atıkları ve elektrik tesislerinden kömür külü atılmasından dolayı artar. Çamur ve gübreler ayrıca toprakta çinko seviyesinin artmasına katkıda bulunur (ATSDR, 2005). Özellikle, tarımda aşırı gübre kullanımı nedeniyle; yüksek oranda çinko içeren çinko sülfat gibi gübrelerle yeraltı sularına sızma veya toprakların yıkanması, erozyon gibi sebeplerle sediment taşınımı ile yüzeysel su kaynaklarına ulaşabilir.

Pestisitlerde, sulara çinko kirliliğine sebep olmaktadır. Rauch ve Pacyna (2009) tarafından yapılan bir çalışmada; Pestisit Eylem Ağı (PAN) veri tabanının gözden geçirilmesi, tüm fungusitlerde Zn'nin 2000 yılı itibarıyla önemli uygulama hacimlerine sahip olduğunu ortaya koymaktadır. Pestisit tüketimi için 1997 ABD verileri kullanılmış ve içerdiği Zn kütlesini tahmin etmek için pestisit moleküler ağırlıkları kullanılmıştır. Zn, ziram, metiram ve mankozebin bir bileşenidir.

Havada, çinko çoğunlukla ince toz parçacıkları olarak bulunur. Bu toz nihayetinde kara ve su üzerine yerleşir. Yağmur ve kar, çinkonun havadan ayrılmasında yardımcı olur. Göl veya nehirlerdeki çinkonun büyük kısmı dibe çöker. Bununla birlikte, küçük bir miktarı su içinde çözülmüş halde kalabilir ya da süspansiyon halinde kalabilir. Sudaki çözülmüş çinko seviyesi, suyun asitliği arttıkça artabilir. Balıklar yüzdükleri sudan ve yedikleri yiyeceklerden dolayı vücutlarında çinko toplayabilirler. Topraktaki çinkonun çoğu toprağa bağlanır ve suda çözülmez. Bununla birlikte, toprağın türüne bağlı olarak, yer altı sularına ulaşabilir. Yer altı suyunun çinko ile kirlenmesi genellikle tehlikeli atık alanlarından kaynaklanır.

Erkmen (2010), yapılan bazı araştırmalarda çinko ile endüstriyel üretimin yapıldığı çevredeki toprak, bitki, ağaç, meyve ve sulara yüksek oranda çinko tespit edildiğini, çinko endüstrisi atık sularının boşaltımı ile deniz ürünleri ile galvanize kaplardaki içeceklerden insanlara çinko geçebildiğini, su tesisatlarında kullanılan galvanizli borularda zamanla çinko çözünerek içme sularına girebildiğini bildirmiştir.

UNEP kuruluşu UNU-EHS tarafından hazırlanan IWQGES (2016) raporuna göre, metallerin toksisitesinin sularındaki etkileri üzerine, çok sayıda araştırma mevcuttur. Ancak toksisite ile ilgili genel kabule göre su kütlesinin çeşidi ve hidrolojisi, mağruziyet süresi, fiziksel ve kimyasal koşullar, diğer kirleticilerin varlığı ve suda yaşayan canlı

türlerine göre toksisite eşik değeri değişkenlik göstermektedir. Dolayısıyla, genelleştirmeden çinko konsantrasyonlarının yerel olarak izlenmesi gerekmektedir.

Elementel çinko suda çözünmez. Çinkonun çözünürlüğü, söz konusu suyun sıcaklığına ve pH'ına bağlıdır. pH oldukça nötr olduğunda, suda çinko çözünmez. Çözünürlük asitliği arttıkça artar. pH 11'in üzerinde, çözünürlük de artar. Çinko suda  $ZnOH^+$  (aq) veya  $Zn^{2+}$  (aq) olarak çözünür. Çinko toksisitesi, sertlik ve alkalinite arttıkça azalır. Ayrıca, pH değişimlerinden etkilenir. Çinko toksisitesi, pH'ı düşürür. Çinko alımı ve toksisite tuzluluk arttıkça azalır. Çinko, sudaki pH seviyesine bağlı olarak çözülmüş organik maddeler ile kompleksler oluşturarak toksisiteyi düşürebilir. Ancak bu durum, yumuşak sulara göre deniz sularında daha fazla görülür (Anonymous, 1999).

#### **2.2.1.4. İnsan sağlığına etkileri**

Çinko, mikrobesein maddesidir ve bu nedenle insanlar ve tüm bitki formları ile hayvan yaşamları için önemli ve yaşamsal elementlerden biridir. Büyüme ve gelişme, görme, koku ve tat alma, merkezi sinir sistemi, deri bütünlüğü ve fonksiyonu, yumurta olgunlaşması, bağışıklık gücü, yara iyileşmesi, antioksidan etkisi ve karbohidrat, yağ, protein, nükleik asit sentezi ya da degradasyon gibi çeşitli metabolik prosesler için gereklidir (Akdeniz ve ark., 2016).

Çinko toksikozu sık rastlanan bir durum değildir, çünkü homeostatik mekanizma ile çinko alımı canlılarda dengelenir. Ancak, çinkonun yüksek derişimlerine maruziyet durumunda akut zehirlenmeler görülebilir. Gautam ve ark. (2015), çinko ile ilgili sağlık etkilerini fitotoksik etki, anemi, kas koordinasyonunun bozulması ve karın ağrısı olarak bidirmişlerdir.

WHO ve USEPA gibi kurumlar yasal düzenlemelerinde içme sularında çinkoyu insan sağlığı için direkt tehdit olarak kabul etmezler. Daha çok, estetik ve teknik etkileri nedeniyle çinkonun içme sularında tavsiye edilen maksimum seviyenin altında olmasını gerektiğini ifade etmektedirler (Çizelge 2. 1). Çinko için en önemli tehlike; eskimiş ve yıpranmış galvanize borulardan içme suyuna karışması halinde, beraberinde insan sağlığı açısından son derece tehlikeli bir ağır metal olan kadmiyumun da içme suyuna karışması ihtimalidir. Suda oldukça kolay çözünebilen kadmiyumun çözünürlüğü sıcaklıkla orantılı olarak artar, ayrıca halojenlerle de sıcaklık artışına bağlı olarak bileşikler oluşturabilir.

### 2.2.1.5. Çinko için sulara yasal düzenlemeler ve tavsiyeler

WHO (2011)'e göre, çinko yaklaşık 4 mg/L tat eşik konsantrasyonunda suya acımsı buruk bir tat verir, 3-5 mg/L konsantrasyonda ise kaynama esnasında grimsi bir film oluşumuna sebep olabilir. İçme sularında, tüketicilerce istenmeyecek tat ve koku gibi problemlere neden olur. USEPA (2017) ise, çinkoyu ikincil içme suyu standartlarına almıştır. İkincil standartlar, USEPA tarafından içme sularında estetik (istenmeyen tatlar veya kokular), kozmetik (vücuda zarar vermeyen ancak yine de istenmeyen etkiler) ve teknik (su ekipmanına hasar veya diğer kirletici maddeler için arıtma etkinliğinin azaltılması) etkilere neden olan parametreleri içermektedir. Ülkemizde ise, içme suları için Avrupa Birliği (AB) mevzuatına uyumlaştırılarak hazırlanan İTAS-İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik (2005) ile resmi düzenleme yapılmış, ancak çinko yönetmeliğe dahil edilmemiştir. AB mevzuatına uyumlaştırılarak hazırlanan İSEPPYS-İçme Suyu Elde Edilen veya Elde Edilmesi Planlanan Yüzeysel Suların Kalitesine Dair Yönetmelik (2012b) ile arıtma sınıflarına göre kalite kategorilerini belirlenmiş ve çinko için düzenleme yapılmıştır. Çizelge 2.3'de içme sularında çinko için sınır değerlerin karşılaştırılması verilmiştir.

**Çizelge 2.3.** İçme sularında çinko için sınır değerlerin karşılaştırılması

	WHO	USEPA	İTAS	İSEPPYS
Zn	Suda bulunan seviyeleri sağlık sorunu değil (İçme suyunun kabul edilebilirliğini etkileyebilir)	5 mg/L Metalik tat	-	Kılavuz ve Zorunlu değerler: A1: 0,5-3 mg/L A2: 1-5 mg/L A3: 1-5 mg/L A1: basit fiziksel arıtma ve dezenfeksiyon, A2: fiziksel arıtma, kimyasal arıtma ve dezenfeksiyon, A3: fiziksel ve kimyasal arıtma, ileri arıtma ve dezenfeksiyon ile içilebilir sular

**Çizelge 2.4.** Alıcı su ortamlarında çinko için sınır değerlerin karşılaştırılması

	ANZECC&ARMCANZ		CCME		USEPA		YSKY	
	Tatlı su (µg/L)	Deniz (µg/L)	Tatlı su (µg/L)	Deniz (µg/L)	Tatlı su (µg/L)	Tuzlu su (µg/L)	Göllere (µg/L)	Kıyı-Geçiş (µg/L)
Zn	30 mg/L CaCO <sub>3</sub> sertliği: 8	30 mg/L CaCO <sub>3</sub> sertliği: 15	Kısa dönem: 37 Uzun dönem: 7	Kısa dönem ve uzun dönem: Değerlendirilmemiş	Akut: 120 Kronik: 120	Akut: 90 Kronik: 81	Yıllık ort.: 5,9 Maksimum 231	Yıllık ort.: 5,33 Maksimum 76



Alıcı su ortamlarına göre standartlar karşılaştırıldığında, ülkelere göre farklılıklar olduğu görülür. Avustralya&Yeni Zelanda (ANZECC&ARMCANZ, 2000a) ve Kanada (CCME, 2007) alıcı ortamları tatlı su ve deniz, A.B.D ise tatlı su ve tuzlu su (USEPA, 2009) olarak düzenlemiştir. Ülkemizde ise AB standartlarına uyumlaştırılarak hazırlanan YSKY- Yerüstü Su Kalitesi Yönetmeliği (2012a) ile Yerüstü Su Kaynakları İçin Belirli Kirlenmeler ve Çevresel Kalite Standartları ile göller ve kıyı-geçiş suları şeklinde düzenleme yapılmıştır. Her ne kadar farklılıklar olsa da, standartların tamamı çinko için sınır değerlerin tespitinde; sertlik başta olmak üzere, pH, akuatik yaşam unsurları ve diğer su kalite parametreleri ile birlikte göz önünde bulundurulmasını ön koşul olarak kabul eder. Çizelge 2.4’de çinko için alıcı ortam su standartlarının karşılaştırılması verilmiştir.

Atıksular için çinko ile ilgili düzenlemelere SKKY-Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği (2004) eklerindeki sektörler göre deşarj standartlarında yer verilmiştir. Çizelge 2.5’de çinko için atık suların öncelikli sektörlerde SKKY’e göre deşarj standartları verilmiştir.

**Çizelge 2.5.** Çinko için atık suların SKKY’e göre deşarj standartları

	Sektör: Maden Sanayii (Kadmiyum Metali, Demir ve Demir Dışı Metal Cevherleri ve Endüstrisi, Çinko Madenciliği, Kurşun ve Çinkonun Rafinize Edildiği Tesisler, Kalsiyum, Florür, Grafit ve Benzeri Cevherlerin Hazırlanması)		Sektör: Sektör: Kömür Hazırlama, İşleme ve Enerji Üretme Tesisleri (Kapalı Devre Çalışan Endüstriyel Soğutma Suları)		Atık suların Atık su Altyapı Tesislerine Deşarjında Öngörülen Atık su Standartları	
	Kompozit numune 2 saatlik	Kompozit numune 24 saatlik	Kompozit numune 2 saatlik	Kompozit numune 24 saatlik	Kanalizasyon Sistemleri Tam Arıtma İle Sonuçlanan Atık su Altyapı Tesislerinde	Kanalizasyon Sistemleri Derin Deniz Deşarjı İle Sonuçlanan Atık su Altyapı Tesislerinde
Zn (mg/L)	3	-	4	-	10	10

## 2.2.2. Sularda bakır kirliliği

### 2.2.2.1. Genel bilgiler

Bakır, metalik kahverengi veya kırmızımsı-altın renkli görünüme sahip bir metaldir. Kolayca işlenebilmesi ve çekilebilmesi ile medeniyetin oluşumuna katkıda

bulunmuştur ve insanoğlu tarafından yaklaşık onbin yıldır kullanılmaktadır. Bakır (Copper), Kıbrıs'tan gelen metal anlamına gelen Latince bir kelimedenden (Cyprium aes) eski bir İngiliz ismi (coper) ile türetilmiştir.

Doğada içerisinde farklı miktarlarda bakır bulunduran yüzlerce mineral vardır. Bir mineral içeriğinde %6'dan fazla bakır bulunduruyorsa bakırca zengin sayılmaktadır. Başlıca üretim yapılan mineraller; kuprit, kalkosit, kovellit, kalkopirit, bornit, tetrahedrit, tenorit, malahit, azurit ve tennantit'dir (MTA, 2016). Bakır, değişken yükseltgenme derecesi olan ve bileşiklerinde +2 ve +1 değerlik alan bir elementtir. Gümüşten sonra en iyi iletken olan bakır; üstün fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptir ve dünyanın her yerinde mevcuttur. Bu özellikleri nedeniyle çok sayıda kullanım alanı vardır. Saf, alaşım (bronz, pirinç, alüminyum bronzu vb.) ve bakır bileşikleri halinde yoğun olarak kullanılır. Başlıca kullanım alanları elektrik ve elektronik, ulaşım, soğutma, endüstriyel ekipmanlar, kaplama, boya, petrol rafinasyonu, kuyumculuk ve gübre, ilaç, gıda gibi kimya endüstrilerinde yoğun olarak kullanılır. Bakır sülfat; mikrobese ve fungusit olarak tarımda, fungusit, algisit ve antimikrobiyal özellikleri ile yüzme havuzlarında ve sulama kanallarında kullanılır.

#### 2.2.2.2. Fiziko-kimyasal özellikler

Bakır için fiziko-kimyasal özellikler Çizelge 2.6'da verilmiştir.

**Çizelge 2.6.** Bakır elementinin bazı fiziko-kimyasal özellikleri

Özellik	Değer
Simgesi	Cu
CAS No	7440508
Periyot-Grup-Blok	4.P-1B-d
Atom numarası	29
Atom ağırlığı	63.546 g/mol
Yoğunluk	8.96 g/cm <sup>3</sup>
Ergime noktası	1084,62 °C
Isı kapasitesi	24.440 J/(molK)
Elektronegatiflik	1.9 Pauling ölçeği
İyonlaşma enerjisi	1. enerji seviyesi 745.5 kJ/mol
Atom yarıçapı	128 pm
Mohs sertliği	3

#### 2.2.2.3. Bakırın sulara girişi ve çevresel etkileri

Bakır; madencilik tesisleri, bakır işleyen ve bakır kullanan endüstriyel tesislerin

atık sularının deşarjı, atık depolama ve bertaraf alanlarından suların toprağa sızması ile yeraltı ve yüzeysel su kaynaklarına ulaşabilir. Oğuz (2015), bakırın doğal su kaynaklarında metal içeren alanlarla teması söz konusu değilse, daha düşük derişimlerde bulunduğunu, su kaynaklarında kayaların aşınması veya endüstriyel sularla kirlenme halinde görülebileceğini; arıtılmış içme sularında bakırın, bakır ve pirinç borulardan kaynaklanabileceğini bildirmiştir. Dursun ve ark. (2011), bakırın yüzey sularında sıklıkla bulunduğunu, çünkü çevrede her yerde bulunabilen bir metal olduğunu vurgulamışlardır. Ayrıca, tarımsal amaçlı olarak bakır sülfatın gübre ve pestisit olarak kullanımı, doğal yollardan (volkanik faaliyetler, erozyon, toprakların havalanması, bitkilerin çürümesi, deniz spreyleri vb.) su kaynaklarına taşınabilir. Rauch ve Pacyna (2009) tarafından yapılan bir çalışmada; Pestisit Eylem Ağı (PAN) verilerine göre Cu, bakır sülfat ve bakır hidroksit şeklinde pestisit kullanımından kaynaklanmakta ve sularda bakır kirliliğine neden olmaktadır. Atmosferde bulunan bakır ise, partikül jeolojik malzemelerin rüzgar ile dağılımından ve baca emisyonlarının partikül maddelerinden kaynaklanmaktadır. Yerçekimi ile çökme, kuru çökme, yağmur ve kar ile giderilir (WHO, 2004). Çözünmüş bakır iyonları çözültiden killere, minerallere ve organik katılara adsorpsiyon yoluyla veya çöktme ile uzaklaştırılır. Bakır, kil malzemelerine pH'a bağlı bir şekilde kuvvetle adsorplanır ve partikül halindeki organik maddelerin varlığı ile adsorpsiyon artar (Landner ve Lindeström, 1999).

Elementel bakırın sudaki durumu karmaşıktır ve pH, çözünmüş oksijen, oksitleyici ajanlar ile şelatlayıcı bileşikler ya da iyonların varlığından etkilenir. Bakırın yüzey oksidasyonunda, Bakır (I) oksit veya hidroksit üretilir. Bununla birlikte, Bakır (I) amonyum ve Bakır (I) klorür kompleksleri, oluştukları zaman, sulu çözülti içerisinde kararludur (Schock ve ark., 1995). Stum ve Morgan (1996)'a göre, çözünmeyen malahit oluşumu  $[Cu_2(OH)_2CO_3]$ , sulu çözültideki serbest Bakır (II) iyon seviyesinin kontrolünde ana faktördür. Bakır (II) iyonu, pH 6'ya kadar sudaki ana türdür; pH 6-9.3'te sulu  $CuCO_3$  yaygındır ve pH 9.3-10.7'de sulu  $[Cu (CO_3)_2]^{2-}$  iyonu baskındır (WHO, 2004). Dortwegt ve Maughan (2001), ileri foton kaynaklarıyla soğutma sistemlerinin dizaynı ile ilgili yaptıkları bir çalışmada, bakırın sudaki kimyasını ana yüzeyden yaygın olarak salınan bakır oksitlerin yapısı ile incelemişlerdir. Sudaki bakırın ve oksitlerin salım hızının; çözünmüş oksijen, pH ve sıcaklık gibi değişkenlerden etkilendiğini, elementel bakırın sudaki çözünmüş oksijen konsantrasyonuna bağlı olarak kırmızımsı-kahverengi renkte  $Cu_2O$  ve siyah renkte  $CuO$  olarak kalıntı bıraktığını belirlemişlerdir. Doğal sularda bakır, büyük ölçüde hümit,

fulvik ve tanik asitler gibi doğal çözünmüş organik maddeler ile kompleksleşir veya kolloidal, hümik kaplı demir ve / veya manganez oksit parçacıklarına adsorbe edilir. Doğal suların çoğunda, mevcut çözünmüş organik kompleksleşme ligandlarının konsantrasyonu (bakır kompleksleşme kapasitesi), toplam çözünmüş bakırın büyük ölçüde üzerindedir ve bu, inorganik bakır konsantrasyonlarının, toksikolojik endişe konsantrasyonlarının çok altında olmasını sağlar. Tatlı sularda, özellikle düşük kompleksleşme kapasitesine sahip asitli yumuşak sularda, bakır yüksek derecede toksik olabilir. Tatlı sulardaki balıklar, omurgasızlar ve bitkiler bakırın toksik etkilerine duyarlıdır (Anzecc&Armcanz, 2000b).

#### **2.2.2.4. İnsan sağlığına etkileri**

Bakır temel bir besin maddesidir, fotosentez esnasında bazı enzimlerin aktivasyonu için biyolojik sistemler tarafından kullanılır, ancak yüksek dozları mide ve bağırsak rahatsızlığına, karaciğer ve böbrek hasarına, kusma ve güç kaybına neden olabilir (Gautam ve ark., 2015). Bondy ve Campbell (2018), bakırın Alzheimer ve Parkinson gibi nörodejeneratif hastalıklarda da etkili olabileceğine dair bazı bulguların elde edildiğini ve Wilson hastalığı olan kişilerin, bakırdan dolayı yüksek sağlık riskine sahip olduklarını vurgulamışlardır. Bakırın, içme suyunda ömür boyu maruz kalmaya neden olabilecek potansiyele sahip olup olmadığına dair yeterli kanıt yoktur (Weiner, 2008) ve popülasyonlara göre toksisite araştırmaları yapılmalıdır (Fitzgerald, 1998). Bakır, tesisat işlerinde (boru, ekleme, musluk) kullanılan farklı alaşımların bileşeninde (pirinç ve bronz ) bulunmaktadır. Bakır, su dağıtımını sağlayan boruların paslanma durumunun sürekli kontrol edilmesini sağlamaktadır. Paslanma reaksiyonları sırasında, suda  $Cu^{2+}$  iyonları serbest kalmaktadır. Bu iyonların hidroksitleri ve sülfürlerinin oluşumu ile suyun tadı ve görüntüsü değişmekte ve mavimsi renk ve metalik tat ile karakterize edilen durum oluşmaktadır (Anonim, 2008).

#### **2.2.2.5. Bakır için sularda yasal düzenlemeler ve tavsiyeler**

WHO (2011) ve USEPA (2017), içme sularında genellikle su dağıtımında kullanılan bakır borular ve bağlantı parçalarının korozyonu nedeniyle, bakırın içme sularına karıştığını düşünmektedirler. WHO (2011), 1 mg/L üzerindeki bakır derişimlerinde sıhhi seramik malzemeler ile giysilerde bakırdan kaynaklanan lekeler

oluşabileceğini, 5 mg/L üzerindeki derişimlerde ise bakırın suya istenmeyen bir renk ve tat verebileceğini, ancak sağlık temelli kılavuz değer olan 2 mg/L sınır değer tavsiyesinin aşılması gerektiğini ifade eder. Bakır için kılavuz değerlerin kısa süreli maruz kalmaya yönelik olarak belirlendiğini, ancak konsantrasyona bağlı bir olay olan doğrudan mide tahrişine karşı koruma amaçlı olduğunu belirtmekte, ancak bakır konsantrasyonu kılavuz değerlerin üzerine çıktıkça gastrointestinal tahriş yaşayan tüketicilerin sayısında artma riski olacağını ve bu tür tahrişlerin oluşumunun maruz kalan popülasyonlarda değerlendirilebileceğini vurgulamaktadır. USEPA (1998), bakırın ulusal birincil içme suyu standartlarında inorganik kimyasal kirleticiler sınıfında ele almıştır. USEPA (2017) ise, bakırın ikincil içme suyu standartlarına almıştır. İkincil standartlar, içme sularında estetik, kozmetik ve teknik etkilere neden olan parametreleri içermektedir. Ülkemizde ise, içme suları için Avrupa Birliği (AB) mevzuatına uyumlaştırılarak hazırlanan İTAS-İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik (2005) ile resmi düzenleme yapılmıştır. AB mevzuatına uyumlaştırılarak hazırlanan İSEPPS-İçme Suyu Elde Edilen veya Elde Edilmesi Planlanan Yüzeysel Suların Kalitesine Dair Yönetmelik (2012b) ile arıtma sınıflarına göre kalite kategorileri belirlenmiş ve bakır için düzenleme yapılmıştır. Çizelge 2.7’de içme sularında bakır için sınır değerlerin karşılaştırılması verilmiştir.

**Çizelge 2.7.** İçme sularında bakır için sınır değerlerin karşılaştırılması

	WHO	USEPA	İTAS	İSEPPS
Cu	2 mg/L	Birincil Standartlar 1.3 mg/L İkincil Standartlar 1 mg/L Metalik tat Mavi-yeşil lekeler	2 mg/L	Kılavuz ve Zorunlu değerler: A1:0,02-0,05 mg/L, A2:0,05-YOK mg/L, A3:1-YOK mg/L A1: basit fiziksel arıtma ve dezenfeksiyon, A2: fiziksel arıtma, kimyasal arıtma ve dezenfeksiyon, A3: fiziksel ve kimyasal arıtma, ileri arıtma ve dezenfeksiyon ile içilebilir sular

**Çizelge 2.8.** Alıcı su ortamlarında bakır için sınır değerlerin karşılaştırılması

	ANZECC&ARMCANZ		CCME		USEPA		YSKY	
	Tatlı su (µg/L)	Deniz (µg/L)	Tatlı su (µg/L)	Deniz (µg/L)	Tatlı su (µg/L)	Tuzlu su (µg/L)	Göllere (µg/L)	Kıyı-Geçiş (µg/L)
Cu	30 mg/L CaCO <sub>3</sub> sertliği: 1.4	30 mg/L CaCO <sub>3</sub> sertliği: 1.3	0-82 mg/L CaCO <sub>3</sub> sertliği: 2	Veri Yok	Akut: - Kronik: -	Akut: 4.8 Kronik: 3.1	Yıllık ort.: 1,6 Maksimum 3,1	Yıllık ort.: 1,3 Maksimum 5,7

Alıcı su ortamlarına göre standartlar karşılaştırıldığında, ülkelere göre farklılıklar olduğu görülür. Avustralya&Yeni Zelanda (Anzecc&Armcanz, 2000b)ve Kanada (CCME, 2007) alıcı ortamları tatlı su ve deniz, A.B.D ise tatlı su ve tuzlu su (USEPA, 2009) olarak düzenlemiştir. Ülkemizde ise AB standartlarına uyumlaştırılarak hazırlanan YSKY- Yerüstü Su Kalitesi Yönetmeliği (2012a) ile Yerüstü Su Kaynakları İçin Belirli Kirlenmeler ve Çevresel Kalite Standartları ile göller ve kıyı-geçiş suları şeklinde düzenleme yapılmıştır. Her ne kadar farklılıklar olsa da, standartların tamamı bakır için sınır değerlerin tespitinde; sertlik başta olmak üzere, pH, akuatik yaşam unsurları ve diğer su kalite parametreleri ile birlikte göz önünde bulundurulmasını ön koşul olarak kabul eder. Çizelge 2.8’de bakır için alıcı ortam su standartlarının karşılaştırılması verilmiştir. Atık sular için bakır ile ilgili düzenlemelere SKKY-Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği (2004) eklerindeki sektörler göre deşarj standartlarında yer verilmiştir. Çizelge 2.9’da bakır için atık suların öncelikli sektörlerde SKKY’e göre deşarj standartları verilmiştir.

**Çizelge 2.9.** Bakır için atık suların SKKY’e göre deşarj standartları

	Sektör: Maden Sanayii (Kadmiyum Metali, Demir ve Demir Dışı Metal Cevherleri ve Endüstrisi, Çinko Madenciligi, Kurşun ve Çinkonun Rafinize Edildiği Tesisler, Kalsiyum, Florür, Grafit ve Benzeri Cevherlerin Hazırlanması)		Sektör: Metal Sanayii (Alüminyum Hariç Olmak Üzere Demir Dışı Metal Üretimi)		Atık suların Atık su Altyapı Tesislerine Deşarjında Öngörülen Atık su Standartları	
	Kompozit numune 2 saatlik	Kompozit numune 24 saatlik	Kompozit numune 2 saatlik	Kompozit numune 24 saatlik	Kanalizasyon Sistemleri Tam Arıtma İle Sonuçlanan Atık su Altyapı Tesislerinde	Kanalizasyon Sistemleri Derin Deniz Deşarjı İle Sonuçlanan Atık su Altyapı Tesislerinde
Cu (mg/L)	5	3	2	-	2	2

### 2.2.3. Sularda alüminyum kirliliği

#### 2.2.3.1. Genel bilgiler

Alüminyum, yumuşak ve hafif bir metal olup mat gümüşümsü renktedir. Bu renk, havaya maruz kaldığında üzerinde oluşan ince oksit tabakasından ileri gelir. Eski Yunanlar ve Romalılar, alüminyumun tuzlarını, boyaların renklerini sabitleştirmede ve kan durdurucu olarak kullanmışlardır. Danimarkalı bir fizikçi ve kimyacı olan Hans

Christian Ørsted tarafından bir element olduğu keşfedilmiştir (<https://tr.wikipedia.org/wiki/Alüminyum>). Alüminyum, isminin kökeni Latince bir kelime olan “alum” olup, Latince acı tuz anlamına gelen “alumen” den türetilmiştir. Alüminyum, dünyanın en bol bulunan metalidir ve yer kabuğunun % 8'ini oluşturan üçüncü en yaygın elementtir. Çevrede doğal olarak bulunan silikatlar, oksitler ve hidroksitler, sodyum ve florür gibi diğer elementlerle birlikte ve organik madde içeren kompleksler halinde oluşur (WHO, 2010). Alüminyum, bir tek yükseltgenme derecesi olan ve bileşiklerinde +3 değerlik alan bir elementtir. Alüminyumun çok yönlülüğü onu çelikten sonra en çok kullanılan metal yapar. Alüminyum, mineral boksitten elde edilir. Boksit Bayer Prosesi ile alüminyum okside (alümina) dönüştürülür. Alümina daha sonra elektrolitik hücreler ve Hall-Heroult Prosesi kullanılarak alüminyum metale dönüştürülür. Dayanıklılık, hafiflik, korozyon direnci, iletkenlik, geri dönüştürülebilirlik, şekillendirilebilirlik ile kokusuz ve zehirsiz olması gibi avantajlı özelliklerinin çeşitli kombinasyonlarının kullanılmasıyla, gittikçe artan sayıda uygulamada alüminyum kullanılmaktadır. Başlıca endüstriyel kullanım alanları; taşımacılık endüstrisinde otomobil ve uçak üretimi, inşaat endüstrisinde yapı malzemeleri üretimi, elektrikli ev aletleri ve güç sistemleri, elektronik ürünler, gıda endüstrisinde yiyecek ve içeceklerin paketlenmesi ve kutulanması, su arıtımında Alüminyum sülfat kullanımı ve tıpta aşı üretimine kadar çeşitlilik göstermektedir.

### 2.2.3.2. Fiziko-kimyasal özellikler

Alüminyum için fiziko-kimyasal özellikler Çizelge 2.10'da verilmiştir.

**Çizelge 2.10.** Alüminyum elementinin bazı fizikokimyasal özellikleri

Özellik	Değer
Simgesi (Symbol)	Al
CAS No	7429905
Periyot-Grup-Blok	3.P-3A-p
Atom numarası (Atomic number)	13
Atom ağırlığı (Atomic weight)	26.98 g/mol
Yoğunluk (Density)	2.7 g/cm <sup>3</sup>
Ergime noktası (Melting point)	660.32 °C
Isı kapasitesi (Molar heat capacity)	24.2 J/(mol*K)
Elektronegatiflik (Electronegativity)	1.61 Pauling ölçeği
İyonlaşma enerjisi (Ionization energies)	1. enerji seviyesi 577.5 kJ/mol
Atom yarıçapı (Atomic radius)	143 pm
Kovalent yarıçapı (Covalent radius)	121 pm
Van der Waals yarıçapı (Van der Waals radius)	184 pm
Mohs sertliği (Mohs hardness)	2.75

### 2.2.3.3. Alüminyumun sulara girişi ve çevresel etkileri

Alüminyum çok reaktif bir elementtir ve hiçbir zaman doğada serbest metal olarak bulunmaz. Diğer elementlerle, en yaygın olarak oksijen, silisyum ve flor ile birlikte bulunur. Alüminyum, doğal süreçlerle çevreye salınır. Kimyasal özellikler, hidrolojik akış yolları, toprak-su etkileşimleri ve jeolojik yapı gibi faktörler alüminyum hareketliliğini ve daha sonra çevre içinde taşınmasını etkiler. Bu kimyasal bileşikler genellikle toprakta, minerallerde (örneğin safir, yakut, turkuaz), kayalarda (özellikle magmatik kayalar) ve killerde bulunur. Sudaki yüksek seviyeleri, alüminyum cevherlerinin madenciliği ve işlenmesi veya alüminyum metal, alaşımları ve bileşiklerinin üretilmesinden kaynaklanan atık suların yüzey ve yer altı sularına karışmasından kaynaklanır. Kömürle çalışan elektrik santrallerinden ve yakma tesislerinden az miktarda alüminyum salınmakta olup, partiküller çökeltme veya yağmurlarla yıkanma sonucu yüzey ve yer altı sularına karışabilir. Asit maden drenajı veya asit yağmuru nedeniyle oluşan asit ortamları, çevredeki suların çözünmüş alüminyum içeriğinde bir artışa neden olabilir (ATSDR, 2008).

Volkanik faaliyetler, toprak erozyonu, tarımsal aktiviteler ve pestisitlerle de alüminyum çevreye yayılabilir. Rauch ve Pacyna (2009), tarafından yapılan bir çalışmada; Pestisit Eylem Ağı (PAN) verilerine göre Al, pestisit olarak kullanılan fosetil alüminyumdan kaynaklanmakta ve sulara alüminyum kirliliğine neden olmaktadır.

Alüminyum, suda çeşitli şekillerde ortaya çıkabilir. Hepsisi sulandırılmış pozitif iyonlara veya hidroksile alüminatlara dayanan monomerik ve polimerik hidroksi türleri, koloidal polimerik çözeltiler ve jeller ve çökeltiler oluşturabilir. Ek olarak, çoğu çözünmeyen çeşitli organik bileşiklerle (örneğin hümik veya fulvik asitler) ve inorganik ligandlarla (örneğin florür, klorür ve sülfat) kompleksler oluşturabilir. Alüminyumun sudaki kimyası karmaşıktır ve sulu çözeltilerde hangi alüminyum türünün bulunduğunu pH da dahil olmak üzere birçok kimyasal parametre belirler. Saf suda alüminyum, pH 5.5-6.0 aralığında minimum bir çözünürlüğe sahiptir; toplam çözünmüş alüminyum konsantrasyonları daha yüksek ve daha düşük pH değerlerinde artmaktadır. Alüminyumun doğal sulardaki konsantrasyonu, çeşitli fizikokimyasal ve mineralojik faktörlere bağlı olarak önemli ölçüde değişebilir. Neredeyse nötr pH değerine sahip sulardaki çözünmüş alüminyum konsantrasyonları genellikle 0,001 ila 0,05 mg/L arasındadır, ancak daha asitli sulara veya organik madde bakımından zengin sulara 0,5 ila 1 mg/L'ye yükselir (WHO, 2010).



Alüminyumun, sucul ortamlarda inorganik olarak monomerik türleri olan  $Al^{3+}$ ,  $AlOH^{2+}$ ,  $Al(OH)_2^+$ ,  $Al(OH)_3$ ,  $Al(OH)_4^-$  ile gipsit oluşumuna ve çökelmeye yol açan amorf türü olan  $Al(OH)_3$  ve polinükleer türü olan tridekamerik  $Al_{13}$  mevcuttur. Çözünmüş organik madde miktarı Al çözünürlüğünü artırır, fakat toksisitesini ise azaltır. Algere karşı alüminyum toksisitesi su pH'ından ve Ca, çözünmüş organik madde, florür ve fosfor konsantrasyonlarından etkilenir. Genellikle Al, hafif asidik koşullar altında (pH ~ 6.0) algler için en toksiktir, sucul bitkilerde ve balıklarda ise asitlik artışında toksik etkiler görülebilir (Gensemer ve Playle, 1999).

Ham sularda doğal olarak oluşan Al'a ek olarak, Al-bazlı pıhtılaştırıcıların kullanımı, özellikle  $Al_2(SO_4)_3$  (alum), arıtılmış su Al konsantrasyonlarında bir artışa yol açmaktadır (Srinivasan ve ark., 1999; Othman ve ark., 2010). İçme suyundaki artık konsantrasyonların yüksek olduğu yerlerde, dağıtım sistemine alüminyum biriktirilebilir ve akış hızındaki değişimle tortuların bozulması, musluktaki alüminyum seviyelerini artırabilir. Bu durum, istenmeyen renk ve bulanıklıklara yol açabilir. Bu gibi problemlerin ortaya çıkabileceği alüminyum konsantrasyonları, bir dizi su kalitesi parametresine ve su arıtma tesisinde pıhtılaşma pH'ı ve pıhtılaşma dozu gibi operasyonel faktörlere büyük ölçüde bağlıdır (WHO, 2010) Arıtımda kullanılan alüminyum tuzları suda belli pH'da bulunur. Bu pH değeri sağlanamaz ise suda çözünmektedirler (Anonim, 2008).

#### 2.2.3.4. İnsan sağlığına etkileri

Alüminyum, canlılar için besin değildir. ATSDR'ye (2008) göre, insanlar taze meyveler, sebzeler ve et ürünleri ile alüminyum bileşiklerinin eklendiği gıdalar, hava, içme suyu, toprak ve alüminyum içeren tüketici ürünleri ile alüminyum almaktadır.

Silisyum, sitrat, demir, kalsiyum, florür vb. gibi birçok faktör, alüminyumun insan vücudundaki emilimini etkileyebilir. İnsan, solunum ve sindirim sistemi ve cilt yoluyla alüminyum alır. Alüminyum sağlığını etkileyebilir, özellikle merkezi sinir sistemini bozar. Al'ye maruz kalan insanlarda en önemli hasar olan bilişsel bozulma, Alzheimer hastalığı ve diğer nörodejeneratif hastalıkların, alüminyum maruziyeti ile ilgilidir (Niu, 2018). Alüminyumun sağlık etkilerine ilişkin bilgiler kısıtlıdır. Alüminyumun başta sinir sistemi olmak üzere vücutta farklı sistemlerde etki gösterebildiği ortaya konulmuştur. Uzun süreli maruz kalma ile ilgili özellikle alüminyum-Alzheimer hastalığı ilişkisi endişe doğurmaktadır. Alzheimer hastalığı

gelişiminde içme suyundaki alüminyum yüksekliğinin nedensel bir faktör olduğu kesin olarak ortaya konmamakla birlikte içme suyundaki alüminyumun kontrol altında tutulması WHO tarafından önerilmektedir. İçme suyundaki alüminyumun, nörolojik etkilere, Alzheimer hastalığına ilişkin etkilere ve diyaliz hastalarında sinir sistemi ve kemik sorunlarına neden olabildiğine ilişkin çalışmalar bulunmaktadır (Yavuz ve ark., 2013).

Alüminyuma yüksek dozda maruziyet ve akut etkilerinin gözlemlenmesi ile ilgili karşılaşılan en önemli vaka; 1988'de İngiltere'de meydana gelen ve Camelford kazası olarak adlandırılan vakadır. Bir içme suyu arıtım tesisinde, 20 ton alüminyum sülfat yanlışlıkla su dağıtım tankına boşaltılmış ve içme suyundaki alüminyum miktarı normalin 400 katına ulaşarak, yaklaşık 20 bin kişiyi etkilemiştir. Bu kaza sonrası ortaya çıkan semptomlar, bulantı, kusma, ishal, ağız ve deride ülserler, deri döküntüleri, kas ve eklem ağrıları, hafıza kaybı, hipersensitivite ve gastrointestinal sistem bozuklukları olarak gözlemlenmiş ve akut etkileri 5 gün sürmüştür (Altmann ve ark., 1999; Yavuz ve ark., 2013).

#### **2.2.3.5. Alüminyum için sulara yasal düzenlemeler ve tavsiyeler**

WHO (2011), içme suyu arıtımında pıhtılaştırıcı olarak kullanılan alüminyum tuzlarının yanı sıra doğal olarak oluşan alüminyumu, içme suyunda birincil alüminyum kaynakları olduğunu belirtir ve alüminyumun 0.1-0.2 mg/L'nin üzerindeki konsantrasyonlarda bulunmasının, alüminyum hidroksit flokunun çökeltilmesi ve suyun demir tarafından renk bozulmasının şiddetlendirilmesinin bir sonucu olarak sıklıkla tüketici şikayetlerine yol açtığını, bu nedenle, dağıtım sistemine giren kalıntı alüminyumları en aza indirmek için arıtma işlemlerini optimize etmenin önemini vurgular. Mevcut kanıtlar, içme suyunda alüminyum için sağlık temelli bir kılavuz değerinin türetilmesini desteklemese de, sağlık temelli kılavuz değeri 0.9 mg/L olarak alınmasını, alüminyum bazlı pıhtılaştırıcılar kullanılan büyük su arıtım tesislerinde 0,1 mg/L veya daha az ve küçük su arıtım tesislerinde 0,2 mg/L veya daha az alüminyum konsantrasyonlarını tavsiye eder.

USEPA (2017), alüminyumu ikincil içme suyu standartlarına almıştır. İkincil standartlar, içme sularında estetik, kozmetik ve teknik etkilere neden olan parametreleri içermektedir. Alüminyum, sudaki renklenme nedeniyle estetik etkileri ve su borularında mineral birikmesiyle kabuk oluşumu ile su dağıtım sistemlerinde tortu oluşumuna

katkısı nedeniyle teknik etkileri bakımından ikincil içme suyu standartlarına göre değerlendirilmektedir. Ülkemizde ise, içme suları için Avrupa Birliği (AB) mevzuatına uyumlaştırılarak hazırlanan İTAS-İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik (2005) ile resmi düzenleme yapılmıştır. AB mevzuatına uyumlaştırılarak hazırlanan İSEPYS-İçme Suyu Elde Edilen veya Elde Edilmesi Planlanan Yüzeysel Suların Kalitesine Dair Yönetmelik (2012b) ile arıtma sınıflarına göre kalite kategorilerini belirlenmiş ve alüminyum için düzenleme yapılmıştır. Çizelge 2.11’de içme sularında alüminyum için sınır değerlerin karşılaştırılması verilmiştir.

**Çizelge 2.11.** İçme sularında alüminyum için sınır değerlerin karşılaştırılması

	WHO	USEPA	İTAS	İSEPYS
Al	Sağlık temelli kılavuz değer 0.9 mg/L  İçme suyu arıtım tesislerinde Büyük tesisler 0.1 mg/L ve altı Küçük tesisler 0.2 mg/L ve altı	İkincil Standartlar 0.05mg/L'den 0.2 mg/L'ye kadar  Renkli su	200 µg/L	Kılavuz ve Zorunlu değerler: A1:0,3-YOK mg/L A2:0,3-YOK mg/L A3:1-YOK mg/L  A1: basit fiziksel arıtma ve dezenfeksiyon, A2: fiziksel arıtma, kimyasal arıtma ve dezenfeksiyon, A3: fiziksel ve kimyasal arıtma, ileri arıtma ve dezenfeksiyon ile içilebilir sular

Alıcı su ortamlarına göre standartlar karşılaştırıldığında, ülkelere göre farklılıklar olduğu görülür. Avustralya & Yeni Zelanda (Anzecc&Armcanz, 2000c) ve Kanada (CCME, 2007) alıcı ortamları tatlı su ve deniz, A.B.D ise tatlı su ve tuzlu su (USEPA, 2009) olarak düzenlemiştir. Ülkemizde ise AB standartlarına uyumlaştırılarak hazırlanan YSKY- Yerüstü Su Kalitesi Yönetmeliği (2012a) ile Yerüstü Su Kaynakları İçin Belirli Kirleticiler ve Çevresel Kalite Standartları ile göller ve kıyı-geçiş suları şeklinde düzenleme yapılmıştır. Her ne kadar farklılıklar olsa da, standartların tamamı alüminyum için sınır değerlerin tespitinde; sertlik başta olmak üzere, pH, akuatik yaşam unsurları ve diğer su kalite parametreleri ile birlikte göz önünde bulundurulmasını ön koşul olarak kabul eder. Çizelge 2.12’de alüminyum için alıcı ortam su standartlarının karşılaştırılması verilmiştir.

Atık sular için alüminyum ile ilgili düzenlemelere SKKY-Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği (2004) eklerindeki sektörler göre deşarj standartlarında yer verilmiştir. Çizelge 2.13’de alüminyum için atık suların öncelikli sektörlerde SKKY’e göre deşarj

standartları verilmiştir.

**Çizelge 2.12.** Alıcı su ortamlarında alüminyum için sınır değerlerin karşılaştırılması

	ANZECC&ARMCANZ		CCME		USEPA		YSKY	
	Tatlı su (µg/L)	Deniz (µg/L)	Tatlı su (µg/L)	Deniz (µg/L)	Tatlı su (µg/L)	Tuzlu su (µg/L)	Göller (µg/L)	Kıyı-Geçiş (µg/L)
Alüminyum Al	Tetikleyici değerler:  pH>6.5 orta güven seviyesi 55  pH<6.5 düşük güven seviyesi 0.8	Tetikleyici değerler:  Düşük güven seviyesi  0.5	pH<6.5 5  pH ≥ 6.5 100	Veri Yok	pH 5-10.5 için, pH sertlik ve çözülmüş oksijen değerleri ile yerel hesaplanır		Yıllık ort.: 2,2  Maksimum 2,2	Yıllık ort.: 27  Maksimum 22
					Akut: -	Akut: -		
					Kronik: -	Kronik: -		

**Çizelge 2.13.** Alüminyum için atık suların SKKY'e göre deşarj standartları

	Sektör: Metal Sanayi (Demir ve Demir Dışı Dökümhane ve Metal Şekillendirme, Genelde Metal Hazırlama ve İşleme,		Sektör: Metal Sanayii (Elektrolitik Kaplama, Elektroliz Usulüyle Kaplama, Alüminyum Oksit ve Alüminyum İzabesi) Sektör: Taşıt Fabrikaları (Otomobil, kamyon, bisiklet vb. Taşıt Aracı Üreten Fabrikalar)		Atık suların Atık su Altyapı Tesislerine Deşarjında Öngörülen Atık su Standartları	
	Kompozit numune 2 saatlik	Kompozit numune 24 saatlik	Kompozit numune 2 saatlik	Kompozit numune 24 saatlik	Kanalizasyon Sistemleri Tam Arıtma İle Sonuçlanan Atık su Altyapı Tesislerinde	Kanalizasyon Sistemleri Derin Deniz Deşarjı İle Sonuçlanan Atık su Altyapı Tesislerinde
Alüminyum Al (mg/L)	3	2	3	-	-	-

### 2.3. Sularda Metaller İçin Konvansiyonel ve İleri Arıtım Teknikleri

Araştırma kapsamındaki çinko, bakır ve alüminyum metalleri için içme ve kullanma suları ile atık sularda uygulanan konvansiyonel ve ileri arıtım teknikleri ile ilgili bilgiler verilmiştir.

Konvansiyonel su ve atık su arıtma tekniklerinin kullanımı; daha fazla kirleticinin belirlenmesi, nüfusun ve endüstriyel faaliyetlerin hızlı gelişmesi ve su kaynaklarının kullanılabilirliğinin azalması ile giderek daha çok zor zorlanmaktadır.

Çünkü halk sağlığı ve çevrenin korunmasına katkısı yetersizdir (Zhou ve Smith, 2002). İleri atık su arıtma teknolojisi klasikleşmiş ikincil arıtma yöntemlerinin yetersiz kaldığı durumlarda gerekli olur, ileri arıtma alıcı ortamın kirlenmesini önlemeye yönelik alıcı ortam ya da deşarj standartlarının sağlanamaması durumunda standartları sağlama amacıyla ya da atık suyun yeniden kullanılabilmesi amacıyla uygulanabilmektedir. İleri arıtma ikincil arıtmadan sonra ya da ikincil arıtma yerine kullanılabilir (Türkman, 2007). İleri arıtım teknolojileri atık sulara uygulanabildiği gibi, aynı zamanda içme suyu elde edilen yer altı ve yüzeysel su kaynaklarına da uygulanırlar. Çeşitli sularda çinko, bakır ve alüminyum için uygulanan arıtım metodları Çizelge 2.14’de verilmiştir.

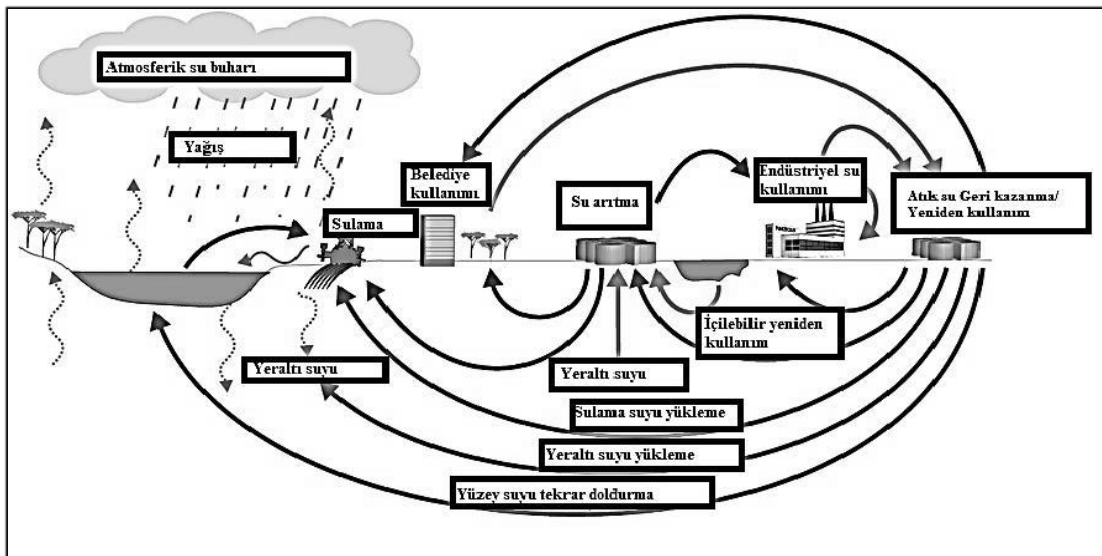
**Çizelge 2.14.** Metaller için arıtma yöntemleri

Kirletici metal	Ortam	Arıtma yöntemi	Referans
Zn	İçme suları	Kireçle yumuşatma, Alum koagülasyonu İyon değişimi (IE), Ters osmoz (RO) ve Elektrodializ (ED)	(Oğuz, 2015)
	Atık sular	Kimyasal çöktürme (CP), Adsorpsiyon, Kimyasal oksidasyon (CO) /indirgenme (CR), ED, RO, Ultrafiltrasyon (UF)	(Zwain ve ark., 2014)
Cu	İçme suları	Koagülasyon, IE, Kireçle yumuşatma, RO	(Oğuz, 2015)
	Endüstriyel atık sular	Adsorpsiyon, Sementasyon, Mebran Filtrasyon (UF, NF, RO), Elektrokimyasal metodlar (EC, ED) Fotokataliz	(Al-Saydeh ve ark., 2017)
Al	İçme suları	Koagülasyon + flokülasyon + filtrasyon	(Oğuz, 2015)
	Su ve atık sular	CP, IE, Adsorpsiyon, Membran teknolojileri	(Aly ve ark., 2014)

Kumari ve Sobha (2015), ağır metallerin; çökeltme, iyon değişimi, membran filtrasyonu, elektrokimyasal işlemler, kimyasal çökeltme, ters osmoz ve çözücü ekstraksiyonu gibi atık suların uzaklaştırılması için birçok geleneksel yöntem geliştirildiğini, ancak bu yöntemleri uygulamanın metal konsantrasyonları düşük olduğunda (100 ppm'in altında) ve çok miktarda atık oluşması durumunda uygulamanın pahalı veya verimsiz olacağını ifade etmişlerdir. Bu nedenle çevre dostu, verimli ve düşük maliyetli süreçlerin geliştirilmesi gerektiğini ve bu açıdan adsorpsiyonun, metallerin düşük konsantrasyonlarda adsorbe edilmesi, adsorbanın geri dönüşümü ve çamurun en aza indirilmesi için yüksek verimlilik ve seçicilik avantajları ile çok yönlü yeni nesil bir teknoloji olduğunu belirtmişlerdir.

Arıtım yöntemleri ile ilgili çalışmalar, laboratuvar ve saha çalışmaları olarak iki ayrı alanda devam etmektedir. Laboratuvar çalışmaları ile ekonomik, düşük enerjiye ihtiyaç duyan ve daha az atık üreten, verimliliği yüksek ve kolay uygulanabilir yeni arıtım teknolojileri geliştirilmeye çalışılmaktadır. Saha uygulamalarında ise çeşitli inovasyonlar ile çalışan sistemlerde mevcut sorunların minimize edilmesine yönelik çalışmalar yapılmaktadır.

Atık suların arıtılmasında amaç, tüm kullanımlar için yasal deşarj limitlerinin sağlanmasına yönelik limitleri sağlamaktır. Ancak, son yıllarda atık suların geri kazanılarak, islahı ve yeniden kullanımı; su kaynaklarının kıt bir kaynak olması sebebiyle önem kazanmıştır.



**Şekil 2.1.** Hidrolojik döngü boyuncu su arıtımında mühendislik işleminin, islahın ve yeniden kullanım olanaklarının rolü

Atık su ıslahı, yeniden kullanılabilir hale getirmek için atık suyun arıtılması veya işlenmesidir ve suyun yeniden kullanımı, tarımsal sulama ve endüstriyel soğutma gibi faydalı amaçlar için arıtılmış atık suyun kullanılmasıdır. Geri kazanılmış su, amaçlanan suyun yeniden kullanımı için uygun bir arıtılmış atık sudur. Suyun yeniden kullanımı yedi kategori altında toplanır. Bunlar: Tarımsal sulama, peyzaj sulamaları, yeraltı suyu yükleme, endüstriyel yeniden kullanım, çevresel ve eğlence amaçlı kullanımlar, içilemez su kentsel kullanım alanları ve dolaylı veya doğrudan içilebilir suyun yeniden kullanımı. (Asano, 2002). Hidrolojik döngü boyunca su arıtımında mühendislik işleminin, ıslahın ve yeniden kullanım olanaklarının rolü Şekil 2.1’de gösterilmiştir.

### 2.3.1. Konvansiyonel arıtım yöntemleri

Bu yöntemler, tek başlarına kullanılamaz. Birkaç yöntemin kombinasyonu ile suların arıtımında kullanılırlar. En bilinen ve yıllardır sahada en fazla uygulanan yöntemler şunlardır:

**Kimyasal Çöktürme:** Kimyasalların ilavesiyle indüklenen çökeltme; çökeltici olarak kireç ve soda külü ilavesiyle suyun yumuşatılması işlemidir (Cheremisinoff, 2002).

**Koagülasyon:** Koagülasyon, çözülmüş ve süspansiyon katıların fiziksel durumunu değiştirmek için kimyasalların eklenmesi işlemi olup, çökeltme ve filtreleme yoluyla uzaklaştırılmasını kolaylaştırır. En yaygın primer pıhtılaştırıcılar alüminyum demir sülfat ve demir klorürdür. Koagülasyonu arttırmak için aktif silika polielektrolitler, dimetil-dialil amonyum klorür, poliaminler ve nişasta da kullanılır (Cheremisinoff, 2002). Bojic ve ark. (2009), mikro alaşımlı alüminyum kompozit koagülan kullanarak yaptıkları spontan redüksiyon-koagülasyon deneyi çalışmasında, karışık atık sularda bakırın varlığı, çinkonun giderilme etkinliğinin artmasına neden olurken, çinkonun varlığının bakırın giderilme etkinliğini arttırmadığını, bakırın esas olarak indirgenme ile giderildiğini, çinkonun ise hidroksit olarak çökeltilerek giderildiğini tespit ettiler.

**Flokülasyon:** Koagülasyondan sonraki aşama olup, su içerisinde stabiliteyi bozulmuş olan taneciklerin bir araya gelerek flok adı verilen daha büyük yapılara

dönüştürülmesi için birbirleriyle temas ettirilmesi işlemidir ve suyun yavaş karıştırılması ile gerçekleştirilir.

**Alum koagülasyonu:** Koagülasyon için alum kullanılması olup, genellikle içme suyu arıtma tesislerinde, sudaki kalıntı alüminyumun giderimi için kullanılan bir yöntemdir. Ayrıca, ağır metallerin sulardan giderimi için kullanılan bir arıtım tekniğidir.

**Sementasyon:** Sementasyon, katı metalik bir arayüzde iyonların sıfıra düşürüldüğü heterojen bir işlem olan bir çökeltme türüdür. İşlem, genellikle liç çözeltilerini arıtmak için kullanılır. Bakırın sementasyonu yaygın bir örnektir ([https://en.wikipedia.org/wiki/Cementation\\_\(metallurgy\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Cementation_(metallurgy))) Ziyaret Tarihi: 1 Nisan 2019).

**Filtrasyon:** Filtrasyon, hacim bağlamında askıda partikül maddeleri sudan ayıran temel bir ünite işlemidir. Bu işlemin endüstriyel uygulamaları önemli ölçüde değişmekle birlikte, tüm filtrasyon ekipmanları, çözeltiyi veya süspansiyonu, gözenekli bir zar veya ortam içinden geçirerek çalışır; katı partiküller, ortamın yüzeyinde veya ortamın gözenekleri içinde tutulurken, filtreden geçen akışkan filtrat olarak isimlendirilir (Cheremisinoff, 2002). Oğuz (2015), koagülasyon / filtrasyon prosesi ile bakır gideriminde % 60-95 giderim verimi olduğunu bildirmiştir.

### 2.3.2. İleri arıtım yöntemleri

#### 2.3.2.1 İyon değişimi

İyon değişimi, bir katı yüzeyindeki yüklü fonksiyonel grupların elektrostatik kuvvetleri tarafından tutulan iyonların, katıların daldırıldığı bir çözelti içinde eşdeğer yük iyonları ile değiştirildiği bir işlemdir. "Katılar", metalik iyonlar için bir çekiciliğe sahip olan, genellikle boncuklar şeklindeki spesifik reçinelerdir. İyon değişim reçineleri, ya spesifik metal kirleticiler yada spesifik olmayan çok çeşitli metaller için çok seçicidir. Proseste kullanılan reçineler kuvvetli/zayıf asidik katyon reçineler, kuvvetli/zayıf bazik anyon reçineler ve inert reçinelerdir. İyon değişimi için kullanılan en yaygın prosesler yumuşatma ve deiyonizasyon prosesleridir (Cheremisinoff, 2002).



**Yumuşatma:** Aslında, bir ön arıtım prosesi olup RO prosesine girmeden önce su sertliğini gidermek için kullanılır. Yanmış kireç olarak ta bilinen kalsiyum oksit (CaO), suyla karıştırıldığında kalsiyum hidroksit (Ca(OH)<sub>2</sub>) oluşturur. Kalsiyum hidroksit, alüminyum sülfat ile birlikte bir pıhtılaşma yardımcısı olarak suyu arıtmak için kullanılır (Cheremisinoff, 2002). Srinivasan ve ark. (1999), alüminyum gideriminde kireçle yumuşatmanın ortalama bir etkisi (%40- %70) olduğunu, Oğuz (2015), ise içme suyunda kireçle yumuşatma ile çinko gideriminde pH 9,5-10 değerlerinde % 60 giderim, bakır gideriminde ise %90-96 giderim verimi olduğunu bildirmiştir.

**Deiyonizasyon (saflaştırma):** Suda bulunan iyonların sudan uzaklaştırılarak suyu saflaştırmak için yapılan iyon değiştirme işlemidir. Deiyonizasyon reçineleri katyonları (Na<sup>+</sup>, Ca<sup>++</sup>, Al<sup>+++</sup> vb.) hidrojen iyonlarıyla, anyonları (Cl<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup> vb.) hidroksil iyonlarıyla değiştirir.

### 2.3.2.2. Elektrokimyasal yöntemler

Elektrokimyasal arıtım proseslerinin genel mekanizmasında koagülasyon, adsorbsiyon, absorpsiyon, çöktürme ve flotasyon prosesleri bulunur. Elektrokimyasal arıtım başlıca 3 yöntemden oluşmaktadır. Bu sistemler tek tek çalışabildiği gibi bazı sistemlerde birkaç elektrokimyasal proses aynı anda, kombine şekilde kullanılabilir (İlhan ve ark., 2007).

**Elektrokoagülasyon (EC):** Elektrokoagülasyon (EC), kimyasal madde kullanılmadan atık sulardaki çözülmüş ve askıda katı maddeleri gidermede kullanılan bir arıtma yöntemidir. EC prosesi, atık sudan kontrollü olarak elektrik enerjisi geçirilerek partiküllerin destabilize edilmesi, böylece stabil çökelti oluşturarak atık sudan ayrılması prensibine dayanır (Öztürk ve ark., 2005).

Heidmann ve Calmano (2008), tarafından yapılan bir çalışmada; alüminyum elektrotlar kullanılan laboratuvar ölçeğindeki bir elektrokoagülasyon prosesinde Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> ağır metal iyonlarının 50-500 mg/L aralığındaki başlangıç derişimlerinde giderim verimleri araştırılmış, akım yoğunluğunun düşürülmesiyle Zn, Cu ve Ni için giderim verimleri %50 artmış, Ag ve Cr için ise üç katına çıkmıştır. Arslan ve ark. (2008) tarafından, paslanmaz çelik elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyonda; 226 mg/L Zn ve 288 mg/L Ni başlangıç derişimindeki deneysel çalışmada atık sulardan Ni ve Zn'nin % 100 verimle giderildiği bildirilmiştir.

Atık sulardan elektrokoagülasyon tekniği ile  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  ve  $\text{Zn}^{2+}$  giderimi incelenmiş (Al-Shannag ve ark., 2015),  $\text{Cu}^{2+}$  ve  $\text{Zn}^{2+}$  için pH=9.6 şartlarında her ikisi için de % 99 giderim verimi bulunmuştur.

**Elektroflotasyon:** Elektroflotasyon, çözünmüş ve çok küçük partiküler haldeki süspansiyon maddelerin(1g/L'ye kadar) bulunduğu sıvı fazdan elektrik akımı geçirilerek kirleticilerin atıksulardan köpük şeklindeki bir faza dönüştürerek ayrıştırır (Turan ve ark., 2003).

**Elektrooksidasyon:** Elektrooksidasyon yönteminde ana prensip çözünmeyen elektrotlar (Ti, Ru, Pt, paslanmaz çelik vb.) kullanılarak elektrotlar vasıtasıyla çıkan gazlar ( $\text{O}_2$  ve  $\text{H}_2$ ) ile istenilen oksidasyonun sağlanmasıdır. Bu işlemle birlikte birçok madde oksidasyona uğratılabilirken biyolojik olarak parçalanabilirliği zor olan bileşikler biyolojik olarak kolay parçalanabilir organik bileşiklere veya  $\text{CO}_2$  ve  $\text{H}_2\text{O}$  gibi son ürünlere dönüştürülmektedir (İlhan ve ark., 2007).

### 2.3.2.3. Membran teknolojiler

Membran belirli türlerin hareketini kısıtlayan, metal, anorganik veya organik polimerlerden yapılan geçirgen veya yarı geçirgen bir malzemedir ve gaz ayırımı, katı/sıvı ve sıvı/sıvı ayırımı gibi amaçlar için kullanılır. Başlıca membran ayırma prosesleri elektrodializ, reverse osmoz, mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon ve nanofiltrasyondur (Kaleli, 2006).

**Elektrodializ (ED):** Elektrodializ, elektrik alanı kullanılarak, iyon seçici membranlar ile çözümlenmiş elektriksel olarak yüklenmiş taneciklerin ayrılması işlemidir (Can ve ark., 2002; Fu ve Wang, 2011). Polimer iyon değiştirici membranlarla yapılan elektrodializ deneyinde %88 üzeri  $\text{Cu}^{2+}$  giderimi görüldü (Caprarescu ve ark., 2014).

**Ters osmoz (RO):** Ters osmoz, yüksek basınçta yarı geçirgen membran kullanılarak tuzlu su veya atık su içinde çözünmüş halde bulunan maddeleri belli basınç altında geçirilmesiyle sudaki istenmeyen maddeleri filtre etme işlemidir. Ters osmoz sistemleri, su kalitesini iyileştirmek ve atık suları arıtmak amacı ile uygulanmaktadır. Oğuz (2015), içme suyu arıtımında çinko için %96-98, bakır için %90-99 giderim verimine ulaşabileceğini bildirmiştir. Ters osmoz sistemleriyle alüminyum, bakır ve çinko metal giderim verileri sırasıyla %97-98, %97-99 ve %98-99'dur (Öztürk, 2007).

**Mikrofiltrasyon (MF) - Ultrafiltrasyon (UF) - Nanofiltrasyon (NF):** MF, UF ve NF'da ayırma şekli birbirine benzerdir ve molekül sel eleme prensibine dayanır. İtici kuvvet tamamında basınç farkı ( $\Delta P$ ) şeklindedir. MF ve UF 'de ayırma mekanizması boyut, NF'de ise boyut/afinite şeklindedir. Gözenek boyutları MF, UF ve NF için sırasıyla 0.1-20  $\mu\text{m}$ , 0.001-0.1 $\mu\text{m}$ , 0.002  $\mu\text{m}$ ' dir (Salt ve Dinçer, 2006). MF için

Membran teknolojileri, son zamanlarda diğer arıtma yöntemleriyle kombine edilerek kullanımında daha verimli olduğu görülmüş, spesifik kirleticiye göre araştırmaların sayısı artmıştır. Ates ve Uzal (2018) tarafından alüminyum endüstrisi atık sularının yeniden kullanımı ile ilgili yaptıkları bir çalışmada; NF270 membran kullanımı ile 20 bar basınçta NF yöntemi ile 67-134 mg Al/L aralığındaki başlangıç derişiminin 0.53 mg Al/L'ye düşürüldüğü, yaklaşık %99.99 alüminyum giderimine ulaşıldığı rapor edilmiştir. Malamis ve ark. (2012), metal kaplama atık sularının arıtımının adsorban katkılı UF yöntemi ile araştırılması ile ilgili yaptıkları çalışmalarında; çinko giderimi ile ilgili olarak UF, UF-Bentonit ve UF-Vermikülit için, sırasıyla % 95.5, % 99.9 ve % 99.5 giderim verimine ulaştıklarını bildirmişlerdir. Sentetik atık sudan NF yöntemi ile  $\text{Cu}^{2+}$  gideriminin araştırıldığı bir çalışmada (Qdais ve Moussa, 2004) 25mg/L ve 200 mg/L başlangıç derişimleri için sırasıyla, % 84 ve % 96 giderim verimi rapor edilmiştir.

#### 2.3.2.4. İleri oksidasyon yöntemleri

İleri oksidasyon teknikleri sulu ortamda hidroksil radikallerinin oluşturulup ortamda bulunan organik maddelerle reaksiyona girmesini sağlayıp organik maddelerin parçalanması olarak tanımlanmaktadır. Hidroksil radikali oluşturmak için kullanılan kaynakların başında su, hidrojen peroksit, ozon ve ışık gelmektedir. Atıksu arıtımında kullanılan ileri oksidasyon teknikleri olarak Islak hava oksidasyonu, ıslak peroksit oksidasyonu, süperkritik su oksidasyonu, elektrooksidasyon ve fotooksidasyon ( $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ , Fenton) yöntemleri kullanılır. (Gizir, 2006).

Reaksiyon ortamına katılımına göre ileri oksidasyon proseslerinin sınıflandırılmasını Rojas-Cervantes ve Castillejos (2019) şu şekilde açıklar: Homojen ve heterojen prosesler. Homojen prosesler, enerji kullanan (ultraviyole veya görünür radyasyon, ultrases enerjisi, elektrik enerjisi) ve enerji kullanmayan (alkali ortamda ozon ( $\text{O}_3$ ),  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  ve fenton prosesi olarak bilinen genellikle katalizör olarak  $\text{Fe}^{2+}$  kullanılan  $\text{H}_2\text{O}_2$ /homojen katalizör) alt bölümlere ayrılabilir. Heterojen prosesler dört

ana grupta sınıflandırılabilir: (i) O<sub>3</sub> ve bir katı katalizör kombinasyonunu kullanan katalitik ozonlama; (ii) O<sub>3</sub> / ışık (UV veya görünür radyasyon) / katı katalizör etkisinde fotokatalitik ozonlama; (iii) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / katı katalizörün etkisiyle üretilen ve esas olarak Fe<sup>2+</sup> / Fe<sup>3+</sup> çiftini içeren fakat aynı zamanda çoklu oksidasyon durumları olan diğer geçiş metal iyonlarını içeren Fenton benzeri işlemler; ışığın etkisi ile birleştirildiğinde buna Foto-Fenton prosesi denmektedir; ve (iv) ışık (UV veya görünür) ve bir katı katalizör kombinasyonu ile fotokatalitik oksidasyon.

Son yıllarda, ileri oksidasyon yöntemleri arasında fotokataliz daha popüler hale gelmiştir. Fotokataliz yönteminde yarı iletkenler kullanılarak (genellikle TiO<sub>2</sub>), UV varlığında hidroksil radikalleri üretilir (Azimi ve ark., 2017). Azhdarpoor ve ark. (2015), atık su çamurundan Zn, Pb, Cd ve Cu ayrılması için fenton yöntemi ile yapılan deneyde, pH 2-3, 2 g/L Fe ve 3g/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> optimum koşullarında Cu ve Zn için, sırasıyla % 92 ve % 80 giderim verimi elde etmişlerdir.

### 2.3.2.5. Adsorpsiyon

Son yıllarda, tek başına veya diğer yöntemlerle kombine olarak kullanılabilen adsorpsiyon ile ilgili ayrıntılı bilgi Bölüm 2.4'de verilmiştir.

### 2.3.2.6. Diğer yöntemler

Arıtım teknolojisindeki gelişmelere paralel olarak, ileri arıtım yöntemleri olarak gruplandırılan yöntemlere göre yeni geliştirilmiş, saha uygulamaları sınırlı, maliyetleri yüksek teknolojilerdir. Nanoteknolojik yöntemlerle sentezlenen nano manyetik oksitler, manyetik nanopartiküller (Azimi ve ark., 2017) ile özel olarak sentezlenen su içerisinde şişebilen polimerik yapıdaki hidrojeller gibi malzemelerdir. Ancak, ileri teknolojik yöntemler olmalarına rağmen giderim verimleri her zaman yüksek olmayabilir. Chou ve Lien (2011), dendrimeri konjuge manyetik nanopartiküllerle sulu çözeltilerden çinko giderimini incelemişler ve çinko giderim etkinliğini %58 bulmuşlardır.

Sezgin (2012), endüstriyel atık sulardan ağır metal giderimini Aac (Akrilik asit) ve Aac-Dad (Akrilik asit-DADMAC) hidrojellerini kullanarak kesikli adsorpsiyon yöntemi ile incelemiştir. Aac ile Cu (II) ve Zn (II) giderimini % 87.15 ve %72.86; Aac-Dad hidrojeli için ise Cu (II) ve Zn (II) giderimini % 93.96 ve % 81.94 olarak bulmuştur.

## 2.4. Adsorpsiyon

### 2.4.1. Adsorpsiyon teorisi ve temel kavramlar

Adsorpsiyon, fiziksel, kimyasal ya da her ikisinin kombinasyonu prosesler ile sıvı-sıvı, gaz-sıvı, gaz-katı veya sıvı-katı ara yüzü gibi iki faz ara yüzeyinde maddelerin birikmesini içeren bir kütle transfer işlemidir. Adsorbe edilen maddeye adsorbat ve adsorbe edici maddeye ise adsorban denir (De Gisi ve ark., 2016). Başka bir deyişle, adsorpsiyon, başlangıç konsantrasyonunun azaldığı bir ara yüzde belirli bir maddenin (yani kontaminant) konsantrasyonundaki değişimdir. Tarihsel olarak, adsorpsiyon ilk olarak 1773'de C.W.Scheele tarafından gazlar için, 1785'de ise Lowitz tarafından sıvılarda gözlenmiştir (Dąbrowski, 2001). “Adsorpsiyon” terimi, Bois-Reymond tarafından önerildi, ancak iki fazın ara yüzeyinde spesifik bir bileşiğin artan bir konsantrasyonu olarak tanımlanarak Kayser tarafından literatüre sokuldu (Dąbrowski, 2001; Patel, 2019).

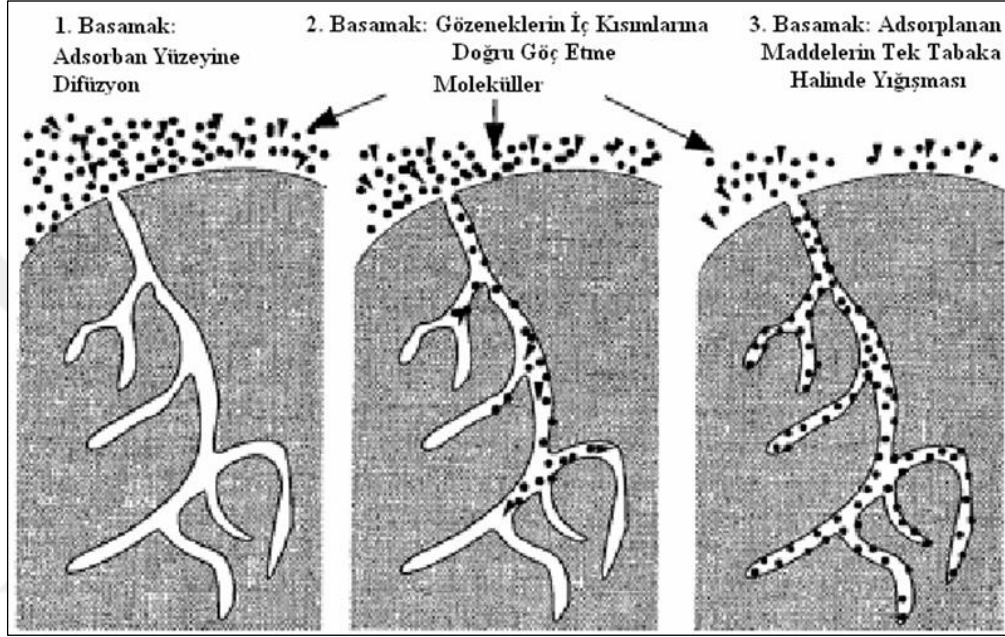
Adsorpsiyon bir yüzey işlemidir, yani yalnızca adsorbanın yüzeyi tutulur ve adsorbat adsorbanın yapısına yayılmaz (bu durumda işleme absorpsiyon denir). Tersine, yani molekülün katı bir yüzeyden çıkması ise, desorpsiyon olarak adlandırılır. Adsorpsiyon ekolojide temel bir role sahiptir; jeosfer, hidrosfer ve atmosfer arasındaki değişimleri düzenler, ekosistemlerdeki maddelerin taşınmasına yarar ve iyon değişimi ile enzimatik işlemler gibi diğer önemli işlemleri tetikler (Artioli, 2008).

Adsorpsiyon bilimi, mevcut çevre problemlerinin çözümü için akışkan gaz arıtımı, çözücü buharı kazanımı ve çözücülerin ayrılması, atık suların arıtımı, içme suyu üretimi, nem alma teknolojisinde kurutucu, küresel ısınmaya karşı sera gazları emisyonu kontrolü ile ozon tabakasına zarar veren gazların emisyonunun kontrolü, askeri amaçlı savunma sistemleri gibi konularla ilişkilendirilebilir. (Dabrowski ve ark., 2002).

### 2.4.2. Adsorpsiyon mekanizmaları

Adsorplanan maddenin adsorplayıcı tarafından adsorpsiyonunun üç adımda gerçekleştiği bilinmektedir: (a) Adsorban yüzeyine difüzyon (b) Adsorbanın gözeneklerinin iç kısımlarına doğru göç etmesi (c) Adsorplanan maddelerin tek tabaka halinde yığılması (Durmaz, 2008; Musin, 2013). Şekil 2.2, adsorpsiyon olayının

oluşmasında adsorbatın dağılımını göstermektedir (Durmaz, 2008). Birinci adımda, adsorbat ile adsorban arasındaki moleküller arası kuvvetler nedeniyle, adsorban yüzeyine adsorbat difüzyonu gerçekleşir. İkinci adımda, adsorbat adsorbanın gözenekleri içine doğru taşınır. Üçüncü adımda, adsorbat partikülleri yüzeye dağıldığında ve gözenekleri doldurduğunda, adsorbat partikülleri adsorbanın aktif bölgelerinde reaksiyona giren moleküller, iyonlar ve atomlar ile tek tabaka oluşturur.



**Şekil 2.2.** Adsorpsiyon işlemi süresince adsorplanan maddelerin adsorban katının gözeneklerinde ilerlemesi

Adsorplanan katı yüzeyi ile adsorplanan madde arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak fiziksel, kimyasal ve iyonik olmak üzere üç tür adsorpsiyon işlemi gerçekleşmektedir (Demir ve Yalçın, 2014):

**(i) Fiziksel adsorpsiyon:** Katı yüzey ile adsorplanan madde molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri sonucu oluşan adsorpsiyon olayıdır. Burada zayıf van der Waals kuvvetleri etkindir ve işlem bütünüyle tersinirdir. Adsorplanan olan molekül, yüzey üzerinde hareketli bir konumdadır. Adsorpsiyon sonucunda yoğunlaşma enerjisinden biraz fazla ısı açığa çıkar. Adsorpsiyon enerjisi 10 kcal/mol'den daha düşüktür. Bu adsorpsiyon türünde aktivasyon enerjisi gerekmez ve adsorpsiyon sıcaklık ile azalır.

**(ii) Kimyasal adsorpsiyon:** Adsorplanan madde ile katı yüzey arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi ile oluşan adsorpsiyondur. Bu adsorpsiyon

türünde daha kuvvetli kimyasal bağlar bulunur, tepkime tersinmez ve tek tabakalıdır. Adsorban molekülleri yüzey üzerinde hareket etmezler. Adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı, tepkime ısısından daha büyüktür. Adsorpsiyon ısısı 40 kcal/mol'den daha büyüktür. Adsorpsiyon için aktivasyon enerjisi gerekir ve sıcaklıkla artar.

**(iii) İyonik (elektrostatik) adsorpsiyon:** Elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile iyonlar yüzeydeki yüklü bölgelere tutunmaktadır. Burada adsorplayan ile adsorplananın iyonik güçleri önemlidir. İyonlar eş yüklü ise tercihli olarak daha küçük olan yüzeye tutunur. Çoğu adsorpsiyon olayında bu üçü birlikte veya art arda görülür.

Kemisorpsiyon ancak adsorban yüzey ile adsorplanan molekül arasında kimyasal bir reaksiyon olanağı bulunduğu zaman olabilirken, fiziksel kuvvetler yapıya özel olmadığından Van der Waals adsorpsiyonu bütün hallerde meydana gelebilir. Fiziksel adsorpsiyon çoğu durumlarda tersinir olarak yürütülebildiği halde kimyasal adsorpsiyonlar tersinmezdir. Sabit sıcaklık ve sabit basınçta kendiliğinden yürüyen bir reaksiyonda adsorpsiyon serbest enerjisi,  $\Delta G < 0$ , olması gerekir. Adsorpsiyon entalpisi eksi işaretli olduğu için, özel durumlar dışında kimyasal sorpsiyon egzotermik olmalıdır (Gübbük, 2006). Crini ve ark. (2019), bu mekanizmalara ek olarak mikro çökeltme (biyoakümülyasyon), yüzey çökeltmesi ve proton yer değiştirmesi şeklinde tesir eden çökeltmenin de adsorpsiyonun ana mekanizmalarından biri olduğunu vurgularlar.

### 2.4.3. Adsorpsiyona etki eden faktörler

Adsorpsiyon işlemi; kullanılan adsorpsiyon prosesi ile adsorbanın ve adsorbatın özellikleri ve ortam koşullarından etkilenir.

#### 2.4.3.1. Adsorpsiyon prosesleri

Adsorpsiyon uygulaması, kesikli veya kolon prosesleri ile yapıldığında kullanılan prosese göre etki eden faktörler çeşitlenmekte ve etki etmektedir. Kesikli deneylerinde genel olarak birçok çalışmada pH, temas süresi, başlangıç konsantrasyonu, sıcaklık, adsorban dozu, adsorban boyutu, karıştırma hızı gibi parametrelerin etkileri incelenmektedir. Hem kesikli hem de kolon deneyleri için ortak parametreler bulunmakla birlikte (pH, sıcaklık, adsorbat başlangıç dozu vb.), kolon deneyleri için sentetik bir atık sudan bir adsorban ile metal veya boya gideriminde proses parametrelerini Patel (2019) başlangıç adsorbat konsantrasyonu, adsorbat akış hızı,

kolon yatak yüksekliği, adsorbat pH'ı, adsorban partikül büyüklüğü, sistem sıcaklığı, kırılma ve tükenme noktalarının ölçümü olarak tanımlar. Uygulanan kolon deneyi için ayrıca kolondaki basınç düşmesi, kullanılmayan yatak yüksekliği, boş yatak temas süresi gibi parametrelerde hesaplanmaktadır.

Endüstriyel adsorpsiyon prosesleri ise üç farklı yöntemle göre sınıflandırılır (Cavalcante Jr, 2000) :

- i) Sorbat konsantrasyonlarına göre: Toplu ayırma prosesleri ve Saflaştırma prosesleri)
- ii) Operasyon modlarına göre: (Dolaşımı sağlayan kesikli prosesler, Sürekli karşı akımlı prosesler(Sabit yataklı ve alışkan yataklı kolonlar) ve Kromotografik prosesler
- iii) Adsorbanın rejenerasyon metoduna göre: Kademeli sıcaklık adsorpsiyonu (TSA), Kademeli basınç adsorpsiyonu (PSA), Desorbanla yer değiştirme ve İnertle arındırma

#### 2.4.3.2. Adsorban, adsorplanan madde ve çözücünün özellikleri, ortam koşulları

Adsorpsiyon prosesinin gerçekleşebilmesi için bazı koşulların oluşması gerekmektedir. Adsorban yüzeyinde tutulacak olan çözünmüş maddelerin öncelikle kütle etrafını saran çözücü sıvı film içerisinden geçmesi gerekmektedir. Bu geçişe “film difüzyonu” adı verilmektedir. Adsorban yüzeyine gelen maddelerin, gözeneklerin iç kısımlarına girebilmeleri için “por difüzyonu” adı verilen bir geçiş daha tamamlamaları gerekmektedir. Bu iki aşamayı geçen çözünmüş maddenin, adsorban madde üzerine bağlanması ise son işlemdir. (Anonim, 2016). Bir kesikli adsorpsiyon deney sisteminde adsorpsiyona etki eden faktörler ve bu faktörlerin etki mekanizmaları şunlardır (Orbak, 2009; Anonim, 2016) :

a) **Adsorbanın özellikleri:** Adsorbanın geniş yüzey alanına, gözenek hacmine, belirli bir gözenek dağılımına sahip olması, parçacıklı bir yapıda olması istenir. Çünkü, tanecik boyutu küçüldükçe yüzey alanı artacaktır. Ayrıca, kullanılan adsorban nemli olmamalıdır. Nemli bir adsorbanın yüzeyindeki su molekülleri nedeniyle yüzey alanı küçülecek ve adsorpsiyon kapasitesi düşecektir.

b) **Karıştırma hızı:** Adsorpsiyon hızı sistemin karıştırma hızına bağlı olarak ya film difüzyonu ya da por difüzyonu ile kontrol edilir. Eğer az bir karıştırma yapılırsa



tanecik etrafındaki sıvı film kalınlığı fazla olacak ve film difüzyonu, hızı sınırlandıran etmen olacaktır. Yeterli bir karışım sağlanırsa film difüzyon hızı, hızı sınırlandıran etmen olan por difüzyon noktasına doğru artar. Genelde por difüzyonu yüksek derecede karıştırılan kesikli sistemlerde hızı sınırlandıran faktördür. Optimum karıştırma hızı ile adsorban ve adsorbat moleküllerinin çarpışma olasılığı artacağından, adsorpsiyon kapasitesini artırır.

c) **pH:** Ortamın pH değeri adsorplanan maddenin çözeltilde yer alacak iyonunun türünü belirler. Dolayısıyla yüzey ile etkileşimi doğrudan etkiler. Hidrojen ve hidroksit iyonları kuvvetle adsorplandıklarından, diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltilin pH'ından etkilenir.

d) **Sıcaklık:** Adsorpsiyonun endotermik ya da ekzotermik olmasına bağlı olarak sıcaklığın adsorpsiyon üzerindeki etkisi değişmektedir. Ekzotermik davranım gösteren adsorpsiyon reaksiyonları için sıcaklık ile ters orantılı olarak etkilenir. Sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesinde düşüş meydana gelebilmektedir.

e) **Temas süresi:** Temas süresi arttıkça, adsorban ve adsorbatın çarpışma süresi artacağından başlangıçta adsorpsiyon hızla artar, ancak bir süre sonra sistem dengeye ulaşır. Ancak, sistem dengeye ulaştıktan sonraki temas süresinde gözenekler içindeki yüzey alanı azalacağından adsorpsiyon kapasitesi düşer.

f) **Ortamdaki iyonların varlığı:** Çok bileşenli çözeltiler içerisinde bulunan madde, saf olarak bulunduğu çözeltideki durumuna göre daha az veya daha fazla adsorbe olmaktadır. Bunun nedeni, aynı çözücüde birlikte bulunduğu diğer maddelerle adsorbe olma yarışı içinde bulunması ve aynı zamanda birbirleri arasındaki etkileşimlerdir.

g) **Adsorplanan madde ile çözücünün özellikleri:** Çözünürlük ile adsorpsiyon arasındaki ilişki genellikle ters orantılıdır. Suda çözünebilen (hidrofilik) bir madde, suda daha az çözünen (hidrofobik) diğer bir maddeye göre daha az adsorbe olmaktadır. Adsorpsiyonun olabilmesi için molekülün çözücüsünden ayrılabilmesi ve adsorban üzerine yapışabilmesi gerekmektedir. Çözünmüş madde çözücü sistemine ne kadar kuvvetle bağlanmışsa yani hidrofobik özellikleri ne kadar zayıf ise yüzeye tutunma oranı az olur. İnorganik bileşikler genellikle hidrofilik yapılarından dolayı az, hidrofobik maddeler tercihli olarak daha çok adsorplanır. Adsorplanan maddenin molekül büyüklüğü de adsorpsiyonu etkilemektedir. Adsorplanan madde molekülleri, adsorbanın gözenek yapısına göre büyük ise, bazı gözenekler tıkanabilir ve bu gözeneklerdeki aktif merkezler işlev göremez. Bunun sonucunda adsorpsiyon kapasitesi

düŖer. DeęiŖim adsorpsiyonunda, adsorplanan maddenin iyonizasyonunda iyonize olmuş maddeler nötral maddelere göre daha az adsorbe olurlar.

## 2.5. Adsorpsiyon Prosesinin Modellenmesi

Adsorpsiyon prosesi modellemesi, adsorbanın giderim verimliliğini belirlemeye yardımcı olur. Adsorpsiyon modellemesi, adsorpsiyon izotermi, kinetik ve termodinamik modeller kullanılarak, deneysel verileri tanımlamak ve model seçimi için yapılır. Adsorpsiyon izoterm modelleri, kinetik ve termodinamik modeller kesikli adsorpsiyon prosesi için verilmiŖtir.

Worch (2012), adsorpsiyon bir yüzey prosesi ise adsorban tarafından adsorbatın yüzeyde birikimini yüzey konsantrasyonu ( $\Gamma$ , mol/m<sup>2</sup>) olarak eŖitlik (2.1)'e göre ifade etmenin mantıklı olacağını; ancak, yüzey alanı  $A$ 'nın, adsorban ağırlığı olarak kesin olarak belirlenemeyeceğinden, pratikte ağırlıkça adsorbe edilen miktarın ( $q$ ), yüzey konsantrasyonu ( $\Gamma$ ) yerine kullanıldığından bahsetmiŖ ve eŖitlik (2.2)'nin adsorbanın birim ağırlığı başına adsorbe edilen miktarı gösterdiğini ve adsorban yüklemesi veya basitçe yükleme olarak ifade edildiğini belirtmiŖtir. EŖitliklerde, adsorbanın yüzey alanı  $A$  ve adsorbe edilen miktar  $n_a$ , adsorban ağırlığı  $m_A$  olarak gösterilmiŖtir.

$$\Gamma = \frac{n_a}{A} \quad (2.1)$$

$$q = \frac{n_a}{m_A} \quad (2.2)$$

### 2.5.1. Adsorpsiyon dengesi

Adsorpsiyon bir denge reaksiyonuna benzer. Çözelti belirli miktardaki adsorplayıcı ile temas ettirildiğinde, çözeltilde adsorplanan maddenin deriŖimi, adsorplayıcı yüzeyindekilerle dengeye gelene kadar azalır. Adsorpsiyon dengesi kurulduktan sonra, adsorplanan maddenin çözelti fazındaki deriŖimi sabit kalır. Adsorpsiyon dengesi, bir katı-sıvı adsorpsiyon prosesinde adsorbe edilen adsorbat miktarının konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlılığını açıklar ve genellikle sabit sıcaklıkta kabul edilerek, matematiksel olarak bu denge adsorpsiyon izotermi şeklinde ifade edilir. Worch (2012), bu durumu Ŗöyle açıklar:

$$q = f(C, T) \quad (2.3)$$

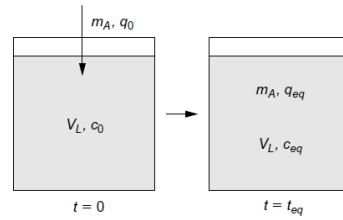
$$q = f(C) \quad T = \text{sabit} \quad (2.4)$$

Adsorpsiyon denge durumunda denge ilişkisi eşitlik (2.5)' de ki gibidir. Burada  $C_{eq}$  denge halindeki adsorbat konsantrasyonu,  $q_{eq}$  ise denge halinde adsorplanan miktar,  $T$  ise sıcaklığı göstermektedir.

$$q_{eq} = f(C_{eq}) \quad T = \text{sabit} \quad (2.5)$$

Şekil 2.3'de gösterilen sistemde (Worch, 2012); sisteme giren ve çıkanlar için kütle dengesi kurulursa eşitlik (2.6) elde edilir. Sistemde  $t=0$  anında henüz adsorban yüklenmediğinden  $q_0 = 0$  olacak ve denklem eşitlik (2.7) gibi olacaktır. Burada;

$C_0$ :Başlangıç derişimi (mg/L),  $C_{eq}$ : Adsorpsiyon sonrası çözelti derişimi (mg/L),  $q_{eq}$ : Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g),  $V_L$ : çözeltinin hacmini (L),  $m_A$  ilave edilen adsorban miktarını (g) göstermektedir.



Şekil 2.3. Adsorpsiyon denge verilerinin deneysel olarak belirlenmesi

$$V_L(C_0 - C_{eq}) = m_a (q_{eq} - q_0) \quad (2.6)$$

$$q_{eq} = \frac{V_L}{m_a} (C_0 - C_{eq}) \quad (2.7)$$

Sistemde,  $q_{eq}$  yerine deneysel verilerden elde edilen ve adsorpsiyonu açıklayan  $q_e$  değeri yazılırsa, belli bir hacimdeki atık su içindeki kirleticinin istenilen derişime düşürülmesi için gerekli adsorban miktarı hesaplanabilir (Sarıkaya, 2003; Öden, 2015). Ayrıca, kesikli adsorpsiyon deneylerinde giderim verimi hesaplamasında aşağıdaki eşitlik kullanılır (Argun, 2007; Köysüren Uçan, 2013).

$$\text{Giderim Verimi } \% = \left( \frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) \times 100 \quad (2.8)$$

## 2.5.2. Adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon işlemini daha etkin ve az maliyetli bir hale getirmek için birçok araştırmacı ucuz ve yenilenebilir adsorbanlar bulmaya çalışmaktadırlar. Maliyet azaltımı ve etkinlik için öngörülen yollardan biri de adsorpsiyonun doğasının anlaşılmasıdır (Ho ve McKay, 1999). Adsorpsiyon denge bilgisi, bir adsorpsiyon işleminin doğru anlaşılması için gereken en önemli bilgi parçasıdır. Adsorpsiyon izotermelerinin doğru bir şekilde anlaşılması ve yorumlanması, adsorpsiyon mekanizma yollarının genel olarak iyileştirilmesi ve adsorpsiyon sisteminin etkili tasarımı için önemlidir (Ayawei ve ark., 2017).

Sabit sıcaklıkta, denge halinde çözültide kalan çözünen derişimine karşı, birim adsorplayıcı ağırlığında, adsorplanan çözünen miktarı grafiğe geçilerek adsorpsiyon izotermi adı verilen sonuç fonksiyonu elde edilir. Araştırmacılar tarafından geliştirilen birçok adsorpsiyon izotermi bulunmakla birlikte bu çalışma kapsamında; Langmuir, Freundlich, Dubinin-Raduskevich (D-R) ve Temkin izotermi ele alınmıştır. İzotermi ile ilgili kısaca bilgi verilmiş ve deneysel hesaplamalarda kullanılan lineerize edilmiş eşitlikleri verilmiştir.

### 2.5.2.1. Langmuir izotermi

Langmuir izotermi homojen yüzey üzerinde adsorpsiyona uygulanır ve şu varsayımlara dayanır. Adsorplayıcı yüzeyinde aynı enerjiye sahip sabit sayıda aktif bölge vardır ve adsorpsiyon enerjisi sabittir. Adsorpsiyon tek tabakalı olarak oluşur ve maksimum adsorpsiyon, adsorplayıcı yüzeyine bağlanan moleküllerin doygun bir tabaka oluşturduğu andaki adsorpsiyondur. Adsorpsiyon için en basit teorik model Langmuir modelidir (Anonim, 2016). Langmuir izotermi aşağıdaki lineerize edilmiş eşitlikle ifade edilir (Argun, 2007).

$$(C_e/q_e) = (1/bK) + (C_e/b) \quad (2.9)$$

$C_e$ 'ye karşı  $C_e/q_e$  grafiğe geçirilerek elde edilen doğrunun eğiminden  $1/K$ , doğrunun  $C_e/q_e$  eksenini kestiği noktadan  $1/bK$  değerleri elde edilir. Burada,  $q_e$  sistem dengede iken birin adsorban ağırlığı başına tutulan metal miktarını;  $C_e$  (mg/L) dengedeki metal konsantrasyonunu;  $b$  (mg/g) ve  $K$  (mg/L) sırası ile adsorpsiyon

kapasitesi ve enerjisi ile ilgili Langmuir sabitlerini ifade eder.

Özellikle tek tabakalı adsorpsiyonun meydana geldiği heterojen adsorpsiyon sistemlerinde bu izoterm denge durumunu net olarak açıklayamaz. Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için boyutsuz  $R_L$  (dağılma) sabiti hesaplanır ve bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder (Bayat, 2002; Öden, 2015). Dağılma sabiti eşitlik (2.10)'a göre hesaplanır ve  $R_L$  'ye göre izoterm tipleri;  $R_L > 1$  elverişli olmayan,  $R_L = 1$  lineer,  $0 < R_L < 1$  elverişli ve  $R_L = 0$  tersinmez olarak değerlendirilir.

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (2.10)$$

### 2.5.2.2. Freundlich izotermi

Freundlich izotermi, belli bir miktar adsorban tarafından adsorplanan madde miktarının başlangıçta hızla artacağı, belli bir süre sonra, adsorban yüzeyinin doygunluğa ulaşmasıyla daha yavaş bir artış göstereceği esasına dayanmaktadır (Öden, 2015), homojen olmayan (heterojen) katı yüzeylerdeki adsorpsiyonlar için türetilmiştir. Freundlich izotermi aşağıdaki lineerize edilmiş eşitlikle ifade edilir (Argun, 2007).

$$\log q_e = \log K_f + (1/n)\log C_e \quad (2.11)$$

$\log C_e$ 'ye karşı  $\log q_e$  grafiğe geçirilirse elde edilen doğrunun eğiminden  $1/n$ , doğrunun  $\log q_e$  eksenini kestiği noktadan  $\log K_f$  değeri elde edilir. Burada,  $q_e$  sistem dengede iken birin adsorban ağırlığı başına tutulan metal miktarını;  $C_e$  (mg/L) dengedeki metal konsantrasyonunu;  $K_f$  (mg/g) ve  $n$  (mg/L) Freundlich sabitlerini ifade eder.

### 2.5.2.3. Dubinin-Raduskevich (D-R) izotermi

Mikro gözenek içeriğinin değerlendirilmesi, genellikle düşük basınç izoterm verilerinin uygulandığı DR eşitliği ile yapılmaktadır. Gözenek boyut dağılımı ve mikro gözenek hacminin hesaplanmasında DR eşitliğinden yararlanılmaktadır (Orbak, 2009). D-R izotermi aşağıdaki lineerize edilmiş eşitlikle ifade edilir (Argun, 2007).

$$\ln q_e = \ln X'_m - K' \varepsilon^2 \quad (2.12)$$

$$E = (-2K')^{-1/2} \quad (2.13)$$

$\varepsilon^2$ 'ye karşı  $\ln q_e$  grafiğe geçirilirse elde edilen doğrunun eğiminden  $K'$ , doğrunun  $\ln q_e$  eksenini kestiği noktadan  $\ln X'_m$  değeri hesaplanır. Ayrıca D-R izotermi ile adsorpsiyonun fiziksel veya kimyasal karakteristiği hakkında bilgi veren adsorpsiyon enerjisi ( $E$ ; kJ /mol) eşitlik (2.13) ile hesaplanır. Burada,  $\varepsilon$  (Polanyi potansiyeli) =  $RT \ln (1+1/C_e)$ ,  $X'_m$  adsorpsiyon kapasitesini (mg/g) ,  $K'$  adsorpsiyon enerjisi ile ilgili sabiti ( $\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$ ),  $R$  ideal gaz sabitini (8.314 J/mol K) ve  $T$  sıcaklığı ( $^{\circ}\text{K}$ ) ifade etmektedir.

#### 2.5.2.4. Temkin izotermi

Temkin izotermi, adsorpsiyon enerjisindeki düşüşün Freundlich eşitliğindeki gibi üstel olmayıp, doğrusal olduğu varsayımı yapılarak türetilmiştir (Orbak, 2009; Öden, 2015), Aharoni ve Ungarish'e (1977) göre ise sorpsiyon ısısındaki düşüşün Freundlich denkleminde ima edildiği gibi logaritmik yerine doğrusal olduğunu varsayar ve şu şekilde ifade edilir (Ho ve ark., 2002).

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(A_T C_e) \quad (2.14)$$

Temkin izoterminde  $RT/b_T$  yerine  $B$  yazılarak, eşitlik (2.15)'de ki lineerize edilmiş eşitlikle ifade edilir (Dada ve ark., 2012; Michalak ve ark., 2013; Sharma ve ark., 2016).  $\ln C_e$ 'ye karşı  $q_e$  grafiğe geçirilirse elde edilen doğrunun eğiminden  $B$ , doğrunun  $q_e$  eksenini kestiği noktadan  $\ln A_T$  değeri hesaplanır. Burada  $B$ , adsorpsiyon ısısıyla ilişkili temkin izoterm sabiti (j/mol);  $A_T$ , Temkin izoterm sabiti (L/g);  $b_T$ , Temkin izoterm sabiti;  $R$ , ideal gaz sabiti (8.314 J/mol K) ve  $T$ , mutlak sıcaklık ( $^{\circ}\text{K}$ )'dir.

$$q_e = B \ln A_T + B \ln C_e \quad (2.15)$$

### 2.5.3. Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon işleminin zamana bağlılığını tanımlar; bu, zamanla yüklemenin artması veya alternatif olarak zamanla sıvı faz konsantrasyonunun azalması anlamına gelir ve aşağıdaki eşitliklerle ifade edilir. Adsorpsiyon hızı tipik olarak sıvıdan katı faza yavaş kütle transfer prosesleri ile belirlenir. (Worch, 2012).

$$q = f(t), C = f(t) \quad (2.16)$$

Özellikle, gözenekli adsorbanlarda adsorpsiyon dengeleri anında kurulmaz. Çözeltiden adsorban partikülleri içindeki adsorpsiyon bölgelerine kütle transferi, denge durumuna ulaşmak için gereken süreyi belirleyen kütle transfer dirençleriyle sınırlandırılmıştır. (Worch, 2012). Adsorpsiyon hızı, genellikle adsorbanın dış yüzeyine doğru difüzyon prosesleriyle ve gözenekli adsorban partikülleri içindeki difüzyon prosesleriyle sınırlıdır (Qiu ve ark., 2009; Worch, 2012). Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile etkin adsorplanan madde-adsorban temas süresi belirlenebildiği gibi, adsorpsiyon işleminin hızının adsorpsiyonun hangi basamağı tarafından belirlendiği de anlaşılabilir. Adsorpsiyon dört ana basamaktan meydana gelmektedir (Orbak, 2009):

1. İlk kademede gaz veya sıvı fazdaki adsorplanan madde, adsorbanı kaplayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur. Bu kademe yığın akışkan difüzyonu olarak adlandırılır. Adsorpsiyonun gerçekleştiği ortam genellikle karıştırıldığından bu kademe çoğunlukla hızlıdır ve adsorpsiyonda hız belirleyici değildir. Ancak eğer adsorbanın bulunduğu faz hareketsiz ise, bu basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilmektedir.

2. Film tabakasına ulaşan adsorplanacak madde, buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru hareket eder. Bu hareket, film kütle transferi veya sınır tabaka difüzyonu olarak adlandırılır.

3. Adsorplanan madde adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun gerçekleşeceği yüzeye doğru ilerler. Buna gözenek difüzyonu adı verilmektedir. Adsorpsiyon hızına genellikle sınır tabaka ve gözenek difüzyonu kademeleri birlikte etki etmektedir.

4. En son olarak adsorplanan madde, adsorbanın gözenek yüzeyinde fiziksel ve/veya kimyasal olarak adsorplanır. Bu adsorpsiyonun en hızlı kademesidir.

Bu çalışma kapsamında; Lagergren yalancı 1.derece kinetik model, Yalancı 2.derece kinetik model, Boyd eşitliği, Partikül içi difüzyon modeli (gözenek difüzyonu) ve Sıvı film difüzyon modeli incelenmiştir. Boyd eşitliği kullanılarak, difüzyon modelinin gözenek difüzyonu mu, sıvı film difüzyonu mu olduğu belirlenmiştir.

### 2.5.3.1. Lagergren yalancı birinci derece kinetik model

Lagergren yalancı birinci derece kinetik modelinin lineerize edilmiş şekli aşağıdaki eşitlikle ifade edilir (Argun, 2007).

$$\log (q_e - q_t) = \log (q_e) - \left( \frac{k_1}{2.303} \right) t \quad (2.17)$$

$t$ 'ye karşı  $\log (q_e - q_t)$  grafiğe geçirilirse elde edilen doğrunun eğiminden  $k_1/2.303$ , doğrunun  $\log (q_e - q_t)$  eksenini kestiği noktadan  $\log q_e$  (hesaplanan) değeri hesaplanır. Burada,  $q_e$  adsorpsiyon kapasitesini (mg/g), ve  $k_1$  yalancı birinci derece kinetik sabitini ifade etmektedir.

### 2.5.3.2. Yalancı ikinci derece kinetik model

Yalancı ikinci derece kinetik modelin lineerize edilmiş şekli aşağıdaki eşitlikle ifade edilir (Argun, 2007).

$$\frac{t}{q_t} = [1/(k_2 q_e^2)] + \left( \frac{1}{q_e} \right) \quad (2.18)$$

$t$ 'ye karşı  $t/q_t$  grafiğe geçirilirse elde edilen doğrunun eğiminden  $1/q_e$ , doğrunun  $t/q_t$  eksenini kestiği noktadan  $1/(k_2 q_e^2)$  değeri hesaplanır. Buradan  $q_e$  (hesaplanan) bulunur. Burada,  $q_e$  adsorpsiyon kapasitesini (mg/g), ve  $k_2$  yalancı ikinci derece kinetik sabitini ifade etmektedir.

### 2.5.3.3. Boyd eşitliği

Kinetik verilerden elde edilen sonuçlar için, adsorpsiyonun dış (external) difüzyonmu yoksa partikül içi difüzyon mekanizması ile mi gerçekleştiğinin anlaşılması bakımından Boyd eşitliği kullanılmaktadır. Boyd grafiğindeki doğrunun orijinden



geçmesi durumunda adsorpsiyonun tanecik difüzyonu, geçmemesi durumunda ise film difüzyonu ile gerçekleştiği kabul edilmektedir. Aşağıdaki eşitlikle Boyd eşitliği ifade edilir (Orbak, 2009).

$$B_b t = -0.4977 - \ln\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) \quad (2.19)$$

$t$ 'ye karşı yukarıdaki eşitlikten hesaplanan  $B_b t$  değerleri grafiğe geçirilir. Burada,  $q_e$ , adsorpsiyon kapasitesini (mg/g);  $q_t$ ,  $t$  anında adsorplanan madde miktarını;  $B_b$ , Boyd sabitini göstermektedir.

#### 2.5.3.4. Partikül içi difüzyon modeli (gözenek difüzyonu)

Weber ve Morris (1964)'den aktarılan bilgiye göre; eğer partikül içi difüzyon adsorpsiyon hızını kontrol ediyorsa, zamanın kareköküne karşılık  $q_t$  grafiği doğrusal olmalı ve orjinden geçmelidir. Weber ve Morris (1964) tarafından türetilen eşitlik aşağıdaki gibidir (Argun, 2007).

$$q_t = k_d t^{1/2} + y \quad (2.20)$$

Burada,  $q_t$ ,  $t$  anında tutulan adsorbat miktarı (mg/g),  $y$  kesim noktası ve  $k_d$  difüzyon sabiti ( $\text{mg g}^{-1} \text{dk}^{-0.5}$ ). Eşitlik 2.20'ye göre çizilen grafik doğrusal bir yapıda olup orjinden geçmemesi durumunda, Argun (2007)'a göre, partikül içi difüzyonun adsorpsiyon hızını sınırlayabileceği fakat tek hız sınırlayıcı mekanizma olmadığı ve başka mekanizmaların da hız sınırlayabileceği söylenebilir. Ayrıca, kesim noktası “ $y$ ” sınır tabakası kalınlığı hakkında bilgi verebilir. Buna göre “ $y$ ” ne kadar büyükse sınır tabakasının etkisi de o kadar büyüktür. Başka bir deyişle “ $y$ ” deki her artış sınır tabakasındaki adsorplanan adsorbatın miktarı hakkında bilgi verir.

Partikül içi taşınımın baskın olduğu sistemlerde Weber ve Morris (1963) tarafından türetilen aşağıdaki eşitlik kullanılabilir (Argun, 2007).

$$D_p = 0.03r_0^2/t_{1/2} \quad (2.21)$$

Burada,  $D_p$  gözenek difüzyon katsayısı ( $\text{m}^2 \text{sn}^{-1}$ ),  $r_0$  adsorban yarıçapı (cm),  $t_{1/2}$

(dk) adsorpsiyonun yarısının gerçekleşmesi için geçen süre. Film difüzyonu  $10^{-6}$ -  $10^{-8}$   $\text{cm}^2 \text{sn}^{-1}$  arasında ise adsorpsiyon hızını dış kütle transferi ve film difüzyonunun kontrol ettiğini, eğer gözenek difüzyonu  $10^{-11}$ - $10^{-13}$   $\text{cm}^2 \text{sn}^{-1}$  aralığında ise adsorpsiyon hızını gözenek difüzyonunun yani partikül içi difüzyonun kontrol ettiği belirtilmiştir.

### 2.5.3.5. Sıvı film difüzyon modeli

Kirletici moleküllerinin sıvı fazdan katı fazı çevreleyen film tabakasını geçerek katı faza geçmeleri adsorpsiyonu etkiliyorsa film difüzyon modeli uygulanır. Gupta ve Bhattacharyya (2006), tarafından tanımlanan film difüzyonu eşitlik (2.22)'de verilmiştir.

$$\ln(1 - F) = -k_f t \quad (2.22)$$

$F$ , kesirli denge ifadesi ( $F = q/q_e$ ),  $k_f$ , film difüzyon katsayısı ( $\text{m s}^{-1}$ ) ve  $t$ , zaman (dk) dir.  $t$ 'ye karşı çizilen  $\ln(1 - F)$  grafiğinden film difüzyonu ile ilgili bilgi edinmek mümkündür. Doğrusal grafiğin orjinden geçmesi adsorpsiyonun adsorbanı çevreleyen sıvı film tabakası boyunca gerçekleşen difüzyon tarafından kontrol edildiğini gösterir. Sıvı-film difüzyonunun kontrol ettiği sistemlerde film difüzyon sabiti Weber ve Morris eşitliğine göre hesaplanabilir.

$$D_f = (r_o \delta q_e) / t_{1/2} \quad (2.23)$$

$D_f$  film difüzyon sabiti ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ),  $r_o$  adsorbanın yarıçapı (cm),  $\delta$  film kalınlığı (cm), ve  $t_{1/2}$  (dk) adsorpsiyonun yarısının gerçekleşmesi için geçen süre. Adsorbanın küresel bir geometride olduğu varsayılarak daha önce yapılan çalışmalara göre film tabakası kalınlığı  $10^{-3}$  cm alınabilir.

Bunlardan başka, farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon yapılarak adsorpsiyon enerjisi belirlenebilir ve buradan da bir fikir elde edilebilir. Reaksiyon kinetiğinin baskın olduğu adsorpsiyonda sıcaklıkla reaksiyonun hızı difüzyon proseslerinden çok daha hızlı bir şekilde artış gösterir. Eşitlik (2.25)'de gösterildiği gibi sıcaklığa karşı hız sabitinin,  $k$ , grafiği (Arrhenius grafiği) çizilerek adsorpsiyon enerjisi bulunabilir.

$$k = A_{exp} \left[ \frac{-E_a}{RT} \right] \quad (2.24)$$

$$\ln k = \ln A - \left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.25)$$

#### 2.5.4. Adsorpsiyon termodinamiği

Literatürde adsorpsiyonun gerçekleşebilmesi için gerekli enerjilerin iki farklı yolla hesaplanabildiği ifade edilmektedir (Orbak, 2009):

1. Adsorpsiyonda, adsorplanan madde birikim ile daha düzenli hale geçtiği için entropi azalmaktadır. Adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşebilmesi için aşağıdaki temel termodinamik eşitliğe göre adsorpsiyon olayının ekzotermik olması gerekmektedir.

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \quad (2.26)$$

$$\ln k_e = \left(\frac{\Delta S}{R}\right) - \left(\frac{\Delta H}{R}\right)\frac{1}{T} \quad (2.27)$$

$$k_e = (C_0 - C_e)/C_e \quad (2.28)$$

Burada  $\Delta G^{\circ}$ , Gibbs serbest enerji değişimi (kJ/mol);  $\Delta H^{\circ}$ , entalpi değişimi (kJ/mol);  $\Delta S^{\circ}$ , entropi değişimi (kJ/mol K); T, mutlak sıcaklık (K); R gaz sabiti;  $k_e$  denge sabitidir. (2.27) no'lu eşitlikten yararlanılarak  $\ln k_e$ 'ye karşı  $1/T$  grafiği çizilerek eğimden  $\Delta H^{\circ}$  ve kayımdan  $\Delta S^{\circ}$  değeri elde edilir. Çizilen bu grafiğe Van't Hoff grafiği ismi verilmektedir.

2. Adsorplanan maddenin adsorpsiyon davranımı Langmuir adsorpsiyon izoterminden de hesaplanabilmektedir. Entalpi değişimi  $\Delta H^{\circ}$ , Gibbs serbest enerji değişimi  $\Delta G^{\circ}$  ve entropi değişimi  $\Delta S^{\circ}$  aşağıdaki şu denklemlerden hesaplanabilmektedir.

$$\Delta G = -RT \ln b \quad (2.29)$$

$$\ln b = \left(\frac{\Delta S}{R}\right) - \left(\frac{\Delta H}{R}\right)\frac{1}{T} \quad (2.30)$$

Burada, R ideal gaz sabiti (8.314 J/molK) ve T mutlak sıcaklıktır (K). Entalpi değişimi ( $\Delta H$ ) ve entropi değişimi ( $\Delta S$ )  $1/T$ 'ye karşılık çizilen  $\ln b$  (Langmuir sabiti) grafiğinden eşitlik (2.28)'e göre hesaplanır.

$\Delta H^\circ$ 'ın negatif değeri adsorpsiyonun ekzotermik bir davranım gösterdiği ve  $\Delta G^\circ$ 'nin negatif değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir.  $\Delta S^\circ$ 'in negatif değeri ise çözünen-çözelti (bir başka deyişle adsorban-sıvı faz) arayüz adsorplanan derişiminde azalmayı göstermekte olup aynı zamanda katı faz üzerinde adsorplanan derişimin arttığını belirtmektedir.  $\Delta S^\circ$ 'in pozitif değeri ise katı-çözelti arayüzündeki rastlantısallığın arttığını işaret etmektedir (Orbak, 2009).

## 2.6. Suların Arıtımında Adsorbanların Sınıflandırılması

Adsorbanların sınıflandırılması ile ilgili olarak; farklı bilimsel disiplinlerin çalışma alanları, adsorbanın elde ediliş şekli, adsorbanın yapısı, adsorbanın kullanım amacı ve maliyet gibi nedenlerden dolayı yaklaşım farklılıkları mevcuttur. En genel anlamıyla bir adsorban temelde doğal veya yapay olması durumuna göre ayrılmalıdır.

Demir ve Yalçın (2014), doğal adsorbanları; doğadan kolayca elde edilebilen, ön işlem gerektirmeden üretilebilen, düşük maliyetli ve atıklarının azlığı bakımından yapay adsorbanlara göre çevre dostu ancak her malzemeye uygulanamayan daha yararlı ürünler olarak tanımlarlar. Yapay adsorbanları ise, fabrikalarda üretilmeleri zor, yüksek maliyetli, zehirli olabilen ve çevre sağlığını olumsuz etkileyebilen maddeler olmasına rağmen istenilen özellikte tasarlanabilen maddeler olarak tanımlarlar. Doğal adsorbanları ise canlılık ilkesine göre canlı doğal adsorbanlar (mikroorganizmalar) ve cansız doğal adsorbanlar (kullanılmış selüloz, kitosan, ağaç kabukları, talaş, reçine, sert meyve kabuk ve çekirdek posaları (hindistan cevizi, ceviz, fındık, fıstık, yer fıstığı, kayısı, kök ve saplar), tahıl (buğday, pirinç), çay ve kahve posaları, tarımsal kabuk atıkları (meyve ve sebzeler: portakal, limon, muz, karpuz, kavun, cassava, mango), yün, pamuk, çeşitli sanayi/endüstriyel (uçucu kül, çelik-yüksek sıcaklık fırın cürufu, alüminyum/kırmızı çamur, gübre, deri, kağıt) ve evsel atıklar olarak ayırırlar. Ticari adsorbanlar olarak da bilinen yapay adsorbanları (aktif karbon ve oksik adsorbanlar) ise, kullanım alanları bakımından tarımsal ve endüstriyel adsorbanlar olarak ayırırlar.

Worch (2012)'a göre, su arıtımı için kullanılan adsorbanlar ya doğal kaynaklı ya da sınavi üretim ve / veya aktivasyon işleminin sonucudur. Tipik doğal adsorbanlar kil mineralleri, doğal zeolitler, oksitler veya biyopolimerlerdir. Mühendislik (tasarlanmış) adsorbanlar karbonlu adsorbanlar, polimerik adsorbanlar, oksidik adsorbanlar ve zeolit moleküler elekler olarak sınıflandırılabilir. Bunların dışında kalan adsorbanlar ise, son yıllarda daha fazla araştırılmaya başlanan ve sayıları gittikçe artan düşük maliyetli

adsorbanlar (LCAs: low-cost adsorbents) sınıfına girer. Düşük maliyetli adsorbanlar; doğal materyaller (örneğin ağaç, kömür, turba, kitin / kitosan, killler, doğal zeolitler), tarımsal atıklar ve yan ürünleri (örneğin meyve ve kuru yemişlerin kabuk, gövde ve çekirdekleri, talaş, mısır koçanı atığı, ayçiçeği sapları, saman) ve endüstriyel atıklar ile yan ürünleri (örneğin uçucu kül, yüksek fırın cürufu ve çamuru, küspe, küspe özü ve uçucu külü, palm yağı külü, şist yağı külü, kırmızı çamur) şeklinde sınıflandırılabilir. Bazı araştırmacılar (Kyzas ve Kostoglou, 2014; Crini ve ark., 2019) ise son yıllarda çevreci yönüne dikkat çekmek için yeşil adsorbanlar (green adsorbents) demektedirler.

Crini ve ark. (2019), atıksulardan kirleticilerin giderilmesinde kullanılan adsorbanları konvansiyonel (geleneksel) ve non- konvansiyonel (modern) adsorbanlar olarak ayırmışlar ve sınıflandırmayı Çizelge 2.16 'da ki gibi yapmışlardır.

**Çizelge 2.15.** Atık sulardan kirletici gideriminde kullanılan adsorbanların sınıflandırılması\*

<b>KONVANSİYONEL ADSORBANLAR</b>		
<b>Ticari aktif karbonlar</b>	<b>İnorganik materyaller</b>	<b>İyon değiştirici reçineler</b>
Ağaç, turba, hindistan cevizi kabukları ve kömürler (antrasit, bitümlüler, linyit) vb.	Aktif alüminyum, silika jel, zeolitler, moleküler elekler	Polimerik organik reçineler, porsuz reçineler, porlu çapraz bağlanmış polimerler
<b>NON-KONVANSİYONEL ADSORBANLAR</b>		
<b>Doğal materyaller</b>	<b>Tarımsal katı atıklar</b>	<b>Endüstriyel yan ürünler</b>
-İnorganik materyaller (klinoptiyolit vb.) -Silisli materyaller (alunit, perlit, dolomit, camlar vb.) -Killler (bentonit, kaolinit, diatomit, sepiyolit, vermikulit)	-Talaş -Kabuk -Katı atıklar (hurma özü, mısır koçanı, buğday samanı, portakal kabuğu vb.)	-Uçucu küller -Kırmızı çamur -Çamur -Metal hidroksit balçıkları
<b>Katı atıklardan elde edilen aktif karbonlar</b>	<b>Biyosorbanlar</b>	<b>Çeşitli adsorbanlar</b>
-Tarımsal katı atıklar (meyve çekirdekleri, Hindistan cevizi atıkları, mısır koçanı vb.) -Endüstriyel yan ürünler (pet şişeler, atık lastikler, arıtma çamurları, atık gazeteler vb.)	-Biyokütle (mantarlar, mayalar, bakteriler, yosunlar) -Turba -Kitin / Kitosan -Diğer polisakkaritler ve türevleri (selüloz, nişasta, siklodekstrinler, aljinatlar vb.)	-Pamuk atığı -Cucurbituriller -Kaliksarenler -Hidrojeller

\*Crini ve ark. (2019)'dan uyarlanmıştır.

Adsorbanlar ayrıca, elementel yapılarına, partikül geometrilerine, etraflarından giriş yapılabilme özelliklerine (açık, bir ucu açık ve iki ucu açık gözenekler) göre ve gözenek boyutuna (makro, mezo ve mikro gözenekler) göre sınıflandırılabilir (Zdravkov ve ark., 2007).

Son yıllarda, yüksek giderim kapasitelerine sahip yüksek maliyetli yeni teknolojik adsorbanlarda metallerin gideriminde araştırma konusu olmaya başlamıştır. Bunlardan bazılarına ait örnekler Çizelge 2.17’de verilmektedir.

**Çizelge 2.16.** Bazı teknolojik adsorbanlar ve giderim verileri

Adsorban	Giderim verileri	Referans
PAN (Poliakrilonitril) boncuklar	$Al^{+3} C_0 = 1 \text{ mg/L}$ , % 100	(Aly ve ark., 2014)
Hidrojel (30 g/L Aac-Dad)	Cu (II) % 96.19 Zn (II) % 89.79	(Sezgin, 2012)
Şelatlanmış polimer reçine	Cu (II) $q_e = 81.72 \text{ mg/g}$	(Cegłowski ve Schroeder, 2015)
Dendrimer nanopartiküller	Zn (II) $q_e = 24.3 \text{ mg/g}$ , % 90	(Chou ve Lien, 2011)
Alizarin sarısı+manyetik boncuklar	Al (III), % 90 üzeri	(Denizli ve ark., 2003)
PVA (polivinilalkol) / ZnO nanofiber	Cu (II), $C_0 = 1 \text{ g/L}$ , pH 5 $q_e = 162.48 \text{ mg/g}$	(Hallaji ve ark., 2015)
Sodyum di-(n-oktil) fosfinat (NaL)	Al (III), % 95 üzeri	(Rodil, 2004)
Aktive edilmiş Naylon bazlı membran	Cu (II), $q_e = 10.794 \text{ mg/g}$	(He ve ark., 2008)

## 2.7. Literatür Özeti

Bu bölümde, doğal adsorbanlar kullanılarak yapılan çalışmalardan bazı örnekler verilmiş olup, çalışılan kirletici metaller ve çalışılan adsorbanlar bakımından benzer örnekler gruplandırılarak açıklanmıştır.

### 2.7.1. Çalışılan adsorbanlar bakımından benzer çalışmalar

Bu çalışma kapsamında kullanılan doğal adsorbanlar Karaman-Merkez/Türkiye menşeli olup, yapılan literatür taramasında kullanılan Kazımkarabekir taşı (T), Karaman pekmez toprağı (PT) ve Pelit başlığı (P) materyalleriyle ilgili olarak, pekmez toprağı hariç yapılan her hangi bir akademik çalışma örneğine rastlanmamıştır. Pekmez toprağı ile ilgili olarak yapılan çalışmanın (Özdemir ve ark., 2004) Karaman-Başyayla menşeli pekmez toprağı ile Cr (VI) ve toplam Cr giderimi üzerine olduğu görülmüştür.

### 2.7.1.1. Doğal yapı taşları, kireçtaşı (kalker), diğer doğal taşlar ve yan ürünleri ile yapılan benzer çalışmalar

Doğal yapı taşlarının adsorban olarak kullanımıyla ilgili olarak; Bayburt/Türkiye çevresinde “Bayburt taşı” olarak bilinen yeşil renkli doğal taş ile Co (II) adsorpsiyonunda kullanılabilirliği (Serencam ve Uçurum, 2019) incelenmiştir.

Aziz ve ark. (2008), Malezya orijinli yüksek kaliteli kireçtaşı (% 95.6 CaCO<sub>3</sub> içeren) adsorban malzeme kullanarak, sudan Cd, Pb, Zn, Ni, Cu ve Cr (III) metallerinin 2 mg/L başlangıç konsantrasyonlarında ve pH 8.5’da % 90’ın üzerinde giderildiğini, Zn ve Cu için Langmuir modeline daha uyumlu olduğunu, adsorpsiyon ve çökeltme mekanizmaları ile metallerin muhtemelen metal oksitler ve metal karbonatlar olarak giderildiğini belirtmişlerdir.

Somasani (2012), kireçtaşı ve demirle kaplanmış kireçtaşı örnekleri ile sulu çözeltilerden Cu ve Al giderimini kesikli adsorpsiyon deneyleri ile araştırmış adsorban karakterizasyonlarında SEM ve EDX kullanmış, Cu giderimi için 20 ppm başlangıç konsantrasyonunda modifiye ve non-modifiye kireçtaşı adsorbanı için 4 saat temas süresinde % 97 giderim verimi olduğunu ve Cu gideriminin pH’a bağlı olmadığını, Al giderimi için ise 2 ppm başlangıç konsantrasyonunda ve 15 dakika temas süresinde modifiye adsorban için % 99.79 ve non-modifiye adsorban için % 99.5 giderim verimi olduğunu ve pH’a bağlı olmadığını raporlamıştır.

Ghazy ve ark. (2005), atık mermer tozları ile alüminyumun sulu çözeltilerden giderimini kesikli adsorpsiyon deneyleri ile başlangıç çözeltilisinin pH, adsorban dozu ve Al<sup>+3</sup> iyonu konsantrasyonu, karıştırma süresi ve sıcaklık ana parametreleri ile incelemişlerdir. Sonuçta, adsorpsiyonun endotermik ve 1.derece kinetik olduğunu, adsorpsiyon verilerinin Langmuir, Freundlich ve D-R modellerine uyduğunu ve Al<sup>+3</sup> gideriminin %100 olduğunu bildirmişlerdir.

Arslanoğlu (2017), mermer atıkları ile sulu çözeltilerden Cu (II) giderimini incelediği çalışmada adsorpsiyon dengesi, kinetiği ve termodinamiği ile ilgili veriler elde etmiştir. 200 devir/dak hızında ve 10 g/L adsorban dozajında % 83.4 giderim verimi elde edilirken; denge verilerinin Langmuir modeline uyduğunu, kinetik verilerin 2. derece kinetik modele uyduğunu, adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğunu, 25 C°’de q<sub>max</sub>= 208.33 mg/g, ΔH°=12.88 kJ/mol ve aktivasyon enerjisinin 9.35 kJ/mol olduğunu tespit etmiştir.

Dursun ve ark. (2011), Susurluk-Balıkesir/Türkiye orijinli doğal zeolit olan

klinoptiloliti 0.1 M HCl ile aktive ederek sulu çözümlerden Cu (II) giderimini kesikli adsorpsiyon deneyleri ile çalışmışlar, pH 5’de maksimum giderim verimini % 87, 30 °C’de maksimum giderim verimini % 89.95 ve 200 rpm’de maksimum giderim verimini % 89.62 olarak tespit etmişlerdir.

Çoruh (2008), Gördes-Manisa/Türkiye orijinli doğal zeolit olan klinoptilolit adsorbanı çeşitli şekillerde şartlandırarak Zn (II) giderimini araştırmıştır. Adsorban karakterizasyonu için XRD ve SEM+EDS verilerini kullanmıştır. CC2 şartlanması (2 M NaCl ve 70 °C 24 saat) ile 90 °C’de % 99,7 giderim verimine ulaştığını ve adsorpsiyon izoterminin Langmuir modeline uyduğunu ve adsorpsiyon kapasitesinin 21.23 mg/g olduğunu tespit etmiştir.

Nishikawa ve ark. (2012), Brasil Minérios şirketinden temin ettikleri demir ve magnezyumca zengin mika yapısındaki vermikuliti sulu çözümlerden Zn (II) gideriminde adsorban olarak kullanmışlar, 333 °K’de 23.8 mg/g adsorpsiyon kapasitesi, adsorpsiyon modelinin Freundlich modeline daha uyumlu olduğunu ve en iyi desorpsiyonun CaCl<sub>2</sub> ile yapıldığını bildirmişlerdir. Adsorban modelinin karakterizasyonu için ise XRD, IR, Helyum yoğunluğu, civa porozimetresi, EDX, SEM ve optik mikroskopî yöntemlerini kullanmışlardır.

### **2.7.1.2. Pekmez toprağı, killer ve diğer topraklarla yapılan benzer çalışmalar**

Kurnaz ve ark. (2016), Zile-Tokat/Türkiye orijinli beş değişik pekmez toprağı örneğinde enerji dağılımlı X-ışını floresans spektrometresi (EDXRF) kullanarak, pekmez topraklarındaki element konsantrasyonlarının dağılımını incelemiştir. Bu amaçla toprak örneklerinde 38 tane element ve 11 oksit analiz edilmiştir. 6 major oksitin (MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>O, CaO ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ortalama konsantrasyonları sırasıyla %1,58, %7,96, %17,01, %1,01, %30,52 ve %8,72 olarak bulunmuştur. Ayrıca 3 minor (Na<sub>2</sub>O, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub>) ve 2 trace (SO<sub>3</sub>, MnO) oksitin ortalama konsantrasyonları sırasıyla %0,96, %0,12, %0,95 ve %0,04, %0,1 olarak bulunmuştur.

Pekmez kaynatılması sırasında pekmezin içine konulan pekmez toprağı da bir bakıma jeofajia olayıdır. Pekmez toprağı olarak yumuşak, dağılıbilir, kil boyutunda, genellikle beyaz, gri malzemeler kullanılmaktadır. Pekmez toprağı malzemesi tebeşir kayası, altere olmuş gölsel kireçtaşı, altere olmuş kireçtaşı, altere olmuş traverten kayası ile asbestli, altere serpantin malzemesidir (Atabey, 2011). Diatomit (Kizelgur), biyolojik orijinli tek doğal mineral olup, Anadolu’nun bazı bölgelerinde pekmez toprağı



olarak kullanılmaktadır (Taş ve Çetin, 2012). Özdemir ve ark. (2004), toprağın pekmez yapımında kullanılma amacı, kaynatma sırasında sıcaklık 40 – 50 °C olduğunda toprak atarak kazandaki üzüm kırıntısı, kabuk ve diğer partiküllerin tabana çökmesini sağlamak olduğunu ve bu özelliklerinden dolayı, kalsit ağırlıklı işlem görmemiş toprak numunesinin su ve atık su arıtımında kullanılabilirliği üzerine çalışma yaptıklarını vurgulamışlar ve atık su numunesinde 2000 mg/L dozda ve pH 6'da % 80'in üzerinde verim elde etmişlerdir.

Aydın ve ark. (2004), ticari olarak temin edilen bentonit ve montmorillonit ile Cu ve Zn'nin sulu çözülden gideriminde katı konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisi, Freundlich modeli ve pH'ın adsorpsiyona etkisini incelemişlerdir. Katı konsantrasyonu arttıkça bentonit ve montmorillonit killerinin Cu ve Zn ağır metallerini adsorpsiyon yoğunluğunun azaldığını, Freundlich izoterm eğrileri incelendiğinde bentonit ve montmorillonit killerinin her ikisinin de Cu adsorplama kapasitesinin Zn adsorplama kapasitesinden daha yüksek olduğunu ve her iki kilinde Cu ve Zn ağır metallerini adsorpsiyon yoğunluğu pH'ın artmasıyla doğru orantılı olarak arttığını belirtmişlerdir.

Al-Degs ve ark. (2006), ağırlıkça öncelikle alümina silikat ve quartz, ve ikincil olarak kalsit ve dolomit içeren kilden oluşan Ürdün orijinli doğal bir adsorbanı 90 °C'de 0.1 M HNO<sub>3</sub> ile modifiye ederek sulu çözümlerden Zn (II), Pb (II) ve Co (II) giderimini araştırmışlardır. Adsorbanın başlıca mineral yapısının kalsit ve kuvars olduğunu, Zn (II) için; adsorpsiyon kapasitesinin pH 6.5'da 2.860 mmol/g olduğunu, Giles sınıflandırmasına göre L2 izotermi şeklinde olduğunu, Langmuir ve Freundlich modellerine uyumlu olduğunu, kinetik verilere göre yalancı 1.derece kinetik model ve sıvı film difüzyon modeline uyduğunu, yani Zn (II) adsorpsiyonunun adsorbanın dış yüzeyinde meydana geldiğini tespit etmişlerdir. Ayrıca, metallerin adsorpsiyon mekanizmasının esas olarak metal karbonat çökmesinden kaynaklandığını vurgulamışlardır.

Bhattacharyya ve Gupta (2011), doğal ve 200 ml 0.25 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> asitle 373 K'de 3 saat aktive edilen kaolen ve montmorillonit killerinde Cu (II) gideriminde; pH, temas süresi, Cu (II) derişimi, kil miktarı ve sıcaklık gibi değişkenlerle incelemişler, pH>6 üzerinde Cu (II) iyonlarının büyük kısmının tutulduğunu ve 360 dakikada dengeye ulaşıldığını, verilerin Langmuir izotermine ve 2.derece kinetik modele uyduğunu, kaolen-montmorillonit ve aktive edilmiş kaolen-montmorillonit için sırasıyla 9.2, 10.1, 31.8 ve 32.3 mg/g adsorpsiyon kapasiteleri elde edildiğini, entropi artışıyla ve Gibbs enerjisi azalmasıyla reaksiyonun endotermik olarak gerçekleştiğini tespit etmişlerdir.

Rosa ve ark. (2018), Ribeirao Preto – SP/Brezilya orijinli humuslu doğal bir toprağı N<sub>2</sub> atmosferinde 0.1 M NaOH ile ekstraksiyona tabii tutarak organik halini ve 750 °C’de kalsine ederek külünü inorganik halde adsorban olarak kullanarak sulu çözeltilerden Al giderimini incelemişler, pH 4-6 aralığında adsorpsiyonun meydana geldiğini, Al/humus sisteminin Langmuir ve 2.derece kinetik modele uyduğunu, Al/kül sisteminin ise Freundlich ve 1.derece kinetik modele uyduğunu tespit etmişlerdir. Adsorban karakterizasyonlarını ise SEM ve EDS ile gerçekleştirmişlerdir. Humusun küle göre 2.3 kat daha iyi adsorplama kapasitesi olduğunu ve Al iyonlarının adsorban yüzeyindeki hidroksil gruplarıyla iyon değişimi ve kompleksleşme neticesinde tutulduğunu vurgulamışlardır.

### **2.7.1.3. Pelit başlığı, tanen içeren materyaller, *Quercus robur* ve diğer meşe ağacı ürünleri ile yapılan benzer çalışmalar**

Bu çalışma kapsamında kullanılan pelit başlığı doğal adsorbani, literatürde meşe palamudu kapsülü, palamut kapağı ve palamut meyve kadehi gibi isimlerle anılmakta olup, *Quercus robur* L. türünün pelit başlığı ile yapılan kirleticilerin giderimine yönelik benzer bir çalışmaya rastlanmamıştır. Kilic ve ark. (2010), *Quercus robur*’un farklı bölümlerinin potansiyel besin değerini belirlemek için yaptıkları bir çalışmada, kimyasal kompozisyonu ve in vitro gaz üretim tekniğini kullanmışlardır. Bu çalışma kapsamında, pelit başlığı için kimyasal kompozisyon belirlenmiştir.

Kuppusamy ve ark. (2016) tarafından *Quercus robur* türünün meyveleri (pelit) ile sulu çözeltilerden toplam Cr ve Cr (VI) giderimine yönelik kesikli adsorpsiyon çalışması yapılmış olup, elde edilen bulgulara göre toplam Cr için % 95’in üzerinde ve Cr (VI) için % 97.6 giderim verimi elde edilmiş, Cr (VI) giderim mekanizmasının ICP, SEM-EDX ve XRD analizi ile teyit edilen bulgulara göre adsorpsiyon ve indirgenme proseslerinden oluşan karmaşık bir mekanizma olduğunu belirtmişlerdir. Yine, Kuppusamy ve ark. (2017) tarafından *Quercus robur* türünün meyvelerinin (pelit) kabuklarını kullanarak sulu çözeltilerden katyonik boyaların giderimine yönelik bir çalışma yapılmıştır.

Diğer meşe palamudu türleri ile yapılan çalışmalar da mevcuttur. Berraksu ve ark. (2012), *Quercus aegilops* türünden elde edilen ve deri sanayinde sepileme maddesi olarak kullanılan valeks artıklarını (meşe palamudu kapağı küspesi) Salihli-Manisa/Türkiye’de bulunan valeks fabrikasından temin etmişler, boyaların ve Cr

(VI)'nın biyosorpsiyon ile giderimine yönelik bir çalışma yapmışlardır. Modifiye edilmeyen örneklerin nitrik asitle modifiye edilen örneklerle göre daha fazla boya adsorpladığını tespit etmişler ve bunun negatif yüzey yükünün azalmasına bağlı olarak gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Aynı türden (*Quercus alegilops*) ve aynı yerden (Salihli/Manisa) temin edilen meşe palamudu kapağı küspelerinden Timur ve ark. (2010) öncelikle aktif karbon elde etmişler, daha sonra fosforik asit ve çinko klorür ile kimyasal aktivasyonunu gerçekleştirmişler ve bazı asidik ve bazik boyalar ile Cr (VI) ve fenol gideriminde etkisini incelemişlerdir. Sonuçta, dikkate değer bir giderim ve aktif karbon elde edilebildiğini, ürün maliyeti ucuz ve yöntem kolay olduğu için aktif karbon üretiminde kullanılabileceğini belirtmişlerdir. Aranda-García ve ark. (2014) ise Jilotepec/Meksika orijinli *Quercus crassipes* Humb. & Bonpl. ağacının meyve kabukları ile toplam Cr ve Cr (VI) giderimine yönelik kesikli adsorpsiyon deneyi yapmışlar, sonuçta divalent anyonların ( $SO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$ ) toplam Cr ve Cr (VI) gideriminde oldukça etkili olduğunu belirtmişlerdir.

Murathan ve Koçyiğit (2013) tarafından yapılan bir çalışmada hangi tür olduğu belirtilmeyen bir meşe palamudunun yemişi (meyvesi), kabuğu ve kadehi kullanılarak dolgulu yatakta kadmiyum iyonlarının giderimine yönelik bir çalışma yapılmış, sonuçta meyve, kabuk ve kadeh kısımlarında kadmiyumun tutulma oranının meyveden kadehe doğru arttığı görülmüştür. Kadeh için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 40.24 mg/g olarak tespit edilmiştir. Bu durumu, tanenlerin yüksek ağır metal bağlama kapasitesine ve meyveden kadehe doğru tanen oranının artmasına bağlamışlardır.

Literatür sonuçlarına göre, tanenlerin adsorpsiyon mekanizmasında etkili olduğu anlaşılmaktadır. Tanenlerle ilgili olarak yapılan çalışmalar da mevcuttur. Aydın ve Üstün (2007), tanenlerin bitkilerde bulunan doğal polifenoller olduğunu, tanenlerin proteinler-metal iyonları-amino asitler ve polisakkaritlerle kompleks oluşturduğunu, antiparaziter, antibakteriyel ve antioksidan etki gibi farmakolojik özellikleri olduğunu belirtmişlerdir. Fenolik bileşiklerin antioksidan etkilerinin redoks özelliklerinden ve iyi bir hidrojen vericisi olmalarından kaynaklandığını ve Anadolu'da bazı meşe türlerinin bakır, kurşun tuzları ve alkaloidlerle zehirlenmelerde antidot olarak kullanıldığını aktarmışlardır.

*Quercus robur* dışındaki bazı türler için meşe ağaçlarının kimyasal kompozisyonuna yönelik çalışmalarda yapılmıştır (Eyüboğlu, 2010; Karaoğul ve ark., 2017). Uğur (2008), sumaktan elde edilen tanenle üretilen reçinelerle sulu çözeltilerden Cu (II), Pb (II) ve Zn (II)'nin kesikli adsorpsiyon prosesi ile giderimini araştırmıştır. Bu

çalışmalarda, tanen ve diğer kimyasal bileşenlerle ilgili ayrıntılı bilgiler mevcuttur.

Goh ve ark. (1986), sulu çözültiden Cu ve Zn'nin sulu çözültiden tutulmasını Al çökeltme ürünleri ile tannik asit yokluğunda ve tannik asit varlığında incelemişlerdir. Tannik asit yokluğunda oluşan kristalize alüminyum hidroksitlerin düşük özgül yüzey alanına sahip olduğunu ve adsorpsiyon kapasitesinin az olduğunu, tannik asit varlığında ise Al ile çökeltmede özgül yüzey alanının arttığını ve bununla birlikte adsorpsiyon kapasitesinin arttığını gözlemlemişlerdir. Bu sonucun, Al çökeltme ürünlerinin tannat (tannik asit tuzu veya esteri) ligandlar ve maruz kalan kenarlar, karboksilat ve fenolik gruplar tarafından yüzeyindeki yapısal bozulmalara bağlı olduğunu belirtmişlerdir. Badawi ve ark. (2017), modifiye kitosan biyopolimeri elde etmek için tannik asit ile kitosanı reaksiyona sokarak, endüstriyel atık sulardan Al (III) ve Pb (II) metal iyonlarını adsorbe etmek için kullanmışlardır. Adsorpsiyon sürecini etkileyen faktörler biyosorbent miktarı, ilk metal iyonu konsantrasyonu ve ortamın pH'ı olduğunu ve adsorpsiyon etkinliğinin, biosorbent miktarının ve ortamın pH'ının artmasıyla önemli ölçüde arttığını gözlemlemişlerdir. Adsorpsiyon dengesinin Freundlich modeline ve Adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci dereceden kinetik model ve gözenek içi difüzyon modeli ile gerçekleştiğini ve modifiye edilmiş biyopolimerlerin, Pb (II) ve Al (III) metal iyonlarının ortamdan çıkarılması için etkili biyosorbentler olduğunu tespit etmişlerdir.

Karamać (2009) ise ceviz, fındık ve badem çekirdeklerinden elde ettiği tanen içerikleriyle Cu (II), Zn (II) ve Fe (II) şelatlaşması deneyini yapmıştır. Bakır iyonları, fındık, ceviz ve bademlerin tanen fraksiyonlarının bileşenleri tarafından en etkili şekilde şelatlandığını, 0,2 mg / test ekleme seviyesinde, ceviz tanenlerinin neredeyse % 100'ünün Cu (II) ile kompleks yaptığını, Zn (II) için ise değişik değerler elde ettiğini ve badem tanenleri ile % 84, cevizle % 87 Zn (II)'nin şelatlaştığını, fındık tanenlerinin ise şelatlaşmadığını bildirmiştir.

Son yıllarda polihidroksi fenollerin dolayısıyla taninlerin indirgeyici özelliklerinden yararlanılarak yapılan çalışmalar da mevcuttur. Lee ve Park (2011), hidroksi fenollerin bifazik kinetik olarak kontrol edilen indirgeyici özelliğinden yararlanarak Au (III) iyonlarını indirgemişlerdir. Arslantürk ve Can (2013)'a göre asitli ortamlarda polihidroksi fenol yapısındaki kateşoller hızla kendi kendini yükseltgeyerek kinona dönüşmekte ve bu sırada ortama 2 proton ve 2 elektron vermekte, bu esnada ortamdaki altın gibi değerli metaller indirgenmektedir. Bu nedenle, meşe palamudu kadehlerinin indirgeyici özelliğinden yararlanarak elektronik atık devrelerde bulunan

değerli metallerin geri kazanılması mümkündür.

Argun ve ark. (2007), Konya/Türkiye'den sağladıkları *Quercus coccifera* meşe türünün odun talaşını asitle aktive ederek sulu çözeltilerden Cu, Ni ve Cr giderimini araştırmışlar, elde ettikleri verilerle adsorpsiyon modelini, kinetik ve termodinamik verilerini ortaya koymuşlardır. Adsorpsiyona etki eden ana parametrelerden karıştırma hızı, adsorban dozajı, temas süresi ve pH etkisini incelemiştirler. 0.1-100 mg/L aralığında başlangıç konsantrasyonlarıyla çalışılmış, adsorpsiyon izotermi Langmuir ve D-R modeline uyum sağlamış, reaksiyon kinetiği yalancı 2.derece ve adsorpsiyon prosesi kendiliğinden endotermik olarak gerçekleşmektedir. Cu (II) için maksimum giderim verimi % 93 bulunmuş ve maliyet bakımından dolar bazında bazı çalışmalarla karşılaştırıldığında oldukça kullanılabilir bir adsorban olduğu vurgulanmıştır.

Ashwini ve ark. (2018), hangi tür olduğu belirtilmeyen Bangalore/Hindistan orijinli bir meşe talaşının doğal ve modifiye örneklerini adsorban olarak kullanarak sulu çözeltilerden Cu (II) giderimine yönelik bir kesikli adsorpsiyon çalışması yapmışlardır. Adsorban karakterizasyonları için FTIR kullanmışlar, adsorpsiyonu etkileyen ana parametreler olarak pH, adsorban dozajı, temas süresi ve karıştırma hızının etkilerini incelemiştirler. Doğal adsorban Freundlich, asitle modifiye adsorban Langmuir modeline uyumlu bulunmuştur. Ancak, doğal adsorbanın modifiye adsorbandan daha fazla giderim kapasitesine (% 97.1) sahip olduğu vurgulanmıştır.

### 2.7.2. Çalışılan metaller bakımından diğer doğal adsorbanlarla yapılan çalışmalar

Literatür verilerine bakıldığında, son yıllarda doğal adsorbanlar ve adsorpsiyonla ilgili çalışmaların sayısının oldukça arttığı görülmektedir. Bazı araştırmacılar (Khan ve ark., 2008; Sen Gupta ve Bhattacharyya, 2011; Bilal ve ark., 2013; Iakovleva ve Sillanpää, 2013; Kyzas ve Kostoglou, 2014; Zwain ve ark., 2014; De Gisi ve ark., 2016; Al-Saydeh ve ark., 2017; Uddin, 2017; Afroze ve Sen, 2018; Krstić ve ark., 2018) kullanılan adsorban çeşitleri veya araştırılan kirleticilerle ilgili kullanışlı derlemeler yapmış ve diğer araştırmacıların yararlanmasını sağlamışlardır.

Bu çalışma kapsamında ele alınan Zn, Cu ve Al kirleticilerinin çeşitli doğal adsorbanlarla gideriminde; modifikasyon durumları, adsorpsiyon şartları (pH, başlangıç konsantrasyonu, karıştırma hızı, temas süresi ve adsorban dozu) ve elde edilen denge, kinetik ve termodinamik verilerle ilgili bazı çalışmalardan örnekler Çizelge 2.17'de verilmiştir.

Çizelge 2.17. Sulardan Zn, Cu ve Al gideriminde çalışılan bazı doğal adsorbanlarlar

Kirletici metal	Adsorban	Adsorpsiyon verileri	Denge, kinetik ve termodinamik veriler	Referans
Cu (II)	Doğal kavak talaşı Modifiye k. talaşı (Mod: %1 NaHCO <sub>3</sub> )	50 mg/L, 5 g/L pH:5, 200 rpm 50 dak	5,432 mg/g 13,495 mg/g Langmuir	Acar ve Eren (2006)
Cu (II) Zn (II)	Tavuk tüyleri Alkali modifiye SDS modifiye	50 mg Cu/L 100 mg Zn/L Doz: 5 mg/ml 20 dak	0,08 Cu, 0,10 Zn 0,12 Cu, 0,14 Zn 0,14 Cu, 0,18 Zn mmol/g Freundlich	Al-Asheh ve ark. (2003)
Cu (II)	Çay atığı Dolomit	pH:4.5 pH:7 200 mg/L, 6 saat	237.7mg/g 150.4 mg/g Langmuir ve Freundlich, yalancı 2.derece	Albadarin ve ark. (2014)
Al (III)	Nişasta Aktif karbon Odun kömürü Kil	pH 6-6.5, 30 °C 100 mg/L, 90 dak 0.25 g/25 ml	$\Delta G^\circ$ : -4183 kJ/mol $\Delta G^\circ$ : -13612 kJ/mol $\Delta G^\circ$ : -991 kJ/mol $\Delta G^\circ$ : -2257 kJ/mol Endotermik ve yalancı 1.derece	Choksi ve Joshi (2007)
Cu (II) Zn (II)	Kireçtaşı Zeolit Kırmızı çamur İstiridye kabuğu	50 mg/L 100 rpm 0.5 g/30 ml pH:8 25 dk	2.97 Cu, 0.99 Zn mg/g, Y 1.derece 2.98 Cu, 1.76 Zn mg/g, Y 1.derece 2.97 Cu, 2.99 Zn mg/g 1.der, 2.der 2,96 Cu, 1.47 Zn mg/g, Y 1.derece	Shin ve ark. (2014)
Cu (II) Zn (II)	Kireçtaşı	pH:8.5 2 mg/L 300 rpm, 60 dak	% 90 üz. giderim Freundlich ve Langmuir	Aziz ve ark. (2008)
Zn (II)	Balık kemiği unu (Mod:0.1 M NaOH)	pH:5 1.8 g/100 ml 12 saat	%98 giderim Yalancı 2.derece	Lim ve ark. (2012)
Al (III)	Kitosan	pH:4, 30 °C 20 mg/L 0.01 g/50 ml	Langmuir Yalancı 2.derece q <sub>e</sub> :45.8 mg/g $\Delta H^\circ$ :53.7 kJ/mol $\Delta G^\circ$ :103.5 kJ/mol $\Delta S^\circ$ :-164.4 J/molK	Septum ve ark. (2007)
Cu (II)	<i>Rhizopus oligosporus</i> kültürü	pH:5, 30 °C 150 rpm 0.1g/100 ml 100 mg/L	q <sub>max</sub> : 28.32 mg/g Langmuir Yalancı 2.derece $\Delta H^\circ$ :-240.3 kJ/mol $\Delta G^\circ$ :-24.6 kJ/molK $\Delta S^\circ$ : -0.71 kJ/molK	Ozsoy ve ark. (2008)
Al (III)	<i>Rhodococcus opacus</i>	pH:5, 25 °C 2 g/L 50 mg/L 175 rpm	q <sub>max</sub> : 41.59 mg/g %92 giderim Temkin modeli Redlich-Peterson E:15.04 kJ/mol Kimyasal adsorp. Yalancı 2.derece Sıvı film difüzyon	Cayllahua ve Torem (2010)

### 2.7.3. Adsorbanın maliyet analizi ve kullanılabilirliği

Günümüzde, kirleticilerin giderimi için en yaygın kullanılan adsorban malzeme aktif karbondur, ancak aktif karbonun maliyeti, rejenerasyonu ve atık problemi gibi konular daha ucuz yeni adsorbanların araştırılmasını bir gereklilik haline getirmiştir (De Gisi ve ark., 2016; Afroze ve Sen, 2018).

Kyzas ve Kostoglou (2014), adsorbanların tekno ekonomik analizini yaparken modifikasyon, adsorpsiyon kapasitesi, adsorban miktarı, adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü oranı, bu döngülerden sonraki kapasite kaybı, adsorbanın tahmini üretim maliyeti ve giderimi yapılacak kirleticinin miktarı dikkate alınarak adsorbanların karşılaştırılmasını ve uygunluk sırasının belirlenmesini önermiştir.

Argun (2007), adsorbanların maliyetini \$/kg olarak eşitlik (2.31)'de verilen formüle göre hesaplamıştır. Burada,  $M_m$ : modifikantın tipine göre \$ L-1 veya \$ kg-1 olarak maliyeti,  $V_m$ : modifikasyon için harcanan kimyasalın miktarı (L veya kg olarak) ve  $A_a$ : modifiye edilen adsorbanın miktarını (kg) ifade etmektedir.

$$\text{Maliyet } (\$/kg) = (M_m * V_m) / A_a \quad (2.31)$$

Vreysen ve ark. (2008), adsorpsiyon-flokülasyon sisteminin kullanıldığı bir işletmede; toplam işletme giderinin adsorban maliyeti (çamurunun arıtımını da içerecek şekilde hesaplanmalı) ve elektrik maliyetinden kaynaklandığını belirtmiş, elektrik maliyetinin eşitlik (2.33)'de verilen formüllere göre hesaplanmasını önermiştir.

$$G = \sqrt{\frac{P}{V\mu}} \quad V = QT \quad (2.32)$$

Burada  $G$ , ortalama hız katsayısı;  $V$ , su hacmi;  $\mu$ , suyun dinamik viskozitesi ( $8.9 \times 10^{-4}$  Pa.s);  $P$ , güç ihtiyacı (Watt),  $Q$ , akış hızı ( $m^3/h$ ) ve  $T$ , zaman (h). Eşitlik (2.33)'de verilen formüllere göre iki farklı şekilde operasyonel elektrik maliyeti hesaplanabilir ve hesaplanan değer güncel enerji maliyeti ile çarpılarak maliyet/para birimi bulunabilir.

$$P = G^2 Q T \mu \quad [W] \quad \frac{P}{Q} = \frac{G^2 T \mu}{1000} \quad \left[ \frac{kWh}{m^3} \right] \quad (2.33)$$

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Araştırmanın Tasarımı

Araştırma kapsamında kullanılan doğal adsorbanların tamamı Karaman ilinden ücretsiz olarak temin edildi. Açık havada ve güneş altında kurutuldu, parçalanıp kırıldı ve elekten geçirildi. Böylece, içeriğindeki safsızlıklardan ayrılması ve uygun parçacık boyutlarına ayrılması sağlandı. Adsorpsiyon kapasiteleri ve adsorpsiyona etki eden faktörleri belirlemek için kesikli adsorpsiyon deneyleri spektrofotometrik metodlar ile Zn Cu ve Al için HACH Lange hazır kitler kullanılarak, sırasıyla Zincon (Anonymous, 2014), CuVer1 (Anonymous, 2017) ve Aluminon (Anonymous, 2018) metodlarına göre yapıldı. Elde edilen verilerle denge, kinetik ve termodinamik hesaplar yapıldı. Çalışılan adsorban örneklerinin tamamı kurutulup, kilitli poşetler içinde muhafaza edildi. Bu aşamaya kadar deneylerle ilgili faaliyetler Karaman Halk Sağlığı Laboratuvarı ve Selçuk Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi ve Konya Teknik Üniversitesi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü laboratuvarlarında gerçekleştirildi.

Adsorban malzemelerle ilgili XRD ve SEM+EDX analizleri ise hizmet alımı yoluyla Karamanoğlu Mehmet Bey Üniversitesi BİLTEM laboratuvarlarında gerçekleştirildi.

#### 3.2. Kullanılan Doğal Adsorbanlar ve Hazırlanmaları

##### 3.2.1. Kazımkarabekir taşı (T)

Kazımkarabekir taşı, ilçe sınırlarında belirli alanlarda yerin 1-1.5 m altından çıkarılan, 5-10 cm kalınlığında büyük parçalar halinde çıkarılan, beyaz renkli, ilk çıktığında yumuşak yıllar geçtikçe sertleşen, geçmişi yüzyıllar öncesine dayanan birçok tarihi eserde ve günümüzde ev, bahçe duvarı, çevre düzenlemesi gibi yapılarda kullanılan ve bölgede kasaba taşı olarak bilinen doğal bir taştır (Anonim, 2009). Tapur (2008), kasaba taşının göl kalkerini belirttiği. Göl kalkerini; beyaz renkli, tabakalı, içerisinde fosil bulunmayan, geçirimsiz olduğu için fazla aşınmamış, yamaçlarda kornişler meydana getiren ve sel sularının tesiri ile erime şekilleri ile meydana gelen yapılardır (Çetintaş, 1971). Şekil 3.1.a'da yapı taşı olarak kullanımı,



Şekil 3.1.b’de doğal adsorban olarak hazırlanışı ve Şekil 3.1.c’de doğal adsorbanın ham hali gösterilmiştir.

Kazımkarabekir/Karaman’da bir taş ocağı işletmesinden külçe halinde temin edilmiştir. Öncelikle dış yüzeyi temizlendi. Parçalanıp kırılarak küçük parçalara ayrıldı, küçük granüller haline gelene kadar havanda dövüldü ve elek ile parçacık boylarına ayrıldı. Açık havada, güneş altında kurutuldu. Hazırlanan örnekler, hava almayacak şekilde cam kavanozlarda saklandı.

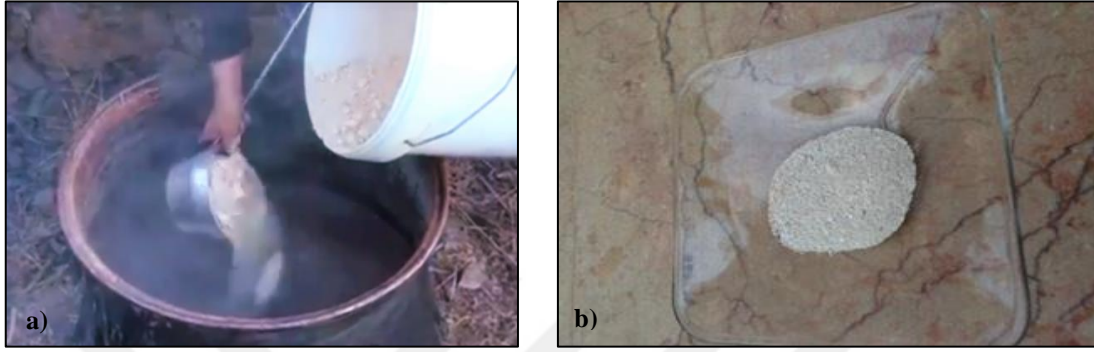


Şekil 3.1. Kazımkarabekir taşı (T) ile ilgili görseller: a) doğal yapı taşı olarak kullanımı, b) doğal adsorban olarak hazırlanması, c) doğal adsorbanın ham hali

### 3.2.2. Karaman pekmez toprağı (PT)

Pekmez toprağı (Şekil 3.2.b), Merkez/Karaman’da Elmaşehir Mahallesi sınırlarında bulunan açık araziden çıkararak kullanan pekmez üreticisinden temin edilmiştir. Pekmez yapımında, pekmez şirasına katılarak asitliği azaltmak ve süzülmesini kolaylaştırmak için kullanılan beyaz-krem renkli bir topraktır. Alınan toprak örneği elenerek içeriğindeki ot, çakıl vb. maddelerden kurtarıldı ve parçacık boyutlarına ayrıldı, açık havada güneş altında kurutuldu. Hazırlanan örnekler, hava almayacak şekilde cam kavanozlarda saklanmıştır.

Pekmez toprağı, asit oranı yüksek pekmezlerde kullanılması tavsiye edilen ve %50-90 oranında kalsiyum karbonat içeren ince taneli topraklardır. Halk arasında ak toprak olarak bilinir. 100 kg üzüm şirasına yaklaşık 1-5 kg toprak kullanılır. Şıranın durultulması, asitliliğinin ve ekşiliğinin giderilmesi, şıra içinde kalan (üzüm) posalarının çöktürülmesi ve kıvamlılığın sağlanması amacıyla kullanılır (Yalçın, 2016).



Şekil 3.2. a) Pekmez yapımında toprak katılması, b) Karaman pekmez toprağı (PT) ham hali

### 3.2.3. Pelit başlığı (P)

Meşe cinsine dahil 280 kadar tür, yeryüzünde kuzey yarımkürede geniş bir yayılış gösterirler. Pek çok tür ülkemizde doğal olarak yayılım gösterir. Çoğunlukla kışın yaprağını döken, bazıları da hep yeşil ya da yarı- hep yeşil olan çoğu büyük ağaçlardır. Park ve bahçelerde peyzaj amacıyla kullanılan bir ağaç türü olup, meyvesi, palamut (pelit) ve başlık (kadeh) kısımlarından oluşur. Meyveleri silindir veya yumurta şeklinde, kadeh formunda bir muhafaza içindedir. Rüzgâra ve kirli havaya dayanır. Önemli türlerinden *Quercus robur*; Marmara, İç Anadolu, Akdeniz ve Batı Karadeniz bölgelerinde saf ve diğer türlerle karışık olarak yetişir. 1000 m yükseklikte bile yaşama imkânına sahiptir. Genellikle serin, derin, besince zengin topraklardan hoşlanır. Yaz yeşili yaprakları kısa saplıdır. Sonbaharda yapraklar kahverengine döner. Çiçeklenme dönemleri nisan – mayıs ayları arasındadır. Meyveleri ekim ayında olgunlaşır ([http://hbogm.meb.gov.tr/modulerprogramlar/kursprogramlari/bahcecilik/moduller/sus\\_agaclari.pdf](http://hbogm.meb.gov.tr/modulerprogramlar/kursprogramlari/bahcecilik/moduller/sus_agaclari.pdf) Ziyaret Tarihi: 02 Nisan 2019).

Türkiye’de yayılış gösteren Fagaceae (Kayıngiller) familyasının bir cinsi olan meşelerin yaklaşık 30 türünün meyveleri bir ayırım yapılmaksızın palamut olarak adlandırılmaktadır. Bununla beraber ekonomik önemi olan palamutların elde edildiği türler *Quercus cerris* L. (Türk meşesi), *Quercus ithaburensis* Decne subsp. *Macrolepis*

(Kotschy) Hedge-Yalt (Palamut Meşesi) ve *Quercus robur* L. (Saplı meşe) dir. Odunu, kabuğu, palamudu kullanılmaktadır. Ayrıca meyveleri, kadehleri ve kadehlerin üzerinde bulunan tırnaklarıda kullanılır. Palamut meşesinin hidrolize olabilen taneni yani sepileyici maddesi vardır. Bu maddenin bulunma oranı meyve, kadeh ve tırnak bölümlerinde farklı olup, pelit % 6-10, kadeh % 27,5, tırnaklar ise % 34-50 civarında gallik tanen içerir. Bunun dışında kadehlerde %10-15 oranında su, meyvelerde ise tanenin dışında şeker (glikoz) bulunmaktadır. Şekerin bulunma oranı da pelitlerde % 9, kadehlerde ise % 2,7 kadardır. Deri sanayiinde toz veya hülasa haline getirilen palamut kadeh ve tırnakları yalnız veya diğer sepi maddeleri ile karıştırılarak kullanılmaktadır. Tekstil sanayiinde de ipekli kumaşların siyaha boyanmasında yararlanılmaktadır ( <https://atib.ogm.gov.tr/Sayfalar/T%C4%B1bbi%20ve%20Itri%20Bitkilerimizi%20Tan%C4%B1yal%C4%B1m/Palamutmesesi.aspx> Ziyaret Tarihi: 2 Nisan 2019).

Kadehin pulları tüylüdür. Palamut 1,5-2 cm çaplı, 2-4 cm boyunda ve ucu sivridir. Tazeyken yeşil, olgunlaştığında kahverengi olur. Bir yılda olgunlaşır. Sapları, "robur" alttüründe ince ve uzun, "pedunculiflora" türünde ise kalın ve kısadır (<http://www.agaclar.org/agac.asp?id=293> Ziyaret Tarihi: 2 Nisan 2019). *Quercus robur* L. bitkisinin bilimsel sınıflandırması da Çizelge 3.1’de verildiği gibidir.

**Çizelge 3.1.** *Quercus robur* subsp.*robur* (Saplı meşe) bilimsel sınıflandırması

Bilimsel Sınıflandırma	
Alem:	Plantae (Bitkiler)
Şube/filum:	Tracheophyta
Sınıf:	Magnoliopsida (Kapalı tohumlular)
Takım:	Fagales
Familya:	Fagaceae (Kayıngiller)
Cins:	<i>Quercus</i> L. (Meşe)
Tür:	<i>Quercus robur</i> L.
Alt tür:	<i>Quercus robur</i> subsp. <i>robur</i>

Bu çalışmada kullanılan pelit başlıkları, Merkez/Karaman’da Beyazkent Mahallesi sınırlarında bulunan Karaman Halk Sağlığı Laboratuvarı bahçesinde bulunan Saplı Meşe (*Quercus robur* subsp. *robur*) ağacından elde edildi (Şekil.3.3). Ağaçtan düşen pelitler toplandı, başlıkları toplandı, başlıklar saplarından ayrıldı; saf su ile yıkanarak açık havada güneş altında kurumaya bırakıldı. Kurutulan örnekler, havanda

dövülerek parçalandı ve elenerek parçacık boyutlarına ayrıldı. Hazırlanan örnekler, hava almayacak şekilde cam kavanozlarda saklandı.



Şekil 3.3. Saplı meşe (*Quercus robur* L.) ağacı, yaprağı ve palamut (pelit) başlıklarına ait görseller



Şekil 3.4. Pelit başlığından elde edilen doğal adsorban

### 3.3. Deney Süreci

#### 3.3.1. Deney malzemeleri

Analizler için; otomatik pipet (1-5 ml) ve ucu, pipet (5-10 ml), balon joje (100-500-1000 ml), erlen (250 ml), cam huni (50-100 mm), mezür (25-50-100 ml), nüçe erleni (250 ml-500 ml), beher (100-500 ml), cam tüp (25 ml), tüp sporu, tartım kağıtları, tartım kapları, kilitli naylon poşet, parafilm ve filtre kağıtları (Whatman, 125 mm) kullanıldı.

#### 3.3.2. Deney kimyasalları

Araştırmamız kapsamında; Zn, Cu, ve Al için 1000 ppm standart çözeltileri

kullanılarak, 10 mg/L stok çözeltilerden hazırlanan 0.1, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 ve 2.5 mg/L'lik çözeltileri hazırlandı, pH ayarlamaları için 0.1 N HCl ve 0.1 NaOH çözeltileri ile malzemelerin temizliği için 1:1 HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O çözeltisi kullanıldı.

### 3.3.3. Deney cihazları

Deneylerde, çalkalamalı inkübatör ( ZHWY-200B), uv-visible spektrofotometre ( Hach Lange Dr.2800 ve Dr.3900 modelleri), pH cihazı (WTW multi720), hassas terazi (Precisa 205A), orbital çalkalayıcı (Heidolph-unimax 1010), etüv (NÜVE F 500) ve vakum pompası (SARTORIUS-Microsart® e.jet) cihazları kullanıldı.

### 3.3.4. Deney metodları

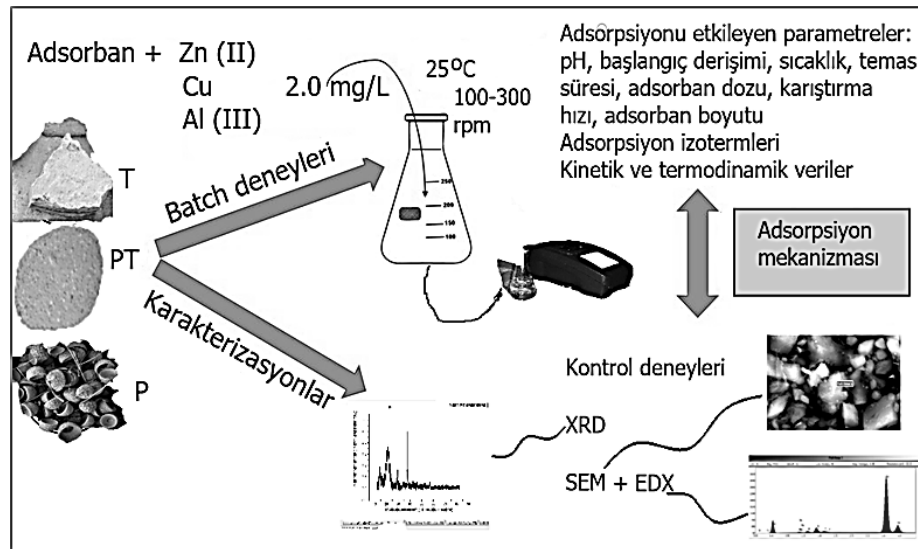
Hach Lange hazır reaktif testler kullanılarak, aşağıdaki test prosedürlerine göre deneyler yapıldı. Bunlar:

Cu için CuVer1 reaktif test ile Bicinchonitate metodu, Al için AluVer3, Askorbik asit ve Bleaching3 reaktif testleri ile Aluminon metodu, Zn için Zincover5 reaktif test ve Sikloheksan ile Zincon metodu.

Deneylerde uygulanan ölçüm aralıkları, kullanılan dalga boyları ve gözlenen değişimler şunlardır:

Zn için 0.01 - 3.00 mg/L ölçüm aralığı ve 620 nm dalga boyunda, kırmızımsı-turuncu renkten Zn (II) derişimine göre kahverengi renge dönüşme gözlendi (Şekil 3.6.d). Cu için 0.04 – 5.00 mg/L ölçüm aralığı ve 560 nm dalga boyunda, Cu varlığında numune renginden mor renge dönüşme gözlendi (Şekil 3.6.e). Al için 0.008 - 0.80 mg/L ölçüm aralığı ve 522 nm dalga boyunda, Al (III) varlığında turuncudan turuncu-kırmızı renge dönüşme gözlendi (Şekil 3.6.f). Al (III) ölçüm aralığı çalışılan ölçüm aralıklarının altında olduğundan, Al çalışılan tüm numelerde ¼ seyreltme yapıldı.

Ayrıca, deneylerde metallerin çözeltilerden ayrılması için filtrasyon metodu (doğal akışlı) ve hızlı filtrasyon metodu (vakum pompası, nüçe erleni (250 ml) ve filtre kağıdı) uygulandı. Kontrol deneylerinde, analizlerden önce adsorbanların nem kontrolü için % nem tayin (etüv fırını) metodu uygulandı. İstenilen adsorban boyutunun ayarlanması ve kontrolü için ise sallayıcı ve elek takımları kullanıldı.



Şekil 3.5. Deney kurgusunun şematize gösterimi

### 3.3.5. Deney kurgusu

#### 3.3.5.1. Kontrol deneyleri

Doğal adsorbanlar T, PT ve P için kontrol deneyleri kapsamında nem tayini ve adsorban boyunun ayarlanmasına yönelik deneyler ile standart çözeltiler ile Zn (II), Cu ve Al (III) miktarına yönelik kontrol deneyleri yapıldı. Doğal adsorbanlar T, PT ve P için 105 °C'de etüv kullanılarak, nem tayinleri gravimetrik analiz ile yapıldı.

Doğal adsorbanlar T, PT için 1 g/100 ml saf su, P için 0.5 g/100 ml saf su 200 rpm karıştırma hızında 24 saat muamele edildi. Süre sonunda, filtre edilen örneklerde süzüntüde Zn (II), Cu ve Al (III) analizleri bölüm 3.3.4'e göre yapıldı.

#### 3.3.5.2. Adsorpsiyon deneyleri

Doğal adsorbanların giderim özelliklerinin araştırılması amacıyla pH, başlangıç derişimi, sıcaklık, temas süresi, adsorban dozu, karıştırma hızı ve adsorban boyutu optimizasyonuna yönelik kesikli adsorpsiyon deneyleri yapıldı. Şekil 3.5'de deneylerle ilgili görsellere yer verilmiştir. Deneylerde; pH 4, 5, 6, 7 ve 8; 0.1, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 ve 2.5 mg/L başlangıç metal derişimi, 25, 35 ve 45 °C sıcaklık, 0, 5, 15, 30, 60 ve 120 dak temas süresi, T ve PT için 0.25, 0.50, 1.0, 1.5 ve 2.0 g/100 ml ve P için 0.1, 0.25, 0.50, 0.75 ve 1.0 g/ 100 ml adsorban dozu, 50, 100, 200, 300 ve 350 rpm karıştırma hızı ve 300, 600 ve 1000 µ adsorban boyutu çalışma koşulları uygulanmıştır.



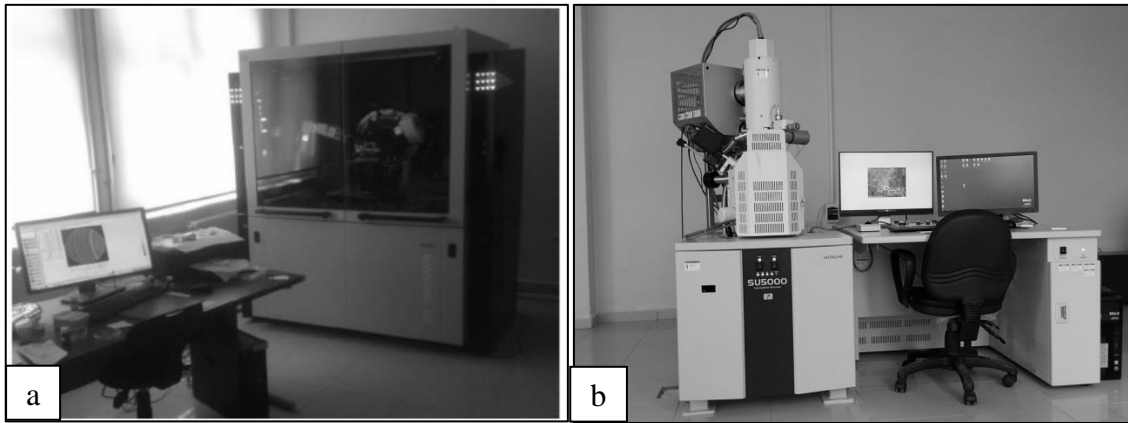


**Şekil 3.6.** Deneysel çalışmalardan görüntüler a) Stok çözeltilerin hazırlanması, b) Metal çözeltileri, c) Çalkalamalı inkübatörle deney, d) Zn (II) için spektrofotometre analizleri, e) Cu (II) için spektrofotometre analizleri, f) Al (III) için spektrofotometre analizleri

### 3.3.5.3. Karakterizasyon deneyleri

T, PT ve P adsorbanlarının tamamının yüzey morfolojileri ve karakterizasyonu için yapılan XRD ve SEM+EDX analizleri için Karamanoğlu Mehmet Bey Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Merkezinden hizmet alımı yapıldı. Deneylerde “BRUKER D8 ADVANCE with DAVINCI” X Işını Difraktometresi (XRD) cihazı ve “HITACHI SU5000” EDX donanımlı Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (SEM+EDX) cihazı kullanılmıştır.

X-Işını Kırınım yöntemi (XRD), her bir kristal fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak X-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır. Her bir kristal faz için bu kırınım profilleri bir nevi parmak izi gibi o kristali tanımlar. X-Işını Kırınım analiz metodu, analiz sırasında numuneyi tahrip etmez ve çok az miktardaki numunelerin dahi analizlerinin yapılmasını sağlar. XRD ile toz, katı ve ince film şeklindeki fazlar, fazların boyutu, fazların miktarı, kristal boyutu, latis parametreleri, yapıdaki değişimler, kristal yönlenmesi, atom pozisyonları incelenebilir (<https://arum.ogu.edu.tr/Sayfa/Index/19/x-isinlari-xrd-ve-xrf-analiz-birimi> Ziyaret tarihi: 5 Nisan 2019).



**Şekil 3.7.** Adsorban karakterizasyonu için hizmet alınan cihazlar: a) XRD cihazı b) SEM+EDX cihazı

Taramalı Elektron Mikroskopisi’nde (SEM), elektron kaynağından koparılan elektronlar vakum altında bulunan bir kolonda toplayıcı mercekler yardımıyla numune üzerine düşürülmekte, numune yüzeyinde bulunan atomlarla elektron demetinin etkileşmesi sonucunda ortaya çıkan parçacıklar ve x-ışınları detekte edilerek, örneğin yüzey yapısı ve kimyasal kompozisyonu hakkında bilgi edinilmektedir. Yüzey atomlarından saçılan ikincil elektronlar örnek yüzeyi hakkında bilgi verirken, geri



saçılan elektronlar farklı kimyasal kompozisyonlara sahip bölgeler arasındaki kontrast farkı vasıtasıyla örnek yüzeyindeki elementer farklılıkların tespitine ve elektron geri saçılım difraksiyonu (EBSD) görüntüsü sağlayarak, örneğin kristalografik yapısını belirlemede yardımcı olurlar. Örnekle elektron demetinin etkileşmesi sonucu ortaya çıkan x-ışınları ise bir EDS dedektörü tarafından toplanarak, Eneji-Dağılımlı X-Işınları Spektroskopisi'nde (EDX) kullanılmaktadır (<https://arum.ogu.edu.tr/Sayfa/Index/80> Ziyaret tarihi: 5 Nisan 2019).

### 3.3.6. Deneysel hesaplamalar

#### 3.3.6.1. Adsorpsiyon modelleri

Giderim verilerinden hareketle uygun adsorpsiyon modelinin belirlenmesi için lineerize edilmiş Langmuir, Freundlich, D-R ve Temkin izotermi ile çalışıldı. Lineerize Langmuir, Freundlich, D-R ve Temkin izotermi hesaplarında kullanılan eşitlikler sırasıyla eşitlik (2.9), (2.11), (2.12) ve (2.14)'de verilmiştir. Ayrıca, Langmuir modeli dağılma sabiti  $R_L$  için eşitlik (2.10), D-R modelinden adsorpsiyon enerjisi  $E$  için eşitlik (2.13) ve tüm adsorpsiyon deneylerinde % giderim verimi eşitlik (2.8)'de verilmiştir. Hesaplamalar bölüm 2.5.1 ve 2.5.2'de açıklandığı şekilde yapılmıştır.

#### 3.3.6.2. Adsorpsiyon kinetikleri

Kinetik model belirlemek için Lagergren yalancı 1.derece kinetik model, Yalancı 2.derece kinetik model, Boyd eşitliği ve Sıvı film difüzyon modeli ile çalışıldı. Lineerize yalancı 1.derece kinetik model, Yalancı 2.derece kinetik model, Boyd eşitliği ve Sıvı film difüzyon modelini hesaplamak için kullanılan eşitlikler sırasıyla eşitlik (2.17), (2.18), (2.19) ve (2.22)'de verilmiştir. Ayrıca, sıvı film difüzyon modeli için film difüzyon sabiti  $D_f$  eşitlik (2.23)'de verilmiştir. Hesaplamalar bölüm 2.5.3'de açıklandığı şekilde yapılmıştır.

#### 3.3.6.3. Termodinamik hesaplamalar

Gibbs serbest enerji değişimi  $\Delta G^\circ$ , entalpi değişimi  $\Delta H^\circ$ , entropi değişimi  $\Delta S^\circ$  hesaplamaları eşitlik (2.26), (2.27) ve (2.28) ile bölüm 2.5.4'e göre yapılmıştır.

## 4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

### 4.1. Doğal Adsorbanların ve Kirletici Metallerin Seçimi

Sulardan doğal adsorbanlarla metallerin giderimi konusunda çalışmaların başladığı hazırlık döneminde yapılan ilk çalışmalar, doğru adsorbanları belirleme ve çalışılacak kirletici metalleri belirlemek üzerine yapılmıştır. Araştırma çalışmalarında kullanılmak üzere üç doğal adsorban ve üç kirletici metal seçimi hedeflenmiştir.

#### 4.1.1. Hazırlık döneminde yapılan ön çalışmalar

Çok sayıda doğal adsorban alternatif malzeme (sığır kuyruğu bitkisi, Ermenek pekmez toprağı, Ermenek killi toprak örneğı, Kazımkarabekir taşı, çam kozalağı, yağsız koyun yünü, kurumuş kristalize çam reçinesi, pelit başlığı, karaman pekmez toprağı, Kalaba yeşil toprağı ve Karadağ volkanik tüfü) ile çeşitli kirletici metal alternatifleri (B, Cu, Zn, Al ve Ni) kullanılarak kesikli adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır.

Deneylerde kullanılan kirleticilerin analizi için çok sayıda deney metodu da çeşitli kirletici metaller için kullanılmıştır. Bu metodlardan B için verilenler spektrofotometrik metot ile manuel olarak, diğer kirletici metaller için verilenler ise hazır reaktif ve küvet testler ile yapılmıştır. B için; carmine ve azomethin-H metodu, Cu için; cuprizone ve bichinchonitate metodu, Al için; chromazurol-s ve askorbik asit alüminon metodu, Zn için; zincon metodu ve Ni için; dimetilglioksim metodları ile deneyler yapılmıştır.

Adsorbanların verimlerini arttırmaya yönelik çeşitli modifikasyon ve zenginleştirme işlemleri de yapılmıştır. Bu amaçla çeşitli kimyasallar (HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaOH, NaCl, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, Gliserol, Suksinik asit) ile aktive etme, termal aktivasyon, mikrodalga ve ultrasonik su banyosu ile aktivasyon çalışmaları yapılmıştır. Organik ve inorganik adsorban kompozitlerinin jelatin ile jel ortamında tutulduğu çalışmalar da yapılmıştır.

#### 4.1.2. Karar sürecine etki eden faktörler

Karar sürecinde; yapılan çalışmalar sırasında adsorbanların kararlılığı, deney metodunun doğruluğu ve maliyeti, giderim verimi, modifikasyon ihtiyacı, su arıtımında

kullanılması hedeflendiğinden insan sağlığına olası etkileri ve oluşan atıkların çevresel etki kapasitesi gibi durumlar göz önüne alınarak yapılan her çalışma bir değerlendirme sürecine tabii tutulmuştur. Değerlendirme sürecinde çalışılan alternatif doğal adsorban ve kirlenici metaller arasındaki ilişki Çizelge 4.1’de verilmiştir.

**Çizelge 4. 1.** Alternatif adsorbanlar ve kirlenici metaller arasındaki ilişki matrisi

Adsorbanlar	Adsorban kararlılığı	Modifikasyon ihtiyacı	Giderim verimi	Atıklarının çevresel etkisi	İnsan sağlığına etkileri	Kirlenici Metaller					PUAN
						B	Ni	* Cu	* Al	* Zn	
Sığır kuyruğu bitkisi	-	-	-	-	-	-	N	-	-	N	8
Ermenek p. Toprağı	+	0	-	+	+	-	N	-	+	N	26
Ermenek killi toprağı	-	0	-	0	-	-	N	-	0	N	14
Karadağ volkanik tüfü	-	-	-	-	-	0	-	-	-	-	12
Çam kozalağı	-	-	-	-	-	-	N	-	-	N	8
Yağsız koyun yünü	-	-	-	-	-	-	N	N	N	N	6
Kristal. çam reçinesi	-	-	-	-	-	-	N	-	-	N	8
Kalaba yeşil toprağı	-	-	-	-	-	N	-	-	-	-	9
Pelit başlığı (P)*	+	+	+	+	+	N	N	+	+	+	40
Kazımkarabekir taşı (T)*	+	+	+	+	+	-	-	+	+	+	42
Karaman pek.toprağı (PT)*	+	+	+	+	+	-	-	+	+	+	42
İlişki derecesi	Olumlu	Nötr	Olumsuz	Atıklarının çevresel etkisi		0	-	+	0	+	
Sembol	+	0	-	İnsan sağlığına etkileri		-	-	-	-	0	
Puan	5	3	1	Deney metodu maliyeti ve doğruluk		0	-	+	+	+	
Olumlu: +, Olumsuz: -, Nötr: 0, Çalışılmadı: N *: Bu tez çalışmasında kullanıldı				<b>PUAN</b>		7	3	11	9	9	

Çizelge 4.1, Toplam Kalite Yönetimi uygulamalarında kullanılan bir ürün veya hizmetin tasarlanmasında kullanılan Kalite Fonksiyon Yayılımı/Göçerimi matrisinden ve bu matrisin hesaplanmasında kullanılan japon puanlama sisteminden esinlenerek oluşturulmuştur (Ayrıntılı bilgi Eymen (2006)’da verilmektedir). Matris incelendiğinde, bu tez çalışmasında kullanılan adsorbanların ve kirlenici metallerin diğerlerine göre daha yüksek puan aldığı görülmektedir. Bu ilişki, adsorbanların ve kirlenici metallerin seçim

nedenini açıklamaktadır. Adsorban ve kirletici metal seçiminde karar sürecine etki eden faktörler şunlardır:

### **Adsorban kararlılığı**

Adsorban kararlılığı, analiz dışı dönemde doğal materyalin yapısının bozulmadan kalabilmesi ile analizlerde fiziksel ve kimyasal muamelelerde adsorban yapısının niteliklerini ve adsorpsiyon kapasitesini geriye götürecek tarzda değişikliklerin olmaması durumlarını ifade etmektedir. Yapılan ön çalışmalarda sığır kuyruğu bitkisinin toplanan örneklerinde bozulmalar olduğu, 0.1 N NaOH ile muamelesinde çözeltiliye geçecek şekilde sarı renk verdiği, yeşil toprağın çözeltiliye yeşil renk verdiği, killerin bulanıklık değerini arttırdığını ve volkanik tüfün içeriğindeki ağır metalleri saf su ile muamelesinde bile çözeltiliye verdiği görülmüştür. Bu yüzden, en iyi sonuçları veren T, PT ve P deneyleri ile deneyler yürütülmüştür.

### **Modifikasyon ihtiyacı**

Modifikasyon, adsorpsiyon çalışmalarında oldukça fazla kullanılan bir yöntemdir. Adsorbanların kapasitelerinin arttırılmasında; fiziksel ve fizikokimyasal, kimyasal ve biyolojik modifikasyon metodları uygulanır (Argun, 2007; Köysüren (UÇAN), 2013). Gautam ve ark. (2015), biyosorban malzemelerin modifikasyonunun sebebinin, kimyasal ve mikrobiyolojik bozunmaya karşı mekanik mukavemet ve direnç sağlamak ve hedef metaller için biyosorpsiyon seçiciliğini arttırmak olarak açıklamışlardır. Ham biyokütlenin metal adsorpsiyon performansının fiziksel ve kimyasal ön işlemlerle artabildiğini, ancak bu olayın her zaman gerçekleşmediğini vurgulamışlardır. Bazı çalışmalarda modifiye edilmeyen adsorbanın modifiye edilen adsorbandan daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu rapor edilmiştir. Kehinde ve ark. (2009) tarafından yapılan çalışmada modifiye edilmemiş Hindistan cevizi kabuğu ve Hint meşesi kabuğunun Ni (II) gideriminde HCl ile modifiye edilenlere göre daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olması; Ashwini ve ark. (2018) tarafından yapılan çalışmada modifiye edilmemiş meşe talaşının modifiye edilene göre Cu (II) gideriminde daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olması gibi örnekler verilebilir. Bazı çalışmalarda ise modifiye edilen adsorbanlarla modifiye edilmeyen adsorbanların giderim verimi birbirlerine oldukça yakın çıkmıştır. Yahaya ve Akinlabi (2016), tarafından kakao kozası kabukları kullanılarak yapılan Pb (II) gideriminde piridin ve EDTA kullanılarak yapılan kimyasal modifiye adsorbanların

giderim verimi % 98.2 ve modifiye edilmemiş adsorbanların giderim verimi ise % 94.6 olarak rapor edilmiştir. Verilen örneklerden anlaşılacağı üzere, adsorpsiyon kapasitesinin artması her zaman mümkün olmamakta, kullanılan modifikasyon yöntemleri ise adsorban maliyetini ciddi ölçüde arttırmaktadır.

Kyzas ve Kostoglou (2014), adsorbanların tekno-ekonomik analizinde modifikasyon maliyetinin de dikkate alınmasını önermiş ve adsorpsiyon için kullanılan yeşil adsorbanların en karlı kullanımının tarımsal atıklardan türetilen aktif karbondan değil sadece yıkanarak kullanılan işlem görmemiş tarımsal atıklardan yapılmasının daha iyi olduğunu bildirmişlerdir. Ancak, literatürde adsorpsiyon kapasitesinin artmasına karşılık maliyet artışını gösteren çalışma sayısı son derece azdır. Argun (2007), çalışması sırasında adsorban olarak kullandığı ağaç malzemelerin maliyetinin 0.07-0.1 \$/kg'dan modifikasyonla birlikte 8-70 \$/kg'a çıktığından bahsetmektedir. Bu örnek, her ne kadar diğer arıtım yöntemlerine göre daha ekonomik bir işlem olsa da maliyetin yaklaşık 100-700 kat arttığı görülmektedir. Dolayısıyla, modifikasyon işlemlerinin adsorban maliyetini oldukça arttırdığı açıktır. Bu çalışmanın ön safhalarında çeşitli modifikasyon yöntemleri denenmiş ancak rasyonel bir adsorpsiyon kapasitesi artışı sağlanamamış, hatta bazı adsorbanlarda yapısal bozulmalara neden olmuştur. Bu yüzden, modifikasyon ihtiyacı olmayan T, PT ve P adsorbanları seçilmiştir.

### **Giderim verimi**

Bor, sulu çözeltide anyon halinde bulunduğu için adsorban üzerinde tutunması oldukça zor bir işlemdir. Su arıtımında kullanılan spesifik anyonik reçinelerin katyonik reçinelere göre pahalı olmasının nedeni de budur. B ile yapılan adsorpsiyon deneyleri hemen hemen bütün adsorban örneklerinde çalışılmış maksimum % 18 giderim verimi elde edilmiştir. P adsorbanı, Ni çalışmalarında renklenme sorunu nedeniyle doğru sonuçlar vermemiş, bu yüzden çalışılmamıştır. T adsorbanı ile % 33 PT adsorbanı ile % 28 Ni (II) giderim verimi elde edilmiştir. Bu yüzden daha iyi sonuçların alındığı Zn, Cu ve Al çalışmalarda kirletici metaller olarak kullanılmıştır. Zn, Cu ve Al ile çalışmalarda daha iyi sonuçların alındığı, daha kararlı ve modifikasyon ihtiyacı olmayan T, PT ve P adsorbanları seçilmiştir.

### **Adsorban atıklarının ve kullanılan kirletici metallerin çevresel etkisi**

Bazı adsorban malzemeler kolayca temin edilmesine rağmen, kullanıldıktan sonra kirlenen adsorbanların yol açtığı ikincil çevre kirliliği problemlerinin bertaraf

edilmesi daha zor olup (Guo ve ark., 2011), kirlenmiş adsorbanların imhası ile çevreye etkisini azaltmak için adsorbanların rejenerasyonu ile yeniden kullanımını sağlayabilecek bir yöntemin tasarlanması önemlidir (Huang ve ark., 2013). Adsorbanların etkili bir şekilde rejenerasyonu ve metal geri kazanımı için asitler (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, HCOOH ve CH<sub>3</sub>COOH vb.), alkaliler (NaOH, NaHCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KOH ve K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> vb.), tuzlar (NaCl, KCl, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> ve KNO<sub>3</sub> vb.), deiyonize su, şelatlama ajanları (EDTA vb.) ve tampon çözeltiler (bikarbonat, fosfat, tris(hidroksimetil)aminometan vb.) kullanılmaktadır (Lata ve ark., 2015). Cui ve ark. (2006), asit kaya drenajı atık suyunda bulunan Zn, Al, Cu, Fe, Mg ve Mn kirleticilerini klinoptilit ile tutmuşlar, geri kazanımlarını ise EDTA ve NaCl kullanılan bir sistemde yapmışlardır. Yani Zn, Cu ve Al metalleri EDTA ve NaCl ile kolaylıkla geri kazanılmıştır. Kikuchi ve Tanaka (2012)'ya göre biyosorbanlarda metallerin geri kazanımında ağırlıklı olarak HCl gibi seyreltik asitler kullanılmakta, hatta asit kullanımı biyosorban yüzeyindeki metal bağlı yerlerde bulunan polisakkaritlerin hidrolizine neden olduğundan rejenere edilmiş adsorbanların adsorpsiyon verimi düşmektedir. Biyosorbanlardan metal geri kazanımında asitler kadar etkili olmasa bile EDTA'da kullanılmaktadır (Gautam ve ark., 2014).

Kullanılan adsorbanlar ise kireçtaşı ağırlıklı T, kalsit ve killerden oluşan PT ve organik içerikli selüloz, tanin, protein vb. maddeler içeren P numunesinden oluşmaktadır. İnorganik T ve PT adsorbanlarının yapısında bulunan CaCO<sub>3</sub>, birçok metali güvenli şekilde tutabilmektedir. P adsorbanının artıkları, pelet haline getirilip veya kömür gibi yakıtlarla beraber yakılarak güvenli şekilde imha edilebilir. Al, Cu ve Zn metalleriyle 0.1-2.5 mg/L konsantrasyon aralığında çalışıldığından çevre için etkisi sınırlı olacaktır. Bu yüzden, çevresel etkisi daha sınırlı olan T, PT ve P adsorbanları ile Zn, Cu ve Al kirleticisi metalleri seçilmiştir.

### **İnsan sağlığına etkileri**

Bu çalışma kapsamında kullanılan Zn, Cu ve Al metallerinin insan sağlığına etkileri bölüm 2.2'de ayrıntılı şekilde açıklanmıştır. Çalışılan 0.1-2.5 mg/L kirleticisi metal konsantrasyon aralığında; sularda izin verilen sınır değerler ve tavsiye değerleri göz önüne alındığında, kullanılan T, PT ve P adsorbanları varlığında insan sağlığı açısından etkileri sınırlı olacaktır.

Kullanılan adsorbanlar, atık sularda kullanıldığında ekstra tedbirler alma ihtiyacı yoktur. Ancak, içme sularının arıtımında kullanıldığında oluşacak bulanıklık, renk gibi

su kalite parametrelerine dikkat edilmelidir. Deneylede kullanılan pelit başlığı adsorbanın kimyasal özellikleri ile ilgili olarak; Vinha ve ark. (2016), bütün *Quercus* türlerinde filogenetik değişkenliğe rağmen fenolik asitler (özellikle gallik ve elajik asitler ve bunların türevi bileşikler), flavonoidler ve tanenlerin bulunduğunu, ancak insanlarda toksisitesini rapor eden bir çalışma olmadığından bahsetmektedir. Uddin ve Rauf (2012) ise *Quercus robur*'un doğal bir antioksidan ve antimikrobiyal olduğundan ve kirli sularda bulunan *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* gibi bakterilere karşı ortalama bir etkisi olduğundan bahsetmektedir. Dolayısıyla, antimikrobiyal özellikleri ile aynı zamanda suyun kısıtlı da olsa dezenfeksiyonunu sağlamaktadır.

### **Deney metodu maliyeti ve doğruluğu**

Bu çalışma kapsamında seçilen ve kesikli deneylerinde çözültide kalan kirletici metal konsantrasyonunu ölçmek için kullanılan deney metodları hazır reaktif testler kullanılarak yapılmıştır. Bölüm 3.3.4'de konuyla ilgili ayrıntılı bilgi verilmiştir. Hazır reaktif testlerin maliyeti kuvvet testlere göre daha uygundur. Bütün testlerde çözültiden alınan örnek ile kör hazırlanmakta, örnek üzerine reaktif eklenerek belli bir süre sonunda ölçüm yapılmaktadır. Bu durum, çözültiden gelen hafif bulanıklık, renk gibi sorunların elimine edilmesini sağlamaktadır. Saf suyla yapılan kontrol deneyleri ve standart metal çözülteleri ile yapılan deneyler metodun doğruluğunu teyit etmiştir.

## **4.2. Kontrol Deney Sonuçları**

Bu araştırma kapsamında yapılan kontrol deneyleri; % nem tayini (Dada ve ark., 2012) ile metod performansı deneylerinden oluşmaktadır.

### **4.2.1. Kontrol deneyleri**

#### **4.2.1.1. % Nem tayini**

**Çizelge 4. 2.** Adsorbanların nem miktarı

Adsorban	Ortalama (% Su), (n=3)	SD ( $\pm$ )	T °C- t,saat
T	0.096	0.013	105 -2
PT	0.126	0.015	105-2
P	0.689	0.125	105-2

Adsorbanlara belli aralıklarla kontrol amacıyla yapılan % nem tayini analizlerinin tamamında, % nem değerleri %1'in altında bulunmuştur. Yapılan tayinlere ait % nem ve standart sapma sonuçları Çizelge 4.2'de görülmektedir.

#### 4.2.1.2. Metod performansı

Deneylerde kullanılan reaktif testler ile metod performansının %95 güven aralığında kontrolüne yönelik testler her 20 analizde 1 kez tekrarlanarak standart metal çözeltileri (1 mg/L) ile gerçekleştirilmiştir. Deney metodunun standart çözeltilere karşı güven aralığı ve ortalama değer Çizelge 4.3'de verilmiştir.

**Çizelge 4. 3.** Standartlar ile metod performansı test sonuçları

Standart	Doğruluk (% 95 Güven aralığı)	Ortalama, (n=9)
1 mg Zn/L	0.995-1.011	1,003 ± 0.008
1 mg Cu/L	0.992-1.002	0,997 ± 0.005
1 mg Al/L	0.997-1.013	1.005 ± 0.008

### 4.3. Adsorpsiyon Dengesi ve Adsorpsiyona Etki Eden Ana Parametreler

#### 4.3.1. pH etkisi

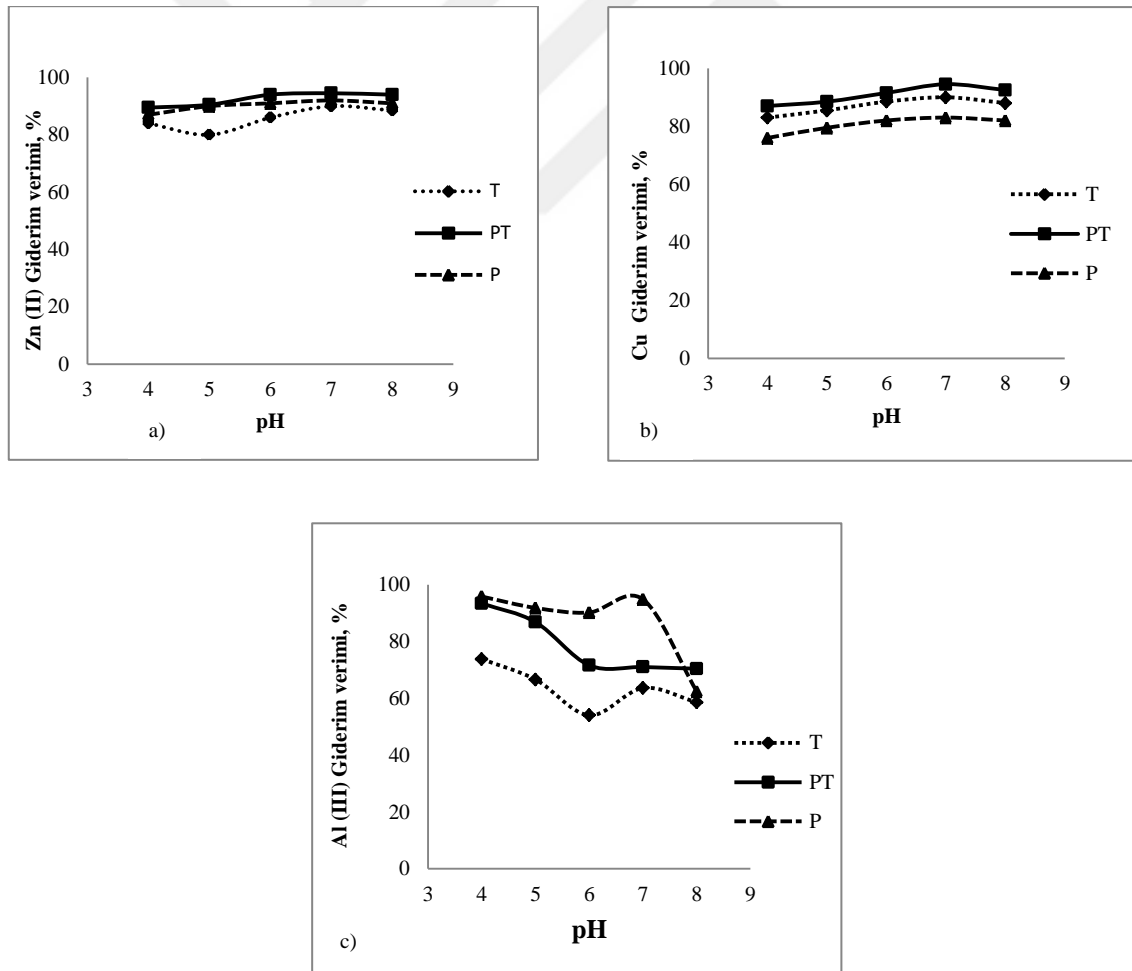
T, PT ve P adsorbanları ile Zn (II), Cu ve Al (III) metallerinin gideriminde pH etkisi Şekil 4.1 a), b) ve c)'de gösterilmiştir. Deneylerde 25 °C sıcaklıkta, 2 mg/L metal başlangıç derişimi, T ve PT için 10 g/L ve P için 5 g/L adsorban dozu, 60 dk temas süresi, 300 µ adsorban boyutu, 100 rpm karıştırma hızı ile pH 4-8 aralığı başlangıç koşullarında çalışılmıştır.

Çalışılan doğal adsorbanlardan T ve PT inorganik, P ise organik yapıdadır. Dolayısıyla, adsorbanların kimyasal bileşimleri birbirlerinden farklıdır. Farklı pH değerlerinde giderim etkinliklerinin farklı olması son derece doğaldır. Tüm kimyasal reaksiyonlar pH ile kontrol edilmekte ve belli bir pH derecesinde çözelti içerisinde çözünen iyonlar daha yüksek isteklilikle bazı bileşikler oluşturmaktadır. Adsorpsiyon da temelde bir denge olayı olduğundan, uygun bir pH derecesinde çözelti adsorban ile temas ettirildiği andan itibaren dengeye ulaşınca kadar, çözelti içerisindeki giderilmesi istenen metal iyonları azalacak ve denge kurulduktan sonra çözelti



içerisindeki derişimin değişmemesi beklenecektir. Birçok araştırmacı (Park ve ark., 2010; Abdić ve ark., 2018; Afroze ve Sen, 2018); adsorpsiyon olayında pH derecesinin; adsorbat ile sulu çözeltide bulunan adsorbanın yüzey yükü, metal iyonlarının özellikleri, iyonlaşma dereceleri ile adsorban yüzeyinde bulunan fonksiyonel grupların iyon değişimi ve kompleksleşmesinde kimyasal etkinliğine etki ettiğini düşünmektedirler.

Şekil 4.1.a) incelendiğinde; Zn (II) gideriminde en yüksek giderim verimleri T, PT ve P için pH 7’de elde edilmiştir. pH 7’de T, PT ve P adsorbanları için giderim verimleri sırasıyla % 90, 94.5 ve 92 olmuştur. T için giderim verimi pH 5-7 aralığında artış göstermiş, pH 7’den sonra bir miktar düşmüştür. PT için giderim verimi pH 4-7 aralığında artış göstermiş, pH 7’den sonra bir miktar düşmüştür. P için giderim verimi pH 4-7 aralığında artış göstermiş, pH 7 den sonra bir miktar düşmüştür. Adsorbanlar için Zn (II) gideriminde en yüksek giderim veriminin elde edildiği pH 7’de T, PT ve P adsorbanlarının gösterdiği performans sırası  $PT > P > T$  şeklinde olmuştur.



Şekil 4. 1. Adsorbanlarda giderim verimine pH etkisi: a) Zn (II) giderim verimi, b) Cu giderim verimi, c) Al (III) giderim verimi

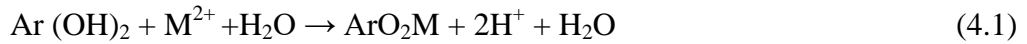
Zn (II) giderimine pH etkisi konusunda benzer çalışmalarda mevcuttur. pH 3-8 aralığında kesikli sistemde kitosan ile Zn (II) giderimini çalışan Karthikeyan ve ark. (2004), en yüksek giderim oranının pH 7'de gerçekleştiğini, pH 7'nin altındaki ve üstündeki derecelerde daha düşük adsorpsiyon oranının gerçekleştiğini açıklamışlardır. Düşük pH seviyelerinde kitosan yüzeyindeki amino bölgelerin protonlanmasının kitosanın şelatlama kabiliyetinin düşmesine neden olduğunu, bazik pH aralıklarında ise Zn(OH)<sub>2</sub> komplekslerinin oluşumunun, Zn (II)'nin adsorpsiyonunu engellediğini vurgulamışlardır. Anirudhan ve Suchithra (2008), pH 6'dan yüksek değerlerde hem iyon değişimi hem de sulu çözeltide metal hidroksit oluşumunun metal giderim prosesinde önemli mekanizmalar haline gelebileceğini vurgulamışlardır. Metal hidroksit oluşumunun adsorpsiyon prosesinde katkısını elimine etmek isteyen bazı araştırmacılar daha düşük pH derişimlerinde Zn (II) için en yüksek giderim verimini bulmuşlardır; pH 6'da tanen katkılı hidrotalsit ile (Anirudhan ve Suchithra, 2008), pH 5.5'de modifiye gazete kağıdı hamuru ile (Chakravarty ve ark., 2007) ve pH 5'de mandalina kabuğu ile (Abdić ve ark., 2018). Kaya ve Oren (2005), ise bentonit adsorbanda Zn (II) giderimi çalışmalarında en yüksek giderim seviyelerinin pH 7-8 aralığında görüldüğünü bildirmişlerdir. Literatürde çok farklı pH seviyeleride bildirilmiş olup, bu değişkenliklerin adsorban yapısıyla alakalı olması muhtemeldir.

Şekil 4.1.b) incelendiğinde; Cu gideriminde en yüksek giderim verimleri T, PT ve P için pH 7'de elde edilmiştir. pH 7'de T, PT ve P adsorbanları için giderim verimleri sırasıyla % 90, 94.5 ve 83 olmuştur. T, PT ve P için giderim verimleri pH 4-7 aralığında artış göstermiş, pH 7'den sonra bir miktar düşmüştür. Adsorbanlar için Cu gideriminde en yüksek giderim veriminin elde edildiği pH 7'de T, PT ve P adsorbanlarının gösterdiği performans sırası PT > T > P şeklinde olmuştur.

Ashwini ve ark. (2018), modifiye edilmemiş talaş üzerinde Cu (II) adsorpsiyonunu inceledikleri çalışmalarında pH 2-7 arasında sürekli bir yükseliş ve pH 7'de bizim çalışmamızla benzer şekilde en yüksek giderim oranını elde etmişlerdir. Maksimum adsorpsiyon etkinliğinin Cu<sup>+</sup>, Cu(OH)<sup>+</sup> ve Cu(OH)<sub>2</sub> 'nin ham meşe talaşının yüzeyindeki fonksiyonel gruplarla etkileşiminden kaynaklanabileceğini, daha yüksek pH seviyelerinde ise giderim veriminin azalmasının çözünebilir hidroksil komplekslerinden kaynaklanabileceğini bildirmişlerdir. Chakravarty ve ark. (2008), gazete kağıdı hamurunu kullanarak Cu adsorpsiyonu çalışmalarında; bizimle benzer şekilde pH 7'ye kadar sürekli artan ve pH 7'de maksimum giderim verimine ulaşan bir

sonuç elde etmişlerdir. Chen ve ark. (2007), polygorksit kullanarak Cu (II) giderimini pH 2-7 aralığında incelemişler, pH 7'ye kadar sürekli yükselen ve pH 7'de en yüksek giderim verimine ulaşılan bir pH etkisi gözlemlemişlerdir.

Argun ve ark. (2007), pH 8'in altında Cu için dominant türün Cu (II), pH 8 'in üstünde Cu(OH)<sub>2</sub> olduğunu, divalent bakırın adsorbanın aktif yüzeylerine O<sup>2-</sup> iyonları ile bağlandığını ve çözeltiyeye saldıgı H<sup>+</sup> iyonlarıyla pH'ın düşmesine neden olduğunu açıklamışlar; Gaballah ve ark. (1998)'dan aktardıkları bilgiye göre şu reaksiyonla mekanizmayı açıklamışlardır:

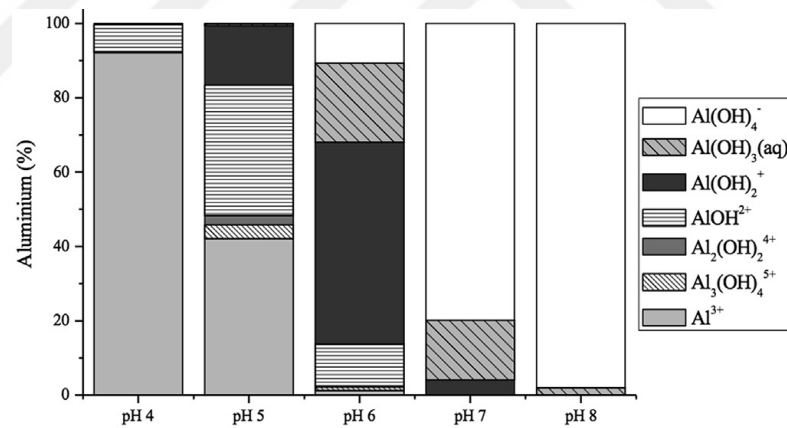


Burada Ar, polisakkaritlerin karboksilik grupları, lignin ve hemiselülozik materyallerin fenolik grupları gibi bir fonksiyonel grubu, M ise metali göstermektedir. Literatürde farklı adsorbanlar ile farklı pH seviyelerinde ulaşılan en yüksek giderim seviyeleri de mevcuttur: pH 4'de pirina adsorban ile (Gök ve Çimen Mesutoğlu, 2017), pH 5'de doğal zeolit adsorban ile (Dursun ve ark., 2011), pH 6'da kireçtaşı tozu ile (Ghazy ve Ragab, 2007).

Şekil 4.1.c) incelendiğinde; Al (III) gideriminde en yüksek giderim verimleri T, PT ve P için pH 4'de elde edilmiştir. pH 4'de T, PT ve P adsorbanları için giderim verimleri sırasıyla % 73.8, 93.4 ve 95.8 olmuştur. T, PT ve P için giderim verimleri pH 4-7 aralığında pH 4'den sonra düşen bir eğilim göstermiş, T ve P için en düşük giderim verileri pH 6'da görülmüştür. PT için pH 4'den sonra düşme eğilimi azalan derişimle devam etmiştir. T ve P için pH 6'dan sonra pH 7'ye kadar bir sıçrama olsa da; pH 7'den sonra P için şiddetli bir düşüş, T için yaklaşık pH 7'de ki verime göre yaklaşık % 10'luk bir düşüş görülmüştür. Adsorbanlar için Al (III) gideriminde en yüksek giderim veriminin elde edildiği pH 4'de T, PT ve P adsorbanlarının gösterdiği performans sırası P > PT > T şeklinde olmuştur.

Lodeiro ve ark. (2010), denizden sahile atılan yosun artıklarını adsorban olarak kullandıkları Al (III) giderimi adsorpsiyon çalışmalarında; bizimle benzer şekilde en yüksek Al (III) giderim verimini pH 4'de gözlemlemişlerdir. Yine bizim çalışmamızla benzer şekilde Septhum ve ark. (2007), kitosan ile Al (III) adsorpsiyonunda en yüksek giderim verimini pH 4'de belirlemişlerdir. pH 4'ün altında kitosan yüzeyindeki fonksiyonel amin gruplarını protonize etmek için daha fazla proton olacağından Al (III)'ün bağlanma alanlarının sayısını azaltacak ve giderim verimi düşecektir. pH 4'ün üzerinde ise alüminyum hidroksit çökmesi gerçekleşecek ve Al (III) çözeltisinin ilk

pH derecesi artacağından giderim verimi düşecektir. Aly ve ark. (2014), PAN bazlı boncuklar ile Al (III) giderimini inceledikleri çalışmalarında; pH 4'e kadar sürekli bir artış olduğunu ve azalan giderim oranı artışıyla pH 5.6'da sabitlendiğini görmüşlerdir. Yüksek pH derecelerinde (pH>5.6) alüminyum hidroksit çökmesi ve hidroksil kompleksleşmesi ile sonuçlandığını, düşük pH (pH<5.6) derecelerinde ise ana türün  $Al[H_2O_6]^{+3}$  olduğunu ve pH artışıyla  $Al(OH)^{+2}$  ve  $Al(OH)_2^+$ 'in yavaş yavaş oluştuğunu ve nötr pH 'da ise  $Al(OH)_3$  olarak çöktüğünü bildirmişlerdir. Rosa ve ark. (2018), % 29 organik madde içeriği olan humuslu toprak ve bu toprağın külünü kullanarak yaptıkları adsorpsiyon ile Al (III) giderimi çalışmalarında bizim çalışmamızla benzer şekilde pH 4-8 aralığını kullanmışlar ve Visual MINTEQ 3.1 programı yardımıyla Al türlerinin pH 4-8 aralığında % dağılım simülasyon çalışmasını yapmışlar (Şekil 4.2),  $pH_{zpc}$  (sıfır yükleme noktası) değerini 7.2 olarak hesaplamışlar ve adsorbanların adsorplama kapasitesinin pH'a bağlı olarak Van Der Waals kuvvetleri (pH 7.2'den küçük), hidrojen bağları (pH 7.2'den büyük) ve her pH seviyesindeki elektrostatik etkileşimlerden etkilenebileceğini bildirmişlerdir.



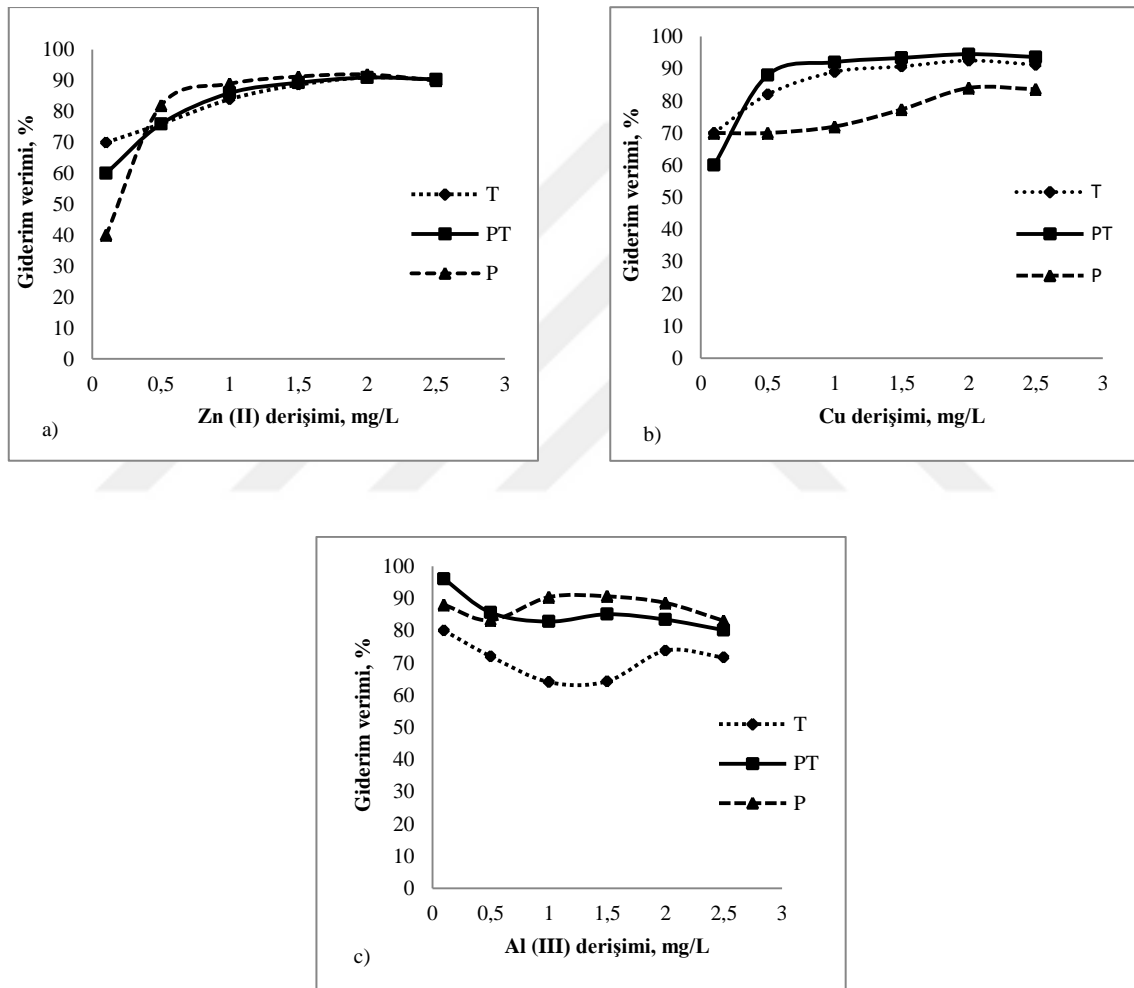
Şekil 4. 2. pH 4-8 aralığında Al türlerinin yüzde dağılımı (Rosa ve ark., 2018)

Literatürde farklı adsorbanlar ile farklı pH seviyelerinde ulaşılan en yüksek giderim seviyeleri de mevcuttur: pH 5'de alizarin yellow katkılı manyetik poli boncuklar (Denizli ve ark., 2003), pH 7 de kireçtaşı adsorban ile (Somasani, 2012).

Çalışmalarımızda kullanılan T ve PT inorganik adsorbanlar olup, adsorplama kapasitesine yüzeydeki elektrostatik etkileşimler ve CaO, CaCO<sub>3</sub> gibi yapılardan kaynaklanan yüzeydeki mikro çökelmeler ile iyon değişimleri gibi mekanizmalar etki etmektedir. P ise organik adsorban olup, yüzeyindeki amin, tanin gibi fonksiyonel grupların metallerle elektrostatik etkileşimlerinin etkili olduğu düşünülmektedir.

### 4.3.2. Başlangıç derişiminin etkisi

T, PT ve P adsorbanları ile Zn (II), Cu ve Al (III) metallerinin gideriminde başlangıç derişiminin etkisi Şekil 4.3 a), b) ve c)'de gösterilmiştir. Deneşlerde, Zn (II) ve Cu için pH 7, Al (III) için en iyi giderimlerin elde edildiği pH 4; 25 °C sıcaklık, T ve PT için 10 g/L ve P için 5 g/L adsorban dozu, 60 dk temas süresi, 300 µ adsorban boyutu, 100 rpm karışırma hızı ile 0.1 – 2.5 mg/L metal derişimi aralığı başlangıç koşullarında çalışılmıştır.



Şekil 4. 3. Adsorbanlarda giderim verimine başlangıç derişiminin etkisi: a) Zn (II) derişiminin etkisi, b) Cu derişiminin etkisi, c) Al (III) derişiminin etkisi

Bu çalışmanın dayandığı temel noktalardan bir tanesi, çalışılan Zn (II), Cu ve Al (III) metallerini düşük başlangıç derişimlerinde incelemektir. Çünkü, metaller sularda çeşitli mekanizmalarla daha düşük derişimlerde bulunmakta ve bu durumu gözeterek çeşitli kirletici metallerin sulara deşarjında ve sularda bulunmasına izin verilen

derişimleri konusunda çıkarılan yasal düzenlemelerde daha düşük derişim değerleri yer almaktadır. Ancak, Zwain ve ark. (2014)'nın bildirdiği gibi çeşitli adsorbanlarla Zn (II) derişimlerinin 10 - 850 mg/L'ye kadar varan çok yüksek derişimlerde yapılan çalışmalar mevcut olup, rasyonellikten uzaktır. Bu yüzden, çalışılan Zn (II), Cu ve Al (III) için yasal düzenlemelere uygun olan 0.1 – 2.5 mg/L aralığında çalışma koşulları seçilerek, rasyonel değerlerle bu çalışmanın yapılması hedeflenmiştir. Aziz ve ark. (2008)'da bizimle aynı fikirdedir ve Malezya'da arıtma öncesi atık sulardaki metal seviyelerinin kimyasal okelme nedeniyle 2 mg/L'nin altında olduğunu belirterek, kireçtaşı ile Zn, Cu, Ni, Cd, Pb ve Cr (III) giderimi çalışmasında başlangıç derişimini 2 mg/L olarak seçmişlerdir. Düşük başlangıç derişimleriyle yapılan başka çalışmalarda mevcuttur: 2 ppm Zn (II) (Abdi ve ark., 2018), 1 mg/L Al (III) (Aly ve ark., 2014), 2 mg/L Al (III) (Somasani, 2012).

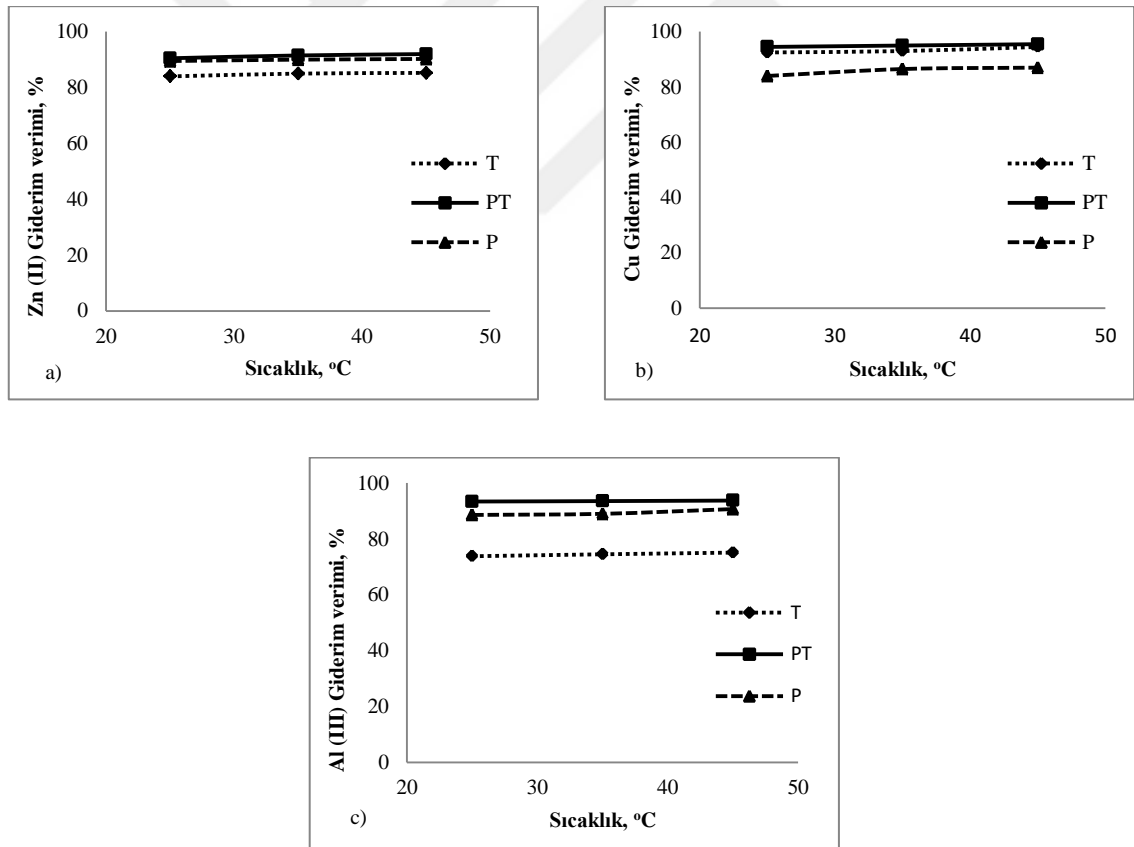
şekil 4.3.a) incelendiğinde; Zn (II) gideriminde T, PT ve P için giderim veriminin sürekli arttığı, 2 mg/L 'de ise maksimum değerine ulaşarak sırasıyla % 91, 91 ve 92 değerlerine ulaştığı görülmektedir. 2.5 mg/L değerinde ise bir miktar düşüş eğilimi tüm adsorbanlarda teyit edilmiştir. 2.5 mg/L'den daha yüksek dozlarda adsorban yüzeyi yeterince metal iyonlarıyla bağlandığı için giderim yapamayacak, bu nedenle çözeltide ölçülen metal iyonu derişimi artacaktır. şekil 4.3.b) incelendiğinde; Cu gideriminde T, PT ve P için giderim verimlerinin sürekli arttığı, 2 mg/L'de ise maksimum değere ulaşarak sırasıyla % 92.5, 94.5 ve 84 değerlerine ulaştığı, 2.5 mg/L değerinde ise tıpkı Zn (II) gibi bir miktar düşüş grlmştir. Yani 2 mg/L seviyede sistem dengeye ulaşmıştır. şekil 4.3.c) incelendiğinde; Al (III) gideriminde T, PT ve P için giderim verimleri farklı başlangıç derişimlerinde maksimum seviyeye ulaşmıştır 0.1 mg/L'de T ve PT için sırasıyla % 80 ve 96, P için ise 1.5mg/L'de % 90.63 giderim verimi elde edilmiştir.

Emenike ve ark. (2016)'na göre başlangıç derişimleri adsorpsiyon sistemlerinde iki farklı yolla etki etmektedir: Başlangıç derişimleri arttırıldığında giderim miktarının arttığı sistemler ve başlangıç derişimleri arttırıldığında giderim miktarının düşüşü sistemler. Bizim alışmamızda da her iki sistemin mevcut olduğu görülmektedir. Zn (II) ve Cu gideriminde başlangıç derişimi kademeli olarak 0.1 mg/L'dan 2 mg/L'ye çıkarıldığında giderim verimleri T, PT ve P için artmıştır. Yani, adsorban yüzeylerindeki gözenekli yapılar, fonksiyonel gruplar henüz yeterince metal iyonu ile doymadığı için giderim verimi artmaya devam etmiştir. Ancak Al (III) gideriminde başlangıç derişimleri kademeli olarak 0.1 mg/L'den 2 mg/L'ye çıkarıldığında T ve PT

için giderim verimi düşmüş, P için ise artmıştır. Giderim veriminin düşmesi ise birinci durumun tersi ile açıklanabilir, yani adsorban yüzeyi doymuş, çözeltilerde kalan metal iyon derişimi artmış, ancak giderim verimi artan derişime bağılı olarak düşmüştür. Park ve ark. (2010)'a göre başlangıç derişiminin artırılması adsorbanın birim ağırlığı başına adsorbe edilen kirletici miktarını arttırırken, giderim etkinliğini azaltmaktadır.

#### 4.3.3. Sıcaklık etkisi

T, PT ve P adsorbanları ile Zn (II), Cu ve Al (III) metallerinin gideriminde sıcaklığın etkisi Şekil 4.4 a), b) ve c)' de gösterilmiştir. Deneyleerde, Zn (II) ve Cu için pH 7, Al (III) için en iyi giderimlerin elde edildiği pH 4; 2 mg/L başlangıç derişimi, T ve PT için 10 g/L ve P için 5 g/L adsorban dozu, 60 dk temas süresi, 300 µ adsorban boyutu, 100 rpm karıştırma hızı ile 25, 35 ve 45 °C sıcaklıklarda çalışılmıştır.



Şekil 4. 4. Adsorbanlarda giderim verimine sıcaklığın etkisi: a) Zn (II) giderim verimi, b) Cu giderim verimi, c) Al (III) giderim verimi

Çözelti sıcaklığı, adsorpsiyon işlemlerinde dengeyi ve giderim oranını

etkileyerek adsorpsiyon üzerinde önemli bir rol oynar. Genel olarak, artan sıcaklıkla arttırılmış adsorpsiyon kapasitesi endotermik bir işlem olarak bilinir ve çözelti sıcaklığındaki artışla azalan adsorpsiyon kapasitesi ise egzotermik doğal adsorpsiyon olarak adlandırılır (Afroze ve Sen, 2018). Sıcaklığın, adsorpsiyon proseslerinde etki şekli, adsorpsiyon prosesinin şekli ile de ilgilidir. Düşük sıcaklıklarda fiziksel sorpsiyon, daha geniş sıcaklık aralıklarında ise kimyasal sorpsiyon meydana gelir (Repo, 2011). Adsorpsiyon fiziksel olarak gerçekleştiğinde sıcaklık artışıyla birlikte adsorpsiyon kapasitesi azalır, kimyasal olarak gerçekleştiğinde ise sıcaklık artışıyla birlikte adsorpsiyon kapasitesi artar (Gübbük, 2006).

Şekil 4.4.a), b) ve c) incelendiğinde; Zn (II), Cu ve Al (III) gideriminde T, PT ve P adsorbanları için giderim veriminin, sıcaklık artışına bağlı olarak arttığı ve 45 °C'de en yüksek giderim verimine ulaşıldığı görülmektedir. Ancak 25-45 °C aralığındaki bu değişim çok sınırlı olmuştur. Örneğin, T adsorbanı ile Zn (II) gideriminde sıcaklığın 25 °C'den 45°C'ye çıkarılması ile verim % 84'den 85.25'e ulaşmıştır. P adsorbanı ile Cu (II) gideriminde sıcaklığın 25 °C'den 45°C'ye çıkarılması ile verim % 84'den 87'ye ulaşmıştır. Yüksek sıcaklık derecelerinde P adsorbanının yapılan laboratuvar deneylerinde 50 °C'de sınırlı olarak başlayan ancak daha yüksek sıcaklık derecelerinde çözeltiye renk verdiği görülmüştür. Bu durum, spektrofotometrik yöntemle yapılan çalışmalarını olumsuz etkileyebileceği için daha yüksek sıcaklık değerlerinde çalışma yapılmamıştır. Hem inorganik T ve PT adsorbanı, hem de organik P adsorbanı ile yapılan çalışmalarda; sıcaklık artışıyla birlikte az da olsa adsorpsiyon kapasitesinde artış görülmüştür. Bunun nedeninin, adsorbanın yüzey aktivitesi ile adsorbatın kinetik enerjisindeki artış (Ho, 2003; Park ve ark., 2010) ile adsorban ve metal iyonları arasındaki çarpışma sıklığının artması ve metal iyonlarının yüzeye tutunmalarında artış (Dursun ve Köysüren (UÇAN), 2014) nedeniyle gerçekleştiği düşünülmektedir.

Sıcaklık artışıyla birlikte giderim veriminin arttığı benzer çalışmalar da mevcuttur. Cu giderimi ile ilgili olarak; eğrelti ağacından elde edilmiş adsorban ile Cu (II) gideriminde sıcaklık artışıyla artış görüldüğü (Ho, 2003), limon kabuğu ile Cu (II) gideriminde sıcaklık artışına bağlı olarak verimin çok fazla değişmediği (Topal ve ark., 2011) rapor edilmiştir. Zn (II) giderimi ile ilgili olarak; genişletilmiş vermikulit adsorban ile Zn (II) giderimine sıcaklık artışının olumlu etki yaptığı ve bunun iyon değişim mekanizması nedeniyle olduğu (Nishikawa ve ark., 2012) rapor edilmiştir. Al (III) giderimi ile ilgili olarak; PAN boncuklar ile Al (III) giderim çalışmasında 20

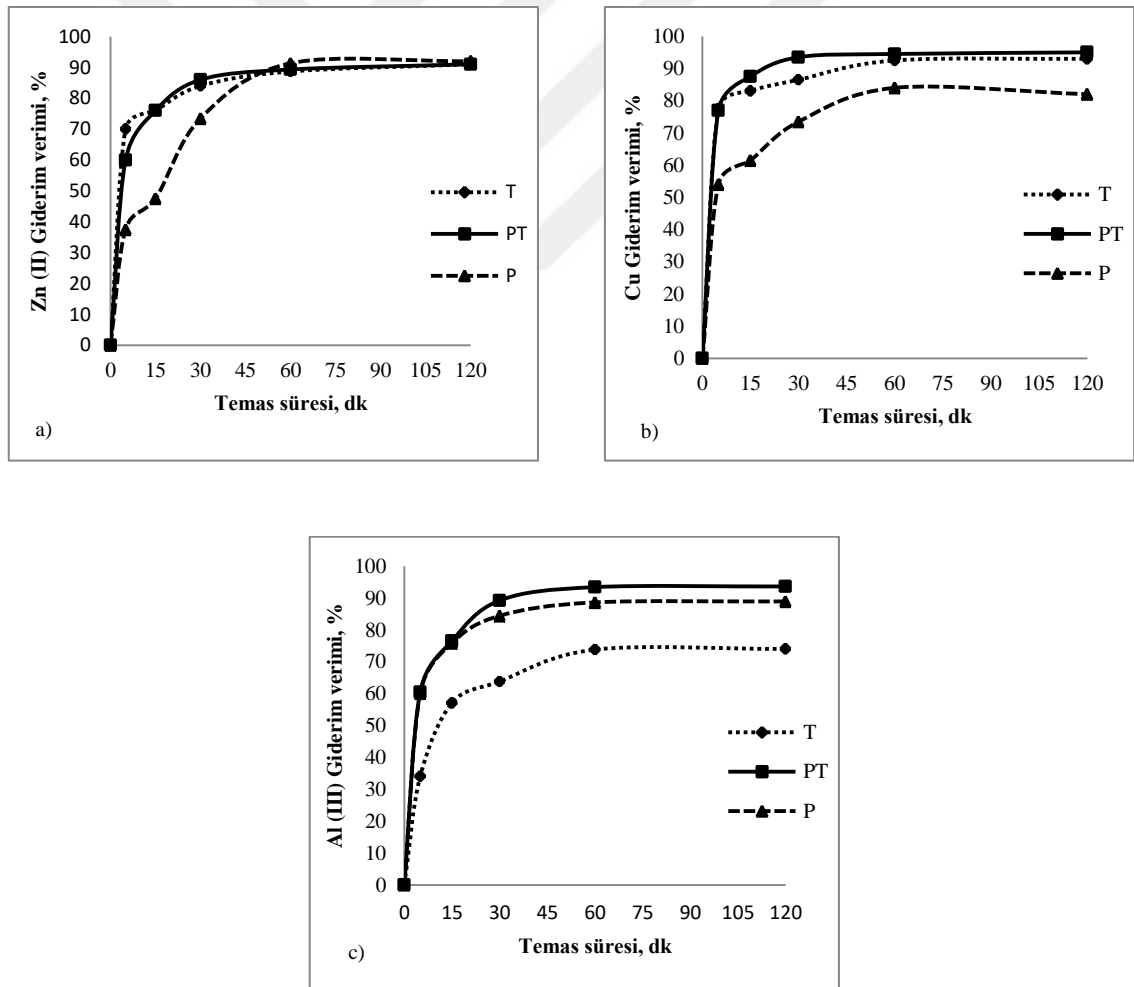


$^{\circ}\text{C}$ 'den  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye çıkılan sıcaklıkta, giderim veriminin arttığını ve adsorpsiyonunun doğasının endotermik olduğunu (Aly ve ark., 2014) rapor etmişlerdir.

Sıcaklığın etkisi, termodinamik çalışmalarla da belirlenmiştir ve ilgili bölümde detaylı şekilde açıklanmıştır.

#### 4.3.4. Temas süresinin etkisi

T, PT ve P adsorbanları ile Zn (II), Cu ve Al (III) metallerinin gideriminde temas süresinin etkisi Şekil 4.5.a), b) ve c)' de gösterilmiştir. Deneylede, Zn (II) ve Cu için pH 7, Al (III) için en iyi giderimlerin elde edildiği pH 4; 2 mg/L başlangıç derişimi, 25  $^{\circ}\text{C}$  sıcaklık, T ve PT için 10 g/L ve P için 5 g/L adsorban dozu, 300  $\mu$  adsorban boyutu, 100 rpm karıştırma hızı ile 0-5-15-30-60-120 dk aralığında çalışılmıştır.



Şekil 4. 5. Adsorbanlarda giderim verimine temas süresinin etkisi: a) Zn (II) giderimi, b) Cu giderimi, c) Al (III) giderimi

Laboratuvar çalışmalarında ön denemeler esnasında çok farklı temas süreleri denenmiş ve giderim verimleriyle alakalı bulgular elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre 120 dk temas süresine kadar çalışma ile, adsorpsiyon kinetiği ile ilgili verimli sonuçlar alınabilmektedir. Bu yüzden temas süresi aralığı 0 – 120 dk arasında verilmiştir.

Şekil 4.5.a) incelendiğinde; Zn (II) gideriminde adsorpsiyonun T, PT ve P adsorbanları için oldukça hızlı gerçekleştiği görülmektedir. İlk 15 dk süre sonunda T ve PT için % 76 giderim verimi, P için ise % 47.5 giderim verimine ulaşılmıştır. 60.dk sonunda ise büyük ölçüde dengeye ulaşıldığı görülmektedir. Her ne kadar, 120.dk sonunda yapılan ölçümlerde giderim verimi artmış görülse de; 60.dk'ya göre giderim artışı %1'ler civarındadır. En yüksek giderim verimleri 120.dk'da T, PT ve P için sırasıyla % 91, 91 ve 92 olarak belirlenmiştir.

Şekil 4.5.b) incelendiğinde; Cu gideriminde adsorpsiyonun T, PT ve P oldukça hızlı gerçekleştiği görülmektedir. İlk 15 dk süre sonunda T ve PT için sırasıyla, % 83 ve 87.5 giderim verimi, P için ise % 61.5 giderim verimine ulaşılmıştır. 60.dk sonunda ise büyük ölçüde dengeye ulaşıldığı görülmektedir. Her ne kadar, 120.dk sonunda yapılan ölçümlerde T, PT giderim verimi artmış görülse de; giderim artışı çok az seviyelerdedir. P için ise 120.dk'da giderim veriminde çok az bir düşüş meydana gelmiştir. En yüksek giderim verimleri P için 60.dk'da % 84; T ve PT için 120.dk'da için sırasıyla % 93 ve 95 olarak belirlenmiştir.

Şekil 4.5.c) incelendiğinde; Al (III) gideriminde adsorpsiyonun T, PT ve P oldukça hızlı gerçekleştiği görülmektedir. İlk 15 dk süre sonunda PT ve P için sırasıyla, % 76.5 ve 75.85 giderim verimi, T için ise % 57 giderim verimine ulaşılmıştır. 60.dk sonunda ise büyük ölçüde dengeye ulaşıldığı görülmektedir. Her ne kadar, 120.dk sonunda yapılan ölçümlerde T, PT ve P için giderim verimi artmış görülse de; 60.dk'ya göre giderim artışı çok az seviyelerdedir. En yüksek giderim verimleri 120.dk'da T, PT ve P için sırasıyla % 74, 93.6 ve 88.9 olarak belirlenmiştir.

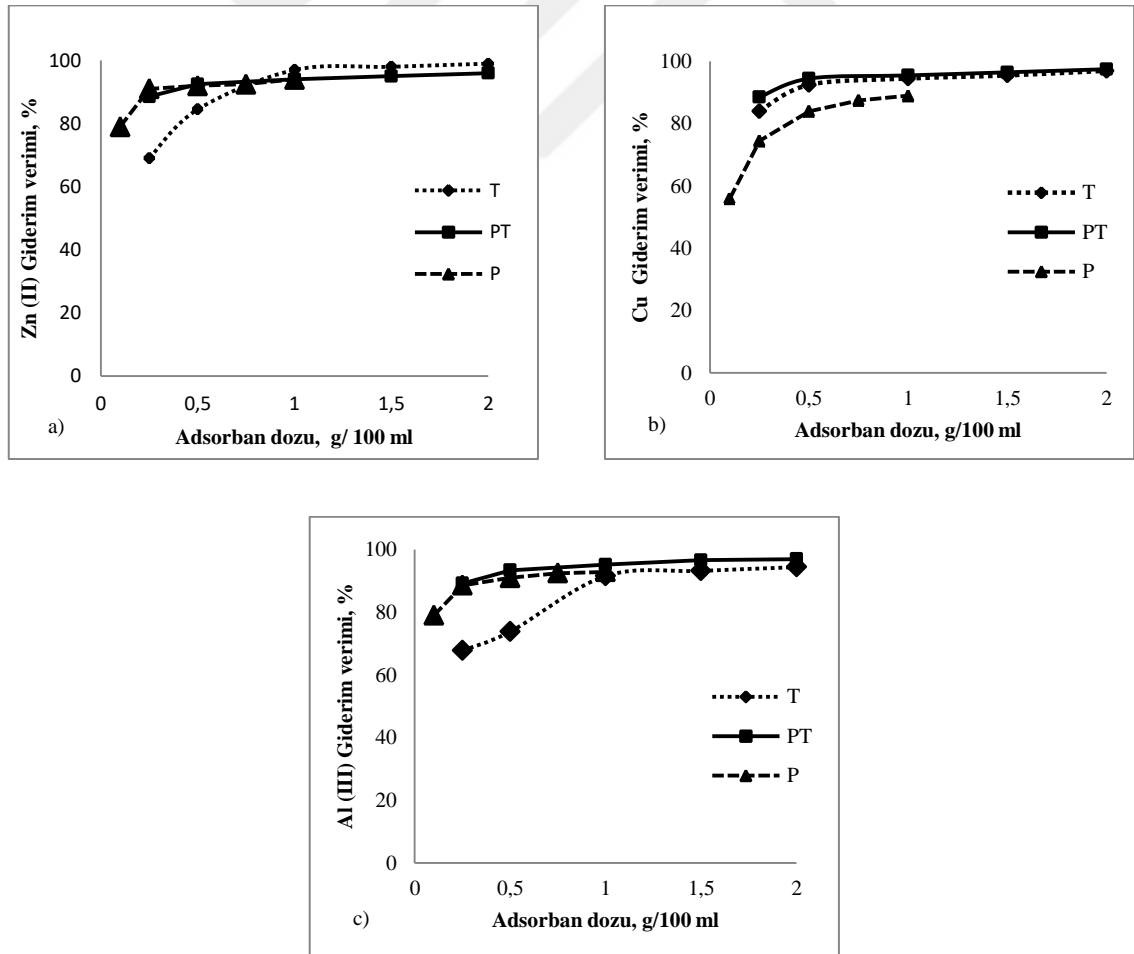
Bu koşullar altında gelişen adsorpsiyon hızlı adsorpsiyondur ve literatürde bu şekilde meydana gelen çok fazla sayıda çalışma mevcuttur. Hossain ve ark. (2012), muz kabuklarını kullanarak, 10 - 200 mg Cu/L başlangıç dozlarında yaptıkları temas süresinin etkisi çalışmasında adsorpsiyonun ilk 30 dk'lık bölümünde büyük bir kısmının gerçekleştiğini ve 60.dk sonunda dengeye ulaştığını belirlediler. Bu durumu, başlangıçta boş olan muz kabuğundaki aktif bölgelerin hızla Cu iyonları tarafından doldurulması, mezo gözeneklerin doymuş hale gelmesi ve katı yüzeyine bağlanan Cu ile çözeltideki Cu iyonları arasında itici kuvvetlerin meydana gelmesi ile sıvı faz ile katı faz arasındaki

kütle transferindeki itici gücün zamanla azalmasına bağlamışlardır.

Septum ve ark. (2007), kitosan üzerinde Al (III) giderimini inceledikleri çalışmalarında 0 – 1500 dk aralığında çeşitli derişimlerde incelemişler; 20 mg Al/L derişimde, giderimin % 75 inin ilk 100 dk içinde olduğunu ve 600.dk'da dengeye ulaşıldığını belirlemişlerdir.

#### 4.3.5. Adsorban dozunun etkisi

T, PT ve P adsorbanları ile Zn (II), Cu ve Al (III) metallerinin gideriminde adsorban dozunun etkisi Şekil 4.6.a), b) ve c)' de gösterilmiştir. Deneşlerde, Zn (II) ve Cu için pH 7, Al (III) için en iyi giderimlerin elde edildiği pH 4; 2 mg/L başlangıç derişimi, 25 °C sıcaklık; 60 dk temas süresi, 300 µ adsorban boyutu, 100 rpm karışırma hızı ile T ve PT için 0.25-0.50-1.0-1.5-2.0 g/100 ml ve P için 0.1-0.25-0.50-0.75-1.0 g/100 ml adsorban dozu aralığında çalışılmıştır.



Şekil 4. 6. Adsorban dozunun giderime etkisi: a) Zn (II) giderimi, b) Cu giderimi, c) Al (III) giderimi

Laboratuvar çalışmalarında ön denemeler esnasında farklı adsorban başlangıç dozları denenmiş ve deneyler sırasında fazla dozlardan meydana gelen renklenme, bulanıklık gibi nedenlerle maksimum doz seviyesi (T ve PT için 2 g/100 ml, P için 1 g/100 ml) ve filtrasyon işlemleri esnasında süzölebilecek adsorban miktarı ile alakalı olarak minimum doz seviyesi (T ve PT için 0.25 g/100 ml, P için 0.1 g/100 ml) tespit edilmiştir. Bu koşullara göre; T ve PT'ye göre daha hafif, ancak hacimsel olarak çok daha fazla yer kaplayan P adsorbanının başlangıç dozları T ve PT'den farklı oluşturulmuştur. Yapılan bu düzenlemeler ile deney metodunun sağlıklı bir şekilde işlenmesi ve adsorbanların sonraki deneyler için kullanımında tasarruf sağlanmıştır.

Şekil 4.6.a) incelendiğinde; Zn (II) gideriminde adsorpsiyonun büyük bir bölümünün T ve PT için 1 g, P için 0.5 g adsorban dozu miktarlarında gerçekleştiği ve sırasıyla % 97, 94 ve 92 olduğu görülmüştür. Sonraki doz artışlarında çok az miktarlarda giderim artışı olduğu görülmüştür. Şekil 4.6.b) incelendiğinde; Cu gideriminde adsorpsiyonun büyük bir bölümünün T, PT ve P için 1 g dozunda gerçekleştiği ve sırasıyla % 94.5, 95.5 ve 89 olduğu görülmüştür. T ve PT için sonraki doz artışlarında çok az miktarda giderim artışı olmuştur. Şekil 4.6.c) incelendiğinde Al (III) gideriminde T ve PT için 1 g, P için 0.5 g dozunda gerçekleştiği ve sırasıyla % 91.6, 95.2 ve 91 olduğu görülmüştür. Sonraki doz artışlarında çok az miktarlarda giderim artışı olduğu görülmüştür.

Literatürde artan adsorban dozlarında giderim veriminin etkisinin araştırıldığı çok sayıda çalışma mevcuttur. Hossain ve ark. (2012) muz kabuklarını kullanarak Cu gideriminde adsorban dozunun etkisini farklı Cu derişimi ve adsorban dozları kullanarak yaptıkları çalışmalarında 5 g/L adsorban dozu ve 10 mg Cu/L derişimde % 88 giderim verimi belirlemişlerdir. Bizim çalışmamızda ise 5 g/L adsorban dozu ve 2 mg/L Cu başlangıç derişiminde P ile Cu gideriminde % 84 giderim verimi elde edilmiştir. Abdić ve ark. (2018), çok sayıda kirletici metalle (Cr, Cu, Mn, Co, Ni, Pb, Cd, Zn) modifiye ve ham mandalina kabukları ile yaptıkları adsorpsiyon çalışmalarında 5 mg/L Cu ve 2 mg/L Zn derişimlerinde 300 mg/100 ml adsorban dozundan sonra giderim veriminin düştüğünü belirlemişlerdir.

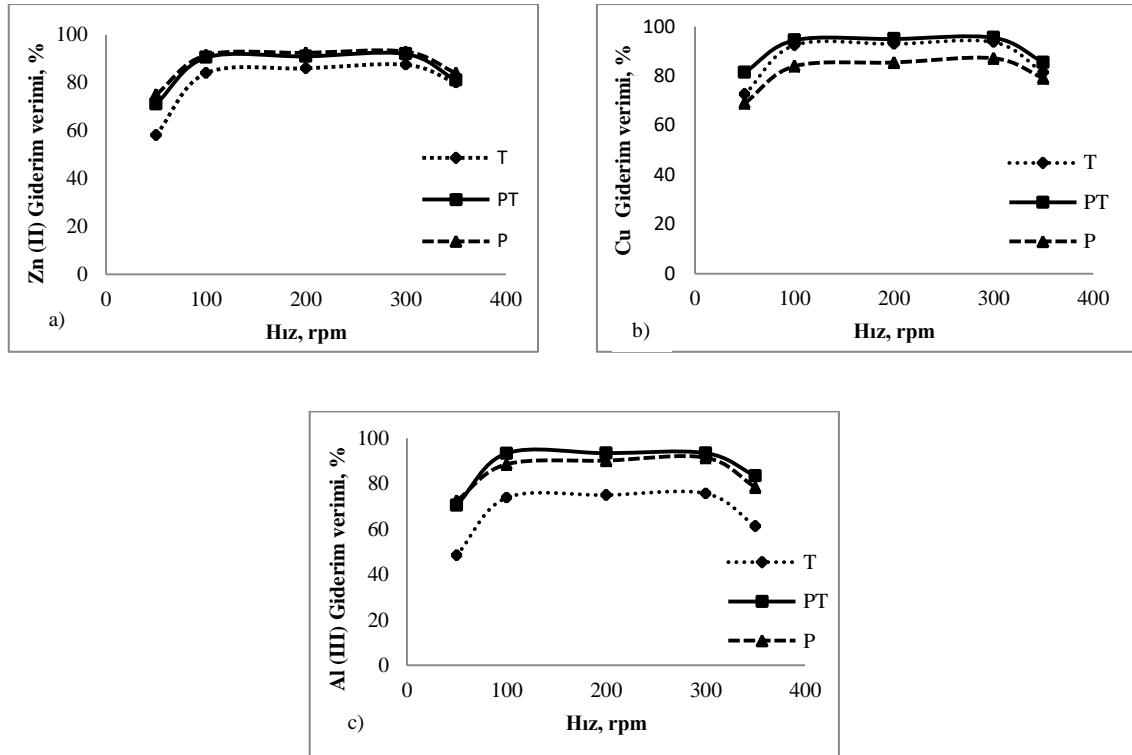
Maksimum denge değerine ulaşıldıktan sonra, adsorban eklenmesiyle giderim değeri değişmez. Bu sonuç, adsorban dozajı ve giderim etkinliği arasındaki ilişkinin adsorpsiyon bölgelerinin sayısındaki artışla ilişkili olduğunu ve bu sayının artırılmasının dengeye ulaşıldıktan sonra giderime etki etmeyeceği anlamına gelmektedir (Argun ve ark., 2007). Bazı araştırmacılar (Hossain ve ark., 2012; Abdić ve ark., 2018)

ise adsorpsiyon bölgelerinde meydana gelen kısmi kümelenmenin giderim verimini düşürdüğünü belirtmişlerdir. Kısmi kümelenme, bağlanan iyonlar için mevcut merkez sayısının azalmasına ve aktif adsorban yüzeyinde azalmaya neden olmaktadır. Ayrıca, daha büyük adsorban kütleleri süspansiyonun karıştırılmasını zorlaştırır ve düşük değişim kazancı sağlar (Abdić ve ark., 2018).

Adsorban dozunun incelendiği bu çalışma sonucunda, çalışma koşullarının sağlıklı şekilde yürütmesi için çok az giderim artışları elimine edilerek; daha yüksek adsorban dozları yerine T ve PT için 10 g/L, P için ise 5 g/L dozunun yeterli olacağı görüldü ve sonraki çalışmalarda bu dozlar kullanıldı.

#### 4.3.6. Karıştırma hızının etkisi

T, PT ve P adsorbanları ile Zn (II), Cu ve Al (III) metallerinin gideriminde adsorban dozunun etkisi Şekil 4.7.a), b) ve c)' de gösterilmiştir. Deneylerde, Zn (II), Cu için pH 7, Al (III) için en iyi giderimlerin elde edildiği pH 4; 2 mg/L başlangıç derişimi, 25 °C sıcaklık, 60 dk temas süresi, 300 µ adsorban boyutu, T ve PT için 10 g/L ve P için 5 g/L adsorban dozu, 50-100-200-300-350 rpm aralığında çalışılmıştır.



Şekil 4. 7. Adsorbanlarda karıştırma hızının giderime etkisi: a) Zn (II) giderimi, b) Cu giderimi, c) Al (III) giderimi

Şekil 4.7.a) incelendiğinde Zn (II) gideriminde; karıştırma hızı 50 rpm'den 300 rpm'e çıkarıldığında, T için giderim verimi % 58'den 87'ye, PT için giderim verimi % 71'den 92'ye, P için giderim verimi % 75'den 93'e çıkmıştır. Karıştırma hızı 350 rpm'e çıkarıldığında tüm adsorbanların giderim verimleri düşmüştür. Şekil 4.7.b) incelendiğinde Cu gideriminde; karıştırma hızı 50 rpm'den 300 rpm'e çıkarıldığında, T için giderim verimi % 72.6'dan 93.7'ye, PT için giderim verimi % 81.5'den 95.5'e, P için giderim verimi % 69'dan 87.2'ye çıkmıştır. Karıştırma hızı 350 rpm'e çıkarıldığında tüm adsorbanların giderim verimleri düşmüştür. Şekil 4.7.c) incelendiğinde Al (III) gideriminde; karıştırma hızı 50 rpm'den 300 rpm'e çıkarıldığında, T için giderim verimi % 48.4'den 75.7'ye, PT için giderim verimi % 70.5'den 93.5'e, P için giderim verimi % 72.6'dan 91.5'e çıkmıştır. Karıştırma hızı 350 rpm'e çıkarıldığında tüm adsorbanların giderim verimleri düşmüştür.

Karıştırma hızı optimizasyonunun yapılması adsorpsiyon parametreleri arasında en önemlilerinden birisidir ve adsorban maliyetine direk etki eder. Vreysen ve ark. (2008), adsorpsiyon –flokülasyon prosesinde elektriğin çoğunlukla suyu pompalamak ve adsorban süspansiyonunu karıştırmak için kullanıldığını vurgulamışlardır. Argun ve ark. (2007) ise çalkalama enerji harcadığından ve adsorpsiyon verimini etkilediğinden, atık su arıtımında kullanılacak optimum hızın belirlenmesinin öneminden bahsetmişlerdir. Genel olarak, artan karıştırma hızı metal giderimi artırır, ancak yüksek karıştırma hızları agrega bozulmasına neden olur. Bu yüzden, karıştırma hızı hızlı adsorpsiyon kinetiği ve aynı zamanda iyi bir adsorban flokülasyonunu sağlayacak şekilde seçilmelidir (Vreysen ve ark., 2008).

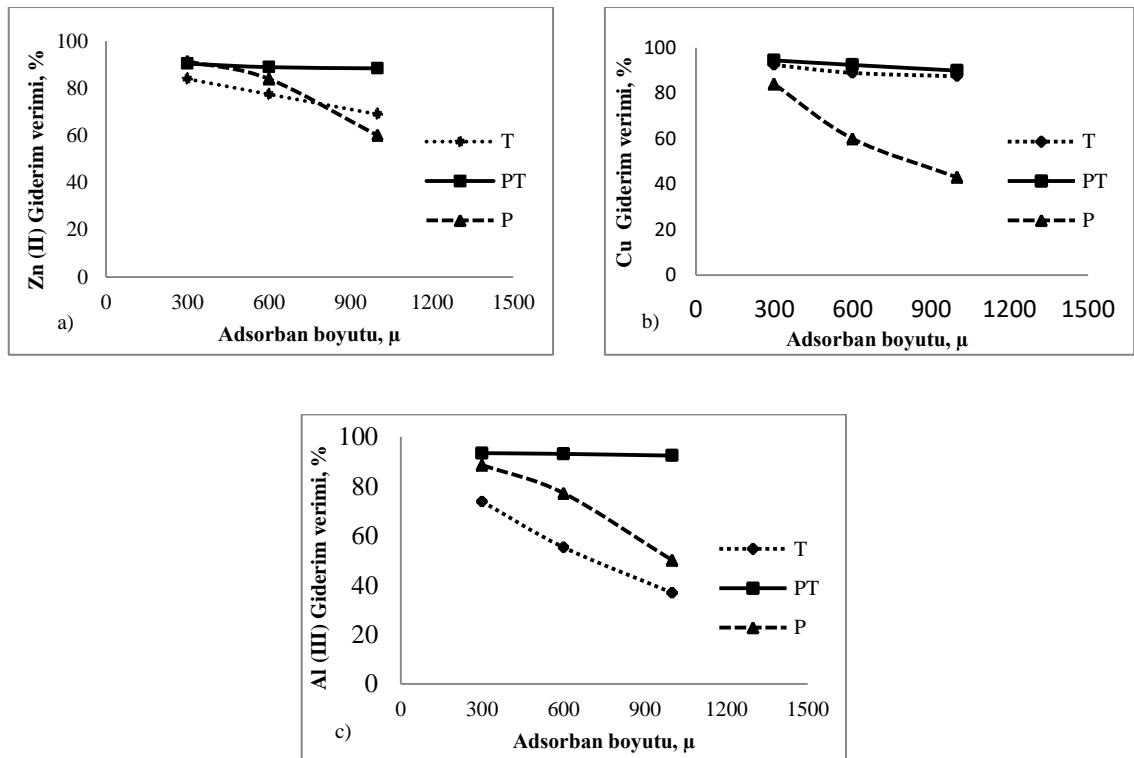
Anwar ve ark. (2010), 'a göre, düşük hız adsorbanın çözelti içerisinde dağılması yerine tabanda birikmesine neden olur. Bu olay, adsorban tabakalarının altındaki çeşitli aktif alanların gömülü kalmasına neden olur. Adsorpsiyon bir yüzey olayı olduğundan gömülü tabakalar metal gideriminde rol oynamazlar. Bu yüzden, çalkalama hızı metal alımı için bağlayıcı aktif bölgelerin tamamını garanti altına alacak hızda olmalıdır. Yüksek karıştırma hızlarında ise, karıştırma hızı metali adsorplamak için yeterli zamana izin vermeyeceğinden metal giderimini düşürmektedir.

Literatüre bakıldığında, sayıları son derece az olsa da konuyla ilgili benzer çalışmalar mevcuttur. Hossain ve ark. (2012), muz kabukları ile Cu gideriminde 30 rpm'den 120 rpm'e kadar karıştırma hızı artışlarında giderim artışı, 120 rpm'den sonra ise azalış olduğunu bildirmişlerdir. Argun ve ark. (2007), modifiye meşe talaşı ile Cu, Ni ve Cr iyonlarının adsorpsiyon ile giderim çalışmasında; çalkalama hızının etkisiyle

ilgili olarak 100 rpm'den 250 rpm'e kadar artışlarda giderim veriminin artmasını adsorbanların etrafındaki sınır tabakasının kalınlığının azalması, adsorban partiküller ve çevresindeki çözelti arasındaki sınır katmanına ağır metal difüzyonunun artmasından dolayı metallerin yüzeysel kütle transfer hızının artması ve katı taneciklerin çözelti içinde hızlı şekilde hareket etmesinden kaynaklanabileceğini belirtmişlerdir. 250 rpm'den sonraki hızlarda giderim veriminin düşmesini ise, karışım hızının artmasından dolayı adsorbanların yayılma hızlarının artması ve adsorbanla yüzey arasında yeni oluşturulmuş bağları koparmak için yeterince enerji sağlanmasının neden olabileceğini ifade etmişlerdir.

#### 4.3.7. Adsorban boyutunun etkisi

T, PT ve P adsorbanları ile Zn (II), Cu ve Al (III) metallerinin gideriminde adsorban dozunun etkisi Şekil 4.8.a), b) ve c)' de gösterilmiştir. Deneyleerde, Zn (II) ve Cu için pH 7, Al (III) için pH 4, 2 mg/L başlangıç derişimi, 25 °C sıcaklık, 60 dk temas süresi, T ve PT için 10 g/L ve P için 5 g/L adsorban dozu, 100 rpm karıştırma hızı ile 300-600-1000  $\mu$  adsorban dozu aralığında çalışılmıştır.



Şekil 4. 8. Adsorban boyutunun giderim verimine etkisi: a) Zn (II) giderimi, b) Cu giderimi, c) Al (III) giderimi

Şekil 4.8 a), b) ve c) incelendiğinde; T, PT ve P için tüm metallerin gideriminde adsorban boyutu arttıkça giderim veriminin düştüğü görülmüştür. Adsorbanlardan PT adsorbanı toprak yapısında olduğu için; çözelti içinde karıştırma hızı etkisiyle temas süresi içerisinde daha küçük boyutlara ayrılmıştır. Ulaşılan en küçük adsorban boyutu PT numuneleri için 300  $\mu$ 'dan bile küçük olabilir. Adsorban boyutlarının 300  $\mu$ 'dan 1000  $\mu$  çıkarılması ile ilgili olarak PT giderim verimlerine bakıldığında, yaklaşık %1 ile en az düşüş Al (III) gideriminde görülmüş olup, Zn (II) gideriminde yaklaşık % 3 ve Cu gideriminde yaklaşık %5 düşüş görülmüştür. T adsorbanı için Zn (II), Cu ve Al (III) giderimlerinde görülen düşüş miktarları sırasıyla, yaklaşık % 18, 5 ve 50 şeklindedir. P adsorbanı için Zn (II), Cu ve Al (III) giderimlerinde görülen düşüş miktarları sırasıyla, yaklaşık % 30, 49 ve 43 şeklindedir. Bu sonuçlara göre adsorban boyutunun artması ile en çok verim kaybı P adsorbanında yaşanmaktadır.

Partikül boyutu küçüldükçe yüzey alanının artması ile giderim verimi artar. Adsorpsiyon sıvı-katı ara yüzeyindeki etkileşimler ve reaksiyonlarla meydana geldiğinden, adsorbanın yüzey alanının büyüklüğü adsorpsiyon kapasitesini artırır ve bu temel bir kuraldır. Adsorban partikül boyutu azaldıkça, giderim veriminin (Hossain ve ark., 2012; Aly ve ark., 2014) ve adsorpsiyon hızının arttığını (Argun ve ark., 2007; Anwar ve ark., 2010; Suresh Kumar ve ark., 2019) bildiren çalışmalar mevcuttur.

#### 4.3.8. Kirletici metallere uygun adsorbanların belirlenmesi

Bölüm 4.3 genelinde ayrıntılarıyla açıklanan proses verilerine göre, adsorpsiyon parametrelerine dair optimizasyon sonuçları Çizelge 4.4'de verilmiştir.

**Çizelge 4. 4.** Optimizasyon sonuçları

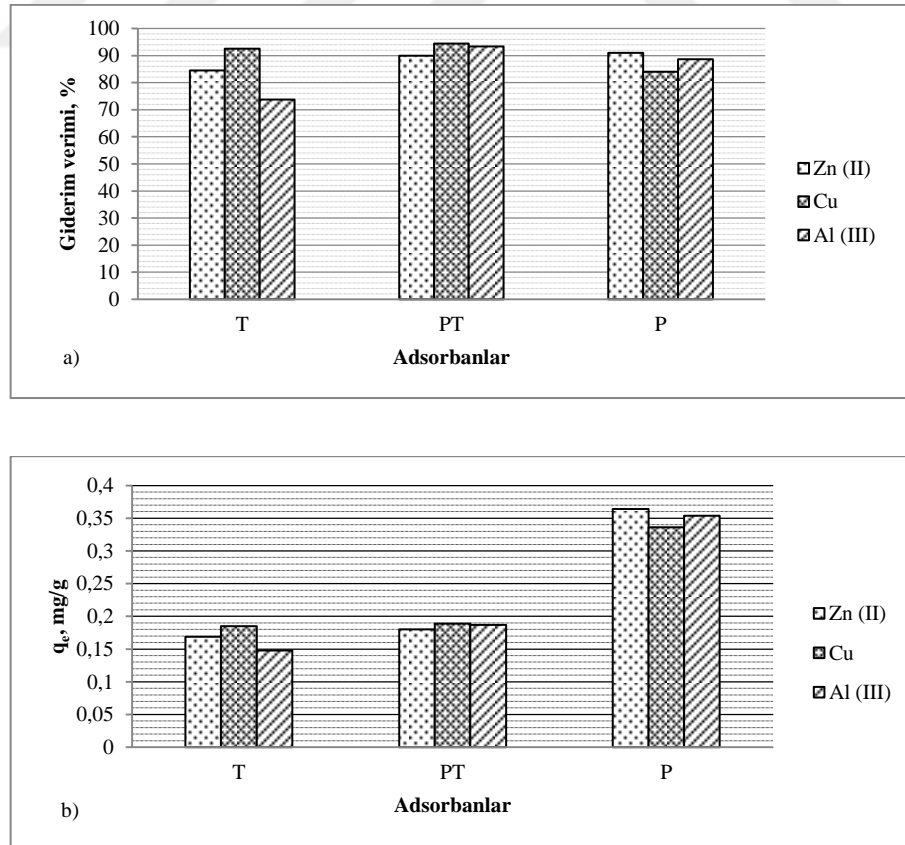
Adsorbat	Adsorban	pH	Başlangıç derişimi, mg/L	Sıcaklık, °C	Temas süresi, dk	Adsorban dozu, g	Karıştırma hızı, rpm	Adsorban boyutu, $\mu$
Zn (II)	T	7.0	2.0	25	60	1.0	100	300
	PT	7.0				1.0		
	P	7.0				0.5		
Cu	T	7.0				1.0		
	PT	7.0				1.0		
	P	7.0				0.5		
Al (III)	T	4.0				1.0		
	PT	4.0				1.0		
	P	4.0				0.5		

Optimizasyon sonuçları, giderim verimleri için optimal sonuçlar üzerinden



verilmektedir. 45 °C’de bütün giderim verimleri yüksektir, ancak yükselen verim çok az miktarlarda olmuştur. Aynı şekilde, Al (III) giderim verimleri için T, PT ve P için 0.1 mg/L derişimde en yüksek sonuçlar bulunmuştur. Ancak, sularda kirletici metallerin etkilerinin araştırıldığı bir çalışmada; sularda izin verilen bulunma ve atık sularda deşarj limitleri göz önüne alındığında en doğru yaklaşım başlangıç derişiminin 2 mg/L alınmasıdır. Yine karıştırma hızı için bütün sonuçlarda en yüksek değerler 300 rpm hızında elde edilmiştir. Ancak, 100 rpm karıştırma hızı ile elde edilen verimler ile 300 rpm karıştırma hızı ile elde edilen verimler arasında çok az bir fark vardır. Yine P için Cu gideriminde en yüksek verim 1 g adsorban dozu ile elde edilmesine rağmen P numumelerinde 0.5 g üzeri dozlar renklenmeye neden olmaktadır. Üstelik verim artışı da % 5’in altındadır. Bu yüzden 0.5 g dozlar ile çalışmakla daha rasyonel sonuçlar alınabilir.

Özetlemek gerekirse; optimum sonuçlarda sıcaklık ve karıştırma hızında optimum değer seçimi ile enerji maliyetindeki artış nedeniyle adsorban maliyetinin artışı önlenmiştir. Başlangıç derişimi ve adsorban dozu konusundaki optimum değerler ile çalışmanın amaçları ve deney metodolojisine uygunluk sağlanmıştır.



Şekil 4. 9. Adsorbanlara göre kirletici metal seçicilikleri: a) Giderim verimi, % b)  $q_e$ , mg/g

Şekil 4.9’da kullanılan adsorbanlara göre kirletici metal giderim verimlilikleri üzerinden metal seçicilikleri karşılaştırılmaktadır. Bu sonuçlara göre adsorbanlara göre kirletici metallerin sıralaması aşağıdaki gibidir:

T : Cu > Zn (II) > Al (III)

PT : Cu > Al (III) > Zn (II)

P : Zn (II) > Al (III) > Cu

Kirletici metallere göre adsorbanların sıralaması ise aşağıdaki gibidir:

Zn (II) : P > PT > T

Cu : PT > T > P

Al (III): PT > P > T

Modifiye ve modifiye edilmemiş bazı doğal adsorbanlar ile bu çalışma için karşılaştırma sonuçları Çizelge 4.5, 4.6 ve 4.7’de verilmiştir. Sonuçların karşılaştırılmasında başlangıç derişimleri, adsorban dozu ve pH değerlerine göre adsorpsiyon kapasiteleri/ giderim verimleri ile karşılaştırma yapılmıştır.

**Çizelge 4. 5.** Farklı adsorbanlar için Zn (II) giderim verilerinin karşılaştırılması

Doğal düşük maliyetli adsorbanlar	Başlangıç derişimi mg Zn (II) /L	Adsorban dozu, g/L	pH	q <sub>e</sub> , mg/g ve Giderim verimi	Referans
Kömür uçucu külü ( <i>Coal fly ash</i> )	0.143	2	8.54	0.031 % 42	Mohan ve Gandhimathi (2009)
Kireçtaşı ( <i>Limestone</i> )	2	56	8.5	Q <sub>max</sub> =0.0130 % 90<	Aziz ve ark. (2008)
Atık gaz çamuru ( <i>Waste gases sludge</i> )	23	16	2.8	0.281 % 97	Jafaripour ve ark. (2015)
Kazımkarabekir taşı ( <i>K. natural building stone</i> )	2	10	7	Q <sub>max</sub> =6.434 0.169 % 84.5	<b>Bu çalışma</b>
Karaman pekmez toprağı ( <i>K. grape molasses soil</i> )	2	10	7	0.180 % 90	<b>Bu çalışma</b>
Pelit başlığı ( <i>Quercus robur acorn cap</i> )	2	5	7	0.364 % 91	<b>Bu çalışma</b>
Mod. mandalina kabuğı ( <i>Modified tangerine peel</i> )	2	2	5	0.64 % 96.80	Abdić ve ark. (2018)
Balık kemiklerinin tozu ( <i>Powdered fish bones</i> )	60	18	5	5.89 % 98	(Lim ve ark., 2012)
Bentonit ( <i>Bentonite</i> )	100	1	8	50 90 <	Kaya ve Oren (2005)
Esterlenmiş limon ( <i>Esterified lemon</i> )	10 mmol/L	44.1	4.8	Q <sub>m</sub> =0.96mmol/g % 93.18	Arslanoglu ve ark. (2009)
Çay fabrikası atıkları ( <i>Tea factory wastes</i> )	25	4	4.2	8.9±0.08 % 98	Wasewar ve ark. (2009)

**Çizelge 4. 6.** Farklı adsorbanlar için Cu giderim verilerinin karşılaştırılması

Doğal düşük maliyetli adsorbanlar	Başlangıç derişimi mg Cu/L	Adsorban dozu, g/L	pH	q <sub>e</sub> , mg/g ve Giderim verimi	Referans
Kömür uçucu külü ( <i>Coal fly ash</i> )	0.258	2	8.54	0.048 % 39	Mohan ve Gandhimathi (2009)
Kireçtaşı ( <i>Limestone</i> )	2	56	8.5	Q <sub>max</sub> =0.0145 % 90<	Aziz ve ark. (2008)
Patates kabuğu kömürü ( <i>Potato peel coal</i> )	150	10	6	Q <sub>max</sub> =0.3877 % 75<	Aman ve ark. (2008)
Kazımkarabekir taşı ( <i>K. natural building stone</i> )	2	10	7	0.185 % 92.5	<b>Bu çalışma</b>
Karaman pekmez toprağı ( <i>K. grape molasses soil</i> )	2	10	7	0.189 % 94.5	<b>Bu çalışma</b>
Pelit başlığı ( <i>Quercus robur acorn cap</i> )	2	5	7	0.336 % 84	<b>Bu çalışma</b>
Mod. mandalina kabuğu ( <i>Modified tangerine peel</i> )	5	2	5	1.62 % 97.04	Abdić ve ark. (2018)
Doğal kavak talaşı ( <i>Natural poplar sawdust</i> )	50	5	4	Q <sub>max</sub> =5.432 % 47.05	Acar ve Eren (2006)
Eğrelti ağacı ( <i>Tree fern</i> )	183	3.18	---	q <sub>m</sub> =11.7	Ho (2003)
Esterlenmiş limon ( <i>Esterified lemon</i> )	10 mmol/L	18.6	4.8	Q <sub>max</sub> =0.82 mmol/g % 95.70	Arslanoglu ve ark. (2009)
Çay atıkları+Dolomit ( <i>Tea wastes + dolomite</i> )	100	1	4.5	Q <sub>max</sub> =38.2 % 90<	Albadarin ve ark. (2014)

**Çizelge 4. 7.** Farklı adsorbanlar için Al (III) giderim verilerinin karşılaştırılması

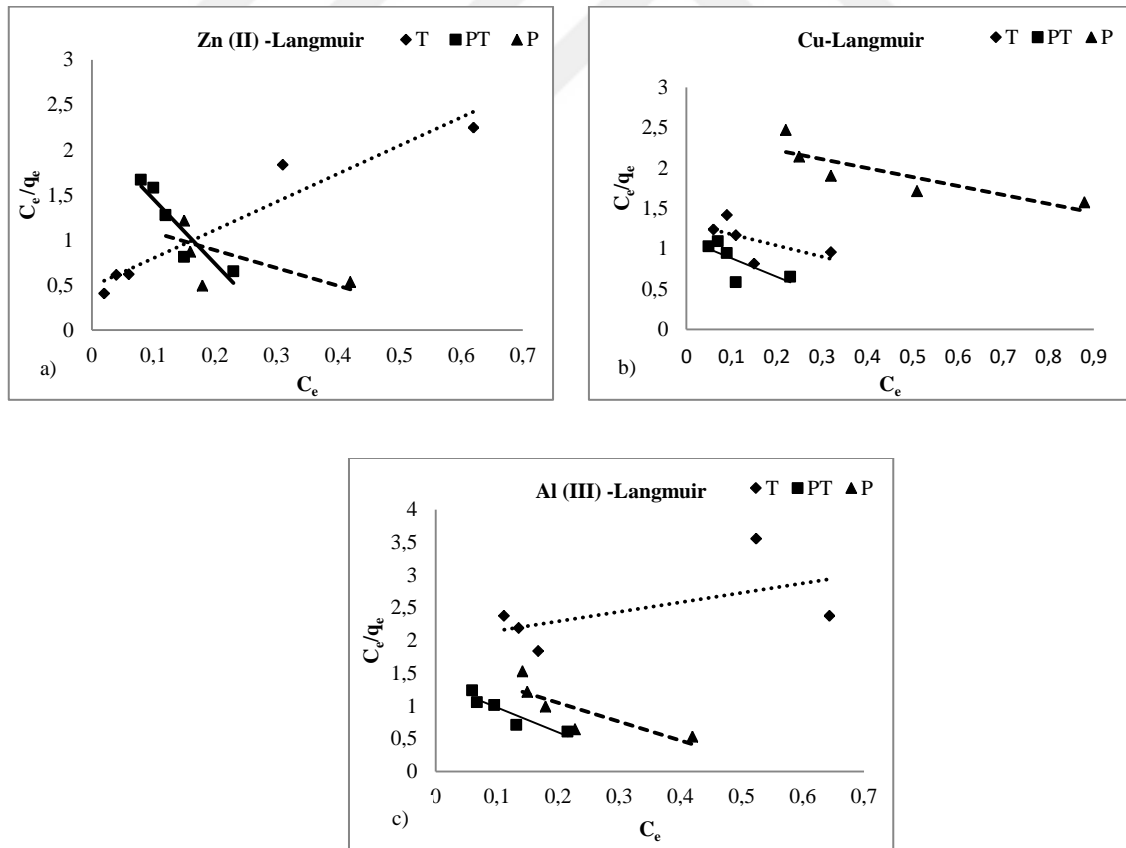
Doğal düşük maliyetli adsorbanlar	Başlangıç derişimi mg Al (III) /L	Adsorban dozu, g/L	pH	q <sub>e</sub> , mg/g ve Giderim verimi	Referans
Kazımkarabekir taşı ( <i>K. natural building stone</i> )	2	5	4	Q <sub>max</sub> = 0.724 0.148,% 73.8	<b>Bu çalışma</b>
Karaman pekmez toprağı ( <i>K. grape molasses soil</i> )	2	5	4	0.187 % 93.4	<b>Bu çalışma</b>
Pelit başlığı ( <i>Quercus robur acorn cap</i> )	2	5	4	0.354 % 88.6	<b>Bu çalışma</b>
Pirinç kabuğu kömürü ( <i>Rice husk char</i> )	3	10	4.3	Q <sub>max</sub> =9.78 1.2, % 90 <	Singh ve ark. (2006)
Hurma çekirdeğı aktif karbon ( <i>Date pit AC</i> )	5	20	4	q <sub>m</sub> =5.831 1.32, % 87.5	Al-Muhtaseb ve ark. (2008)
Zerdeçal ( <i>Curcuma longa</i> )	--	6	5	Q <sub>max</sub> =7.68 % 93.6	Halim ve ark. (2012)
İpek böceğı krizantemleri ( <i>Produced chitin from silkworm chrysalides</i> )	60	5	5	21.35 % 83	Simionato ve ark. (2006)
Okaliptüs kabukları ( <i>Eucalyptus camaldulensis barks</i> )	100	6	5	q <sub>max</sub> =48,54 27.1 % 82	Rajamohan ve ark. (2014)
Piriinç kabuğu aktif karbon ( <i>Rice hull AC</i> )	25	1	4	q <sub>max</sub> =34.48 % 82	Abdel-Ghani ve ark. (2015)

#### 4.4. Adsorpsiyon İzotermeleri

Bu çalışma kapsamında; T, PT ve P adsorbanları ile laboratuvarında yapılan kesikli deneyler sabit sıcaklıkta gerçekleştirilmiş ve dengede çözelti içinde kalan kirletici metallere derişimleri belirlenmiştir. Birim adsorban başına adsorplanan madde miktarını derişimin bir fonksiyonu olarak açıklayan matematiksel denklemler ile Langmuir, Freundlich, D-R ve Temkin adsorpsiyon izotermeleri oluşturulmuş ve en uygun izoterm modelleri tespit edilmiştir. Modellerin hesaplaması bölüm 3.3.6.1’de açıklandığı şekilde lineerize edilmiş eşitliklerle yapılmıştır.

Adsorpsiyon izotermelerinin hesaplanmasında; Zn (II) ve Cu için pH 7, Al (III) için pH 4; 2 mg/L başlangıç derişimi, 25 °C sıcaklık; 60 dk temas süresi, 300  $\mu$  adsorban boyutu, 100 rpm karıştırma hızı ile T ve PT için 0.25 - 2.0 g ve P için 0.1-1.0 g adsorban dozu aralığında çalışılmıştır.

##### 4.4.1. Langmuir izoterm modelinin adsorbanlara uygulaması



Şekil 4.10. Adsorbanlarda Langmuir izotermine uygulanması: a) Zn (II) ile çalışmalar b) Cu ile çalışmalar c) Al (III) ile çalışmalar

Şekil 4.10'da Langmuir izoterm modelinin T, PT ve P adsorbanlarına uygulanması, Çizelge 4.8'de ise eşitlik (2.9) kullanılarak çizilen izoterm grafiklerinden elde edilen Langmuir verileri ve eşitlik (2.10) ile hesaplanan  $R_L$  değerleri görülmektedir.

**Çizelge 4. 8.** Adsorbanlar için Langmuir modeli verileri

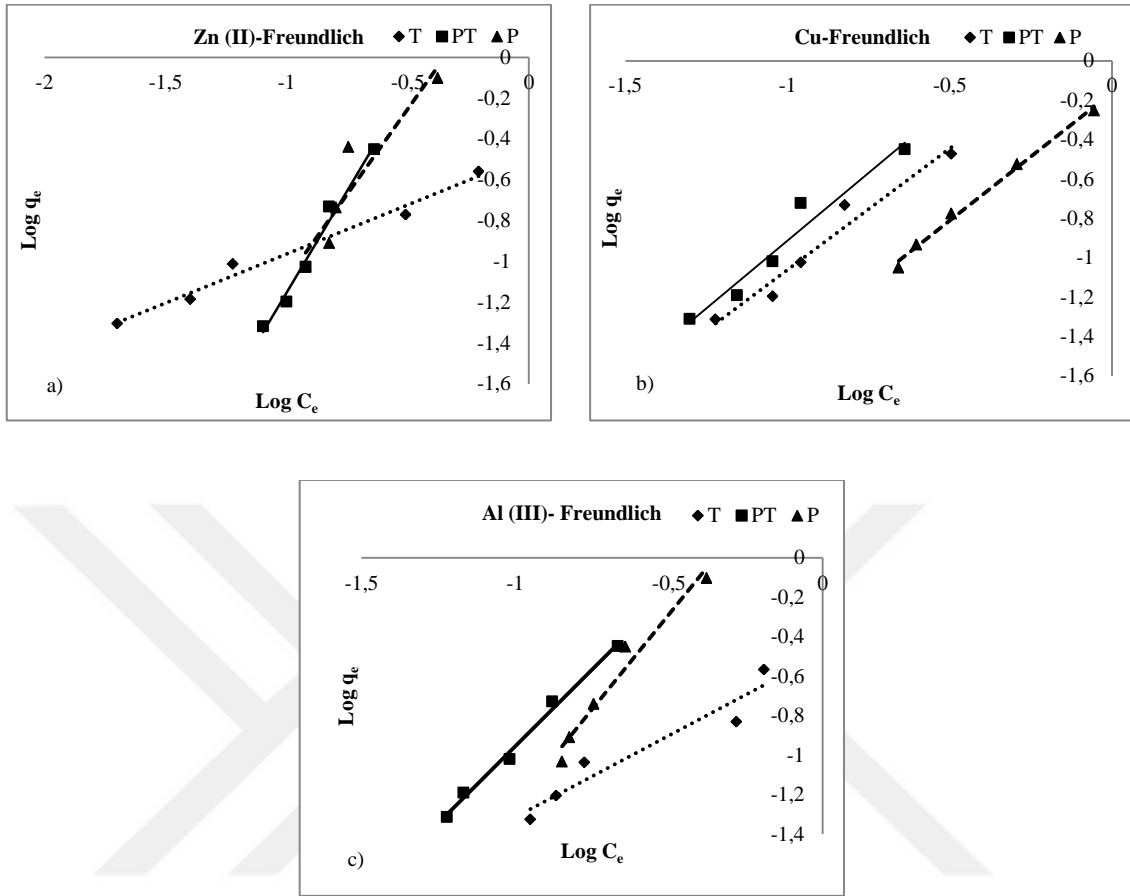
Adsorban	Langmuir-25°C	Zn (II)	Cu	Al (III)
T	$R^2$	0.9288	0.3604	0.3112
	$K$ (L/mg)	0.320	-0.720	0.689
	$b$ (mg/g)	6.434	-1.054	0.724
	$R_L$	0.072	-0.9033	0.4086
PT	$R^2$	0.8552	0.5081	0.8500
	$K$ (L/mg)	-0.140	-0.435	-0.264
	$b$ (mg/g)	-3.298	-2.069	-2.793
	$R_L$	-0.1787	-0.3186	-0.2180
P	$R^2$	0.4284	0.7124	0.6556
	$K$ (L/mg)	-0.505	-0.903	-0.346
	$b$ (mg/g)	-1.539	-0.453	-1.775
	$R_L$	-0.4810	10.65	-0.3921

Şekil 4.10'da Langmuir izotermeleri incelendiğinde; Zn (II)-T ve Al (III)-T haricindeki tüm grafiklerin eğimi negatiftir. Çizelge 4.8'de Langmuir izoterm sabitleri ve hesaplanan değerler incelendiğinde; Zn (II)-T ve Al (III)-T için  $R^2$  değerleri sırasıyla 0.9288 ve 0.4284 olduğu görülmektedir. Bu durumda, Langmuir izoterm modeli için tek uyumlu değer Zn (II)-T olduğu görülmektedir. Zaten, hesaplanan dağılma sabiti ( $R_L$ ) 0.072 değeri de bu durumu doğrulamaktadır ve  $0 < R_L < 1$  koşulunu sağladığından adsorpsiyon elverişlidir. Diğer modellere göre uygunluğu ise daha sonra tartışılacaktır.

Langmuir izoterm modeli; adsorban yüzeyinin homojen, adsorpsiyon potansiyelinin sabit ve tek tabakalı olarak gerçekleştiği varsayımlarına dayanır. Dolayısıyla, T adsorbanının Zn (II) iyonunu adsorbe edebildiği ve diğer adsorbanlara göre daha homojen bir yapıya sahip olduğu söylenebilir. Yine, T adsorbanı Al (III) için her ne kadar  $R^2$  değeri doğrulaması da;  $R_L$  değeri ile homojen olduğu söylenebilir. Langmuir modelinden ayrıca en yüksek adsorpsiyon kapasitesi ( $b$ ) de hesaplanabilmektedir. Çizelge 4.8'de  $b$  olarak ifade edilen bu değer, literatürde  $Q_{max}$ ,  $q_m$  ya da  $q_{max}$  şeklinde de ifade edilmektedir. Zn (II)-T adsorpsiyonunda  $Q_{max} = 6.434$  mg/g ( $R^2 = 0.9288$ ) ve Al (III)-T adsorpsiyonunda  $Q_{max} = 0.724$  mg/g ( $R^2 = 0.4086$ ) olarak hesaplanmıştır.

Kireçtaşı yapısında olduğunu bildiğimiz T adsorbanı ile Zn (II) adsorpsiyonu Langmuir modeline uymuştur. Literatürde, Langmuir izotermi ile uyum gösteren birçok çalışma bildirilmiş olup, Çizelge 4.5, 4.6 ve 4.7'de  $Q_{max}$  değerleriyle verilmiştir.

#### 4.4.2. Freundlich izoterm modelinin adsorbanlara uygulanması



Şekil 4. 11. Adsorbanlarda Freundlich izoterm modelinin uygulanması: a) Zn (II) ile çalışmalar b) Cu ile çalışmalar c) Al (III) ile çalışmalar

Şekil 4.11’de Freundlich izoterm modelinin T, PT ve P adsorbanlarına uygulanması ile elde edilen izoterm grafikleri, Çizelge 4.9’da ise eşitlik (2.11) kullanılarak çizilen izoterm grafiklerinden elde edilen Langmuir izoterm verileri görülmektedir.

Çizelge 4. 9. Adsorbanlar için Freundlich modeli verileri

Adsorban	Freundlich-25°C	Zn (II)	Cu	Al (III)
T	$R^2$	0.9817	0.9568	0.9197
	$K_f$ (mg/g)	0.3289	1.4864	0.3258
	$1/n$	0.4807	1.2326	0.8270
PT	$R^2$	0.9821	0.9488	0.9920
	$K_f$ (mg/g)	6.9338	2.9124	3.9881
	$1/n$	1.3999	1.3767	1.5562
P	$R^2$	0.8732	0.9933	0.9627
	$K_f$ (mg/g)	3.8368	0.6889	4.7146
	$1/n$	1.6744	1.2970	1.9215

Şekil 4.11’de Freundlich izoterm grafikleri incelendiğinde tüm grafiklerin eğimi pozitifdir. Çizelge 4.9’da Freundlich model verileri incelendiğinde; kirletici metaller ile adsorbanların adsorpsiyonunda  $R^2$  değerleri 0.8732 – 0.9933 değerleri arasında ve  $K_f$  pozitif değerler almıştır.

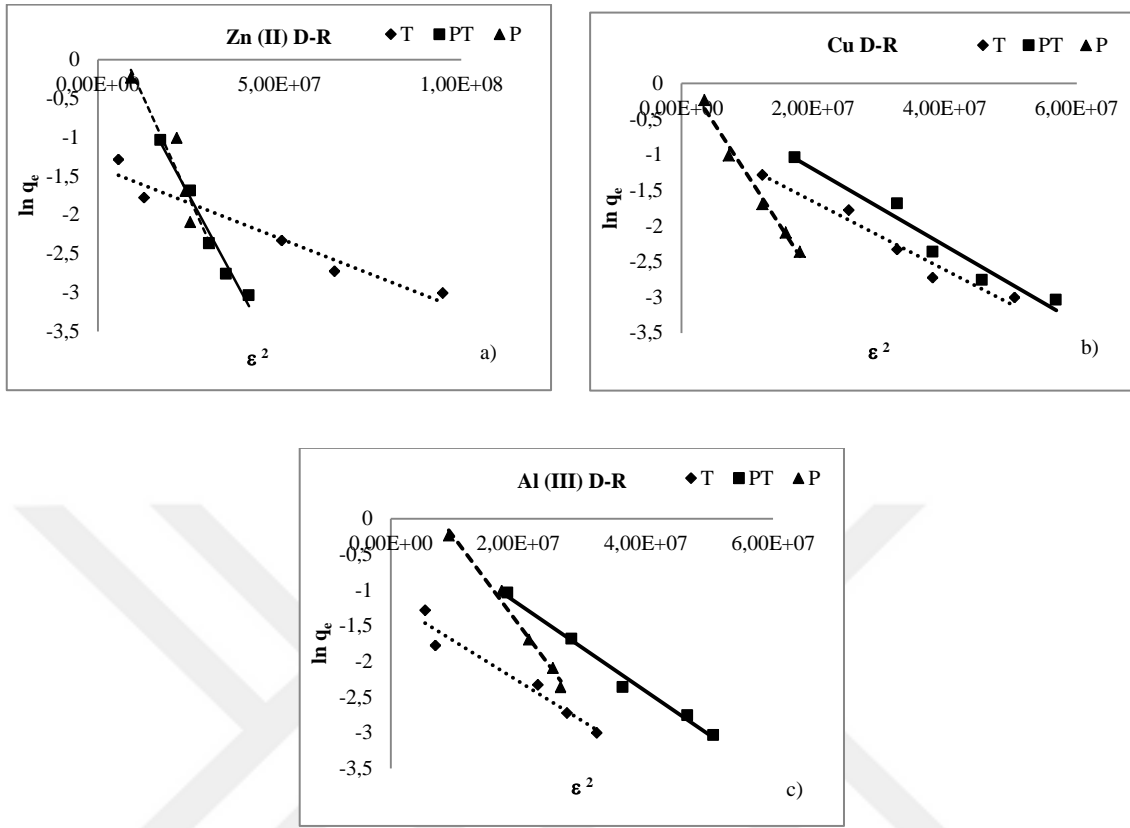
Goldberg (2005)’den aktarılan bilgiye göre (Dada ve ark., 2012);  $1/n$  ne kadar küçükse, beklenen heterojenlik o kadar büyüktür. Bu ifade,  $1/n = 1$  olduğunda lineer bir adsorpsiyon izotermine indirgenir. Eğer  $n$ , bir ila on arasında yer alırsa, bu uygun bir sorpsiyon prosesi olduğunu gösterir. Aynı zamanda  $n$  adsorpsiyon şiddetiyle ilgili Freundlich sabiti olarak da adlandırılmaktadır.  $1/n$ , adsorpsiyon izotermine doğrusallıktan sapmasını gösterir.  $n = 1$ , adsorpsiyonun homojen adsorpsiyon bölgeleriyle lineer olduğunu ve adsorbe edilen metaller arasında bir etkileşim olmadığını gösterir.  $1/n < 1$ , adsorpsiyonun uygun olduğunu, yeni adsorpsiyon bölgelerinin mevcut olduğunu ve adsorpsiyon kapasitesinin arttığını gösterir.  $1/n > 1$  adsorpsiyon bağlarının zayıf olduğunu, adsorpsiyon kapasitelerinin azaldığını ve elverişsiz olduğunu gösterir (Aziz ve ark., 2008). Jiang ve ark. (2002)’den aktarılan bilgiye göre (Wu, 2007);  $n$  birin altındaysa adsorpsiyon kimyasaldır, tersi durumda ise fizikseldir.

Zn (II)-T ve Al (III)-T adsorpsiyon sistemi dışında, bütün adsorpsiyon sistemleri  $1/n$  değeri 1’den büyük değerler almıştır. Bu durumda, Zn (II)-T ve Al (III)-T sistemleri fiziksel ve daha heterojen yüzey alanlarında, diğer sistemler ise kimyasal ve daha az heterojen yüzey alanlarında yürümektedir. Ancak, kesin kanı kinetik ve termodinamik parametreler incelendikten sonra konabilir.

Dikkate değer bir nokta da, Langmuir izoterm modeli için de Zn (II)-T ve Al (III)-T adsorpsiyon sistemleri uyum göstermişti. Ancak Al (III)-T sistemi düşük  $R^2$  değerinden dolayı uyumlu kabul edilmemişti. Bu durumda Zn (II)-T adsorpsiyonunun hem Freundlich, hem de Langmuir için tam uyum gösterdiğini söylemek mümkündür. Adsorbanlar için diğer modellere uygunluk ise daha sonra tartışılacaktır.

Kireçtaşı yapısında olduğunu bildiğimiz T adsorbanı ile Zn (II) adsorpsiyonu Freundlich modeline uymuştur. Literatürde, kireçtaşı ve benzer yapıdaki adsorbanlarla Freundlich modeline uyan birçok çalışma bildirilmiştir. Kireçtaşı-Zn (II) adsorpsiyonu (Aziz ve ark., 2008), vermikulit-Zn (II) adsorpsiyonu (Nishikawa ve ark., 2012), kireçtaşı-Cu (Ghazy ve Ragab, 2007), mermer tozu- Al (III) adsorpsiyonu (Ghazy ve ark., 2005) ve diğer adsorbanlarla yapılan çalışmalar; tavuk tüyleri- Zn (II) (Al-Asheh ve ark., 2003) ve çay atığı+dolomit-Cu adsorpsiyonu (Albadarin ve ark., 2014).

#### 4.4.3. D-R izoterm modelinin adsorbanlara uygulanması



Şekil 4. 12. Adsorbanlarda D-R izoterm modelinin uygulanması: a) Zn (II) ile çalışmalar, b) Cu ile çalışmalar, c) Al (III) ile çalışmalar

Şekil 4.12’de D-R izoterm modelinin T, PT ve P adsorbanlarına uygulanması, Çizelge 4.10’da ise eşitlik (2.12) kullanılarak çizilen izoterm grafiklerinden elde edilen D-R izoterm verileri ve eşitlik (2.13) ile hesaplanan  $E$ , adsorpsiyon enerjisi değerleri görülmektedir.

Çizelge 4. 10. Adsorbanlar için D-R modeli verileri

Adsorban	D-R 25°C	Zn (II)	Cu	Al (III)
T	$R^2$	0.9475	0.9602	0.9502
	$K'$	-1.832E-08	-4.796E-08	-5.567E-08
	$X'_m$ (mg/g)	0.2498	0.4979	0.3124
	$E$ (kJ/mol)	5.22	3.22	2.99
PT	$R^2$	0.9757	0.9510	0.9866
	$K'$	-8.649E-08	-5.372E-08	-6.127E-08
	$X'_m$ (mg/g)	1.5243	0.8805	1.0321
	$E$ (kJ/mol)	2.40	3.05	2.85
P	$R^2$	0.9116	0.9860	0.9875
	$K'$	-1.027E-07	-1.426E-07	-1.203E-07
	$X'_m$ (mg/g)	2.2267	1.1583	2.5489
	$E$ (kJ/mol)	2.20	1.87	2.04



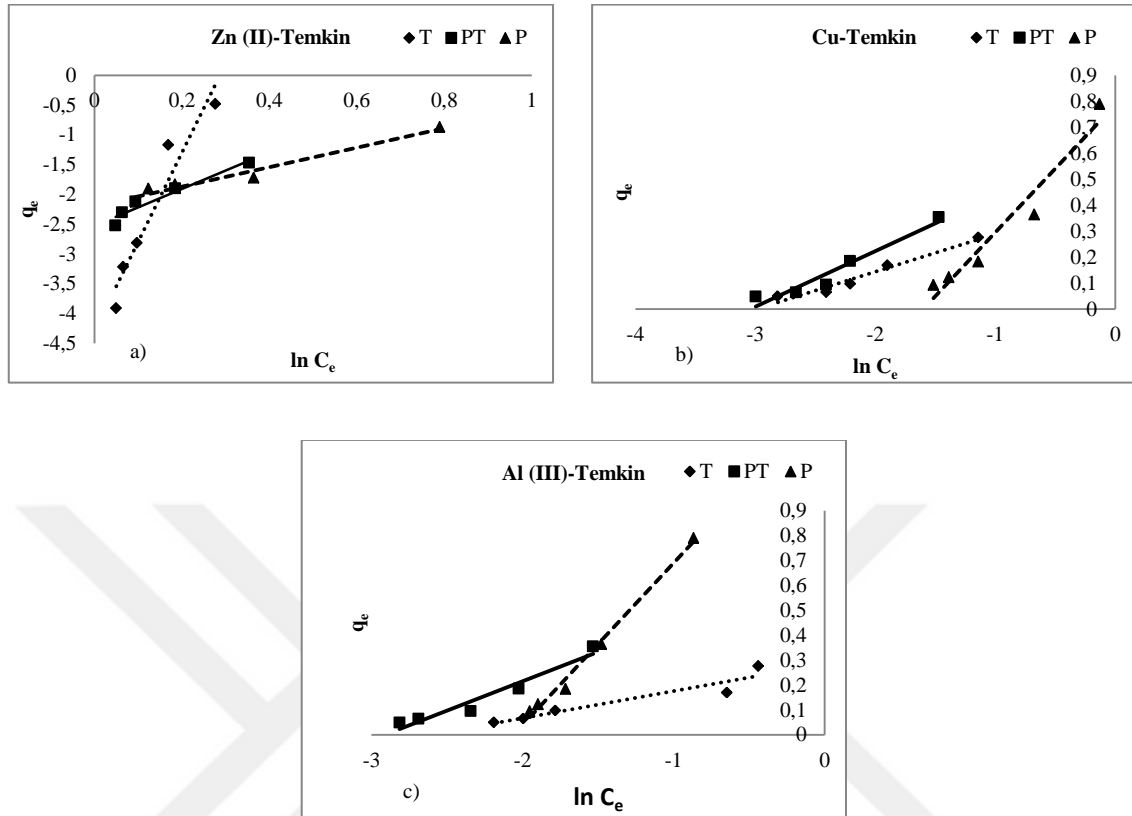
Şekil 4.12’de ki grafikler incelendiğinde grafiklerin eğimi negatiftir. Çizelge 4.10’da D-R modeli verileri incelendiğinde; kirletici metaller ile adsorbanların adsorpsiyonunda  $R^2$  değerleri 0.9116 – 0.9875 değerleri arasındadır, ve bu değerlerin çoğu yüksek regresyon katsayıları ile deneysel verilere iyi uyum sağlamıştır. Adsorpsiyon kapasitesi,  $X'_m$  pozitif değerler almıştır.

D-R izotermi adsorpsiyon eğrisinin, adsorbanın gözenekli yapısına bağlı olduğu sistemlerde yaygın olarak kullanılır ve adsorpsiyon mekanizmasının fiziksel ya da kimyasal olup olmadığı belirlenebilir (Cebeci ve Güler, 2012). Günay ve ark. (2007) ve Dąbrowski (2001)’den aktarılan bilgiye göre Dada ve ark. (2012), D-R izotermi heterojen bir yüzey üzerine Gauss enerji dağılımı ile adsorpsiyon mekanizmasını ifade etmek için uygulandığından bahsetmişlerdir. D-R izoterminden hesaplanabilen adsorpsiyon enerjisi ( $E$ ); 8 kJ/mol’un altında ise fiziksel adsorpsiyon, 8-16 kJ/mol arasında iyon değişimi,  $E > 16$  kJ/mol olan sistemlerde partikül difüzyonu baskındır (Argun ve ark., 2007). Kinetik veriler bölümünde bu konu tekrar tartışılacak ve durum değerlendirmesi yapılacaktır.

Çizelge 4.10’da  $E$  değerleri; T, PT ve P adsorbanları için 8 kJ/mol’un altında hesaplanmıştır ve fiziksel adsorpsiyonun gerçekleştiği görülmektedir. Yani, kimyasal reaksiyonlar yerine Van der Waals kuvvetleri etkindir ve adsorban üzerinde belli bir noktaya bağlanmayan, hareketli olarak da bulunabilen ve kolayca adsorban yüzeyinden kopabilen metallerle hızlı bir adsorpsiyon gerçekleştiği söylenebilir. Ancak, tüm modellerin aynı adsorbanlarda regresyon katsayılarına göre karşılaştırılması daha sonra yapılacaktır.

Literatürde D-R izotermi deneysel verilere en iyi uyum sağlayan izoterm olarak bildirildiği çok sayıda çalışma mevcuttur. Peric ve ark. (2004), doğal zeolit ile Zn, Cu ve Pb giderim çalışmalarında; en uygun modelin D-R izotermi olarak bulunmasının nedenini, D-R modelinin iyonik türlerin ilk önce enerjik olarak uygun bölgelere bağlanması ve daha sonra çok katmanlı adsorpsiyonunun gerçekleşmesine bağlamışlardır. Modifiye meşe talaşı-Cu, Ni ve Cr adsorpsiyonu (Argun ve ark., 2007), toz kireçtaşı-Cu adsorpsiyonu (Ghazy ve Ragab, 2007), ham ve modifiye mısır koçanı-Cu; Pb ve Zn adsorpsiyonu (Igwe ve Abia, 2007) çalışmalarında D-R izotermi en uygun model olarak bildirilmiştir. Ayrıca, bizim çalışmamızla benzer şekilde, adsorpsiyon enerjisi 8 kJ/mol altında çıktığı için fiziksel adsorpsiyon gerçekleştiğini bildiren çalışmalar mevcuttur: Modifiye meşe talaşı-Cu için 3.87 kJ/mol (Argun ve ark., 2007), modifiye pirinç kabuğu-Zn için 0.7 kJ/mol (Dada ve ark., 2012).

#### 4.4.4. Temkin izoterm modelinin adsorbanlara uygulanması



Şekil 4. 13. Adsorbanlarda Temkin izoterm modelinin uygulanması: a) Zn (II) ile çalışmalar, b) Cu ile çalışmalar, c) Al (III) ile çalışmalar

Şekil 4.13’de Temkin izoterm modelinin T, PT ve P adsorbanlarına uygulanması, Çizelge 4.11’de ise eşitlik (2.15) kullanılarak çizilen izoterm grafiklerinden elde edilen Temkin izoterm verileri ve eşitlik (2.14) ile hesaplanan Temkin izoterm sabiti,  $b_T$  görülmektedir.

Çizelge 4. 11. Adsorbanlar için Temkin modeli verileri

Adsorban	Temkin 25°C	Zn (II)	Cu	Al (III)
T	$R^2$	0.9289	0.9604	0.8945
	$B$ (J/mol)	0.0622	0.1450	0.1087
	$A_T$ (L/g)	1.3173	1.5448	1.3295
	$b_T$	39823.22	17082.92	22774.26
PT	$R^2$	0.9379	0.9392	0.9415
	$B$ (J/mol)	0.3026	0.2139	0.2360
	$A_T$ (L/g)	2.1666	1.9177	1.9883
	$b_T$	8187.32	11582.01	10493.96
P	$R^2$	0.9635	0.9468	0.9912
	$B$ (J/mol)	0.5867	0.4916	0.6503
	$A_T$ (L/g)	3.6716	2.1969	3.8184
	$b_T$	4222.37	5039.33	3809.77

Şekil 4.13’de Temkin izoterm grafikleri incelendiğinde, grafiklerin tamamında eğim pozitifdir. Çizelge 4.11 Temkin modeli verileri incelendiğinde; kirletici metaller ile adsorbanların adsorpsiyonunda  $R^2$  değerleri 0.8945 – 0.9912 değerleri arasındadır, ve bu değerlerin çoğu yüksek regresyon katsayıları ile deneysel verilere iyi uyum sağlamıştır.

Bu izoterm açıkça adsorban-adsorbat etkileşimlerini hesaba katan bir faktör içerir. Son derece düşük ve büyük konsantrasyon değerlerini göz ardı ederek, model katmandaki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısının (sıcaklığın fonksiyonu) kapsama ile logaritmik yerine doğrusal olarak azalacağını varsayar (Temkin ve Pyzhev, 1940). Temkin izoterm modeli verilerinden; Zn (II) giderimi için T, PT ve P adsorbanlarının adsorpsiyon ısıları sırasıyla 0.0622, 0.3026 ve 0.5867 j/mol olarak hesaplanmıştır. Cu giderimi için T, PT ve P adsorbanlarının adsorpsiyon ısıları sırasıyla 0.1450, 0.2139 ve 0.4916 j/mol olarak hesaplanmıştır. Al (III) giderimi için 0.1087, 0.2360 ve 0.6503 j/mol olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyon ısılarının bu şekilde düşük değerler alması fiziksel adsorpsiyonu işaret etmektedir. Dolayısıyla D-R izoterm modelinde de açıklandığı üzere, Van der Waals kuvvetlerinin etkin olduğu, hızlı ve düşük sıcaklıklarda gerçekleşen, adsorban yüzeyine her noktada gevşek bağlarla bağlanan ve yüzey üzerinde hareketli kirletici metallerle bir adsorpsiyon prosesinin gerçekleştiği söylenebilir. Temkin izoterm verilerinin diğer modellerle karşılaştırılması daha sonra ayrıntılı olarak yapılacaktır.

Adsorbanlarla Zn (II), Cu ve Al (III) gideriminde bu izoterm uygulaması diğer modellere göre daha sınırlıdır. En uygun izoterm olarak bulunmasada; bazı çalışmalar mevcuttur. Valonya tanin reçinesi ile Cu (II) giderimi (Şengil ve ark., 2009), pirinç kabuğu aktif karbon ile Al ve Fe giderimi (Abdel-Ghani ve ark., 2015), kitosan-tannik asit modifiyeli biyopolimerler ile Al (III) ve Pb (II) giderimi (Badawi ve ark., 2017). Literatürde Temkin izotermine deneysel verilere en iyi uyum sağlayan izoterm olarak bildirildiği bazı çalışmalar da mevcuttur. Pirinç kepeği ile Cu (II) giderimi (Wang ve Qin, 2005), kurutulmuş Nil gülü yaprakları ile Cu, Zn, Cd ve Pb giderimi (Abdel-Ghani ve Elchaghaby, 2007), *Rhodococcus opacus* bakterisi ile Al (III) giderimi (Cayllahua ve Torem, 2010). Bu izoterm için en önemli parametre adsorpsiyon ısısının hesaplanabilmesidir. Ancak, en iyi uyum sağlayan çalışmalar da bile bu detay atlanmıştır.  $B$  (j/mol) değerini veren çalışmalar sınırlıdır. Fosforik asit modifiyeli pirinç kabuğu ile Zn (II) gideriminde 25,34 j/mol (Dada ve ark., 2012) ve tarımsal atıklarla Cr (VI) gideriminde 0.215, 0.271 ve 0.271 j/mol (Sharma ve ark., 2016).

#### 4.4.5. Adsorban-kirletici metal sistemi için uygun izoterm modelinin belirlenmesi

Adsorban-kirletici metal sisteminde izoterm modeli seçiminde; öncelikle regresyon katsayıları ile genel değerlendirme, daha sonra model gerekliliklerine uygunluk çalışması yapılmıştır. Adsorban-kirletici metal sistemi için en uygun izoterm belirlenmiştir.

**Çizelge 4. 12.** Adsorban-kirletici metal izotermelerinin  $R^2$  değerlerine göre seçimi

Adsorban	Model	Zn (II)	Cu	Al (III)
T	Langmuir	0.9288	0.3604	0.3112
	Freundlich	0.9817	0.9568	0.9197
	D-R	0.9475	0.9602	0.9502
	Temkin	0.9289	0.9604	0.8945
PT	Langmuir	0.8552	0.5081	0.8500
	Freundlich	0.9821	0.9488	0.9920
	D-R	0.9757	0.9510	0.9866
	Temkin	0.9379	0.9392	0.9415
P	Langmuir	0.4284	0.7124	0.6556
	Freundlich	0.8732	0.9933	0.9627
	D-R	0.9116	0.9860	0.9875
	Temkin	0.9635	0.9468	0.9912

■ uygun izoterm ( $R^2 > 0.9$ )

Çizelge 4.12’de verilen  $R^2$  değerlerine göre izoterm modeli seçimleri görülmektedir. Seçim kriterlerine göre  $R^2=1$  koşuluna göre en uygun değerler çizelgede dolgulu olarak gösterilmiş olup, birbirlerine çok yakın ve  $R^2 > 0.9$  koşuluna uyan değerler uygun izoterm olarak kabul edilmiştir. Aziz ve ark. (2008)’de,  $R^2 > 0.9$  uygun izoterm olarak kabul etmiştir. Çizelge 4.12’de paylaşılan izoterm verileri model gerekliliklerine göre değerlendirildiğinde:

Langmuir izoterm verilerinde tek uygun izotermin Zn (II)-T sistemi olduğu görülmektedir. Bu sonuç, Çizelge 4.8 ile tutarlıdır. Çünkü  $b$  (mg/g) değerleri Zn (II)-T ve Al (III)-T sistemi dışında negatif değerler almıştır. Al (III)-T sisteminin regresyon katsayısı düşüktür ( $R^2=0.3132$ ).

Freundlich izoterm verilerine göre Zn (II)-P dışında, bütün adsorban-kirletici metal sistemleri uygun izoterm olduğu görülmektedir. Çizelge 4.9 ile tutarlıdır.

D-R izoterm modeli verilerine göre bütün adsorban-kirletici metal sistemleri için uyum sağlanmıştır. Çizelge 4.10’da D-R izoterm sabitlerinden adsorpsiyon kapasitesi,  $X'_m$  tüm adsorban-kirletici metal sistemleri için pozitif değerler almıştır.

Temkin izoterm modeli verilerine göre; Al (III)-T sistemi dışında bütün

adsorban-kirletici metal sistemleri için uyum sağlanmıştır. Al (III)-T değeri de, yapılan  $R^2 > 0.9$  koşuluna oldukça yakın değer ( $R^2=0.8945$ ) almıştır. Çizelge 4.11 ile uyumludur.

Bu koşullara göre adsorban-kirletici metal sistemleri için uygun izoterm ve en uygun izoterm verileri, sırasıyla çizelge 4.13 ve 4.14’de verilmiştir.

**Çizelge 4. 13.** Adsorban-kirletici metal sistemi için en uygun izoterm

Adsorban	Model	Zn (II)	Cu	Al (III)
T	Langmuir	0.9288	0.3604	0.3112
	Freundlich	0.9817	0.9568	0.9197
	D-R	0.9475	0.9602	0.9502
	Temkin	0.9289	0.9604	0.8945
PT	Langmuir	0.8552	0.5081	0.8500
	Freundlich	0.9821	0.9488	0.9920
	D-R	0.9757	0.9510	0.9866
	Temkin	0.9379	0.9392	0.9415
P	Langmuir	0.4284	0.7124	0.6556
	Freundlich	0.8732	0.9933	0.9627
	D-R	0.9116	0.9860	0.9875
	Temkin	0.9635	0.9468	0.9912

■: en uygun izoterm

**Çizelge 4. 14.** Adsorbanlar için en uygun denge izoterm modelleri ve model verileri

Adsorban	En uygun izoterm	Zn (II)	Cu	Al (III)
T	<b>Model</b>	Freundlich	Temkin	D-R
	Denge izoterm	$R^2 = 0.9817$	$R^2 = 0.9604$	$R^2 = 0.9502$
	sabitleri ve hesaplanan değerler	$K_f$ (mg/g) = 0.3289 $1/n = 0.4807$ $n = 2.1$	$B$ (J/mol) = 0.1450 $A_T$ (L/g) = 1.5448 $b_T = 17082.92$	$K' = -5.567E-08$ $X'_m$ (mg/g) = 0.3124 $E$ (kJ/mol) = 2.99
	<b>Model</b>	Freundlich	D-R	Freundlich
PT	Denge izoterm	$R^2 = 0.9821$	$R^2 = 0.9510$	$R^2 = 0.9817$
	sabitleri ve hesaplanan değerler	$K_f$ (mg/g) = 6.9338 $1/n = 1.3999$ $n = 0.71$	$K' = -5.372E-08$ $X'_m$ (mg/g) = 0.8805 $E$ (kJ/mol) = 3.05	$K_f$ (mg/g) = 3.9881 $1/n = 1.5562$ $n = 0.64$
	<b>Model</b>	Temkin	Freundlich	Temkin
	P	Denge izoterm	$R^2 = 0.9635$	$R^2 = 0.9933$
sabitleri ve hesaplanan değerler		$B$ (J/mol) = 0.5867 $A_T$ (L/g) = 3.6716 $b_T = 4222.37$	$K_f$ (mg/g) = 0.6889 $1/n = 1.2970$ $n = 0.77$	$B$ (J/mol) = 0.6503 $A_T$ (L/g) = 3.8184 $b_T = 3809.77$

Çizelge 4.14 sonuçlarına göre; Zn (II) giderim çalışmalarında adsorpsiyon denge izoterm modeli T ve PT için Freundlich, P için ise Temkin modelidir. Cu giderim çalışmalarında adsorpsiyon denge izoterm modeli T için Temkin, PT için D-R ve P için Freundlich modelidir. Al (III) giderim çalışmalarında adsorpsiyon denge izoterm modeli T için D-R, PT için Freundlich ve P için ise Temkin modeli olarak bulunmuştur.

Bu sonuçlara göre T, PT ve P adsorbanları kesinlikle homojen adsorbanlar değildir ve adsorpsiyon çok tabakalıdır. Zaten, en uygun izotermeler arasında Langmuir modeli yoktur.

Freundlich, D-R ve Temkin izotermeleri heterojen yüzeylerdeki çok tabakalı adsorpsiyon sistemleri için elverişlidir. Bu modellerde adsorpsiyon fiziksel veya kimyasal olarak gerçekleşebilir. Freundlich modeli için  $n$  sabiti, D-R modeli için  $E$  sabiti ve Temkin modeli için  $B$  sabiti ile adsorpsiyonun fiziksel veya kimyasal olup olmadığına dair izlenimler edinilebilir. Bir adsorpsiyonun fiziksel veya kimyasal olarak gerçekleştiğine dair en doğru sonuçlar kinetik ve termodinamik verilerle anlaşılabilir. Bu konu ilerleyen bölümlerde ayrıntılı olarak ele alınmıştır.

Çizelge 4.14'e göre izoterm modelleri adsorban-kirletici metal sistemleri için değerlendirildiğinde:

Freundlich modeline en uygun modellerden Zn (II)-T sistemi  $n > 1$  olduğundan adsorpsiyon elverişli ve fiziksel; Zn (II)-PT, Cu-P ve Al (III) -PT sistemi  $n < 1$  olduğundan adsorpsiyon elverişsiz ve kimyasal olarak gerçekleştiğini işaret etmektedir.

D-R modeline en uygun modeller Al (III)-T ve Cu-PT sistemleri için  $E < 8$  kJ/mol olduğundan adsorpsiyonun fiziksel olarak gerçekleştiğini işaret etmektedir.

Temkin modeline en uygun modeller Zn (II)-P, Cu-T ve Al (III)-P sistemleri için  $B$  değerlerinin düşük olmasından dolayı fiziksel adsorpsiyonu işaret etmektedir.

Adsorpsiyon ısısı, entalpi değişimini ( $\Delta H$ ) etkiler. Bu yüzden, adsorban yüzeyi ve adsorbat arasındaki etkileşim kuvvetini de yansıtır. Nechifor ve ark. (2015)'e göre düşük  $B$  değerleri, adsorban ile adsorbat arasındaki iyon değişim mekanizması tarafından desteklenen zayıf bir etkileşimi düşündürmektedir. Ayrıca, sorpsiyon ısısı ile ilişkili Temkin sabiti  $B$  pozitif değer alırsa, adsorpsiyon ekzotermiktir.

#### 4.5. Adsorpsiyon Kinetikleri

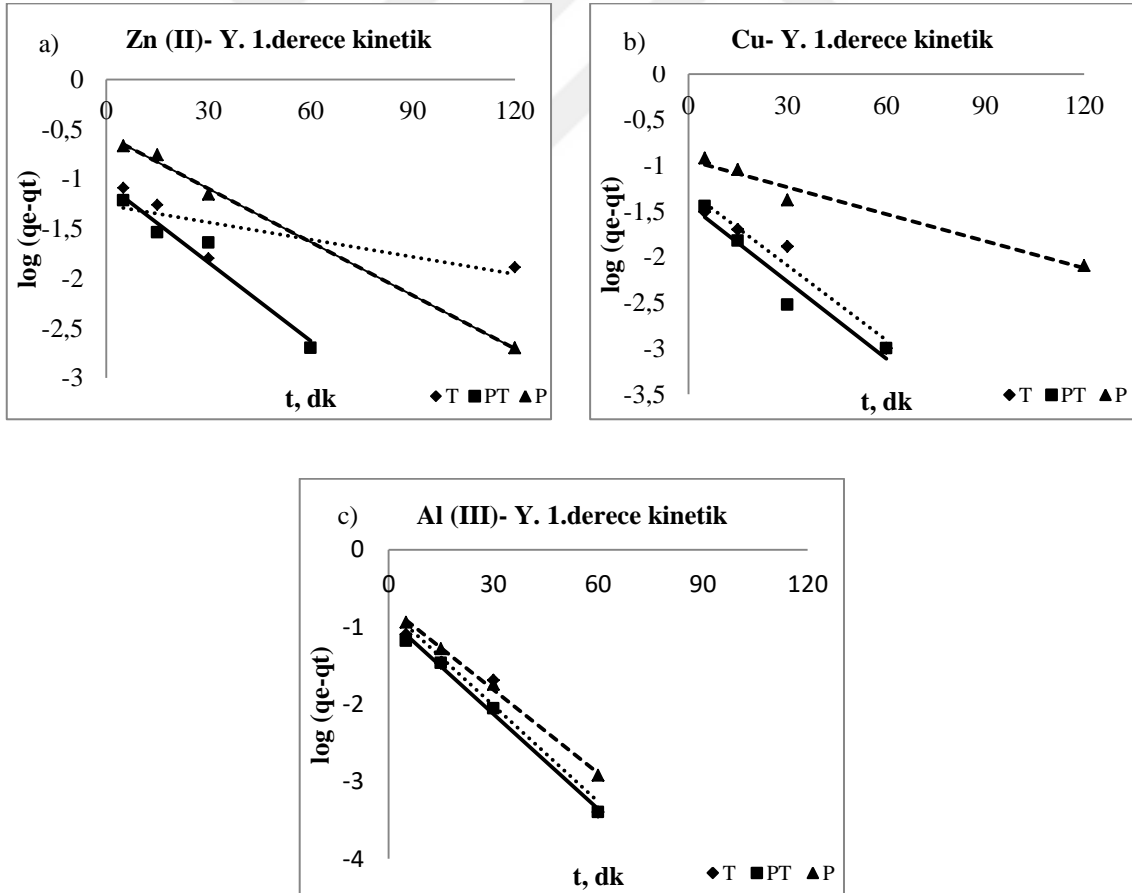
Bu çalışma kapsamında; T, PT ve P adsorbanları ile laboratuvarında yapılan kesikli deneyler sabit sıcaklıkta gerçekleştirilmiş ve birim zamanda çözelti içinde kalan kirletici metallere derişimleri belirlenmiştir. Birim adsorban başına adsorplanan madde miktarını zamanın bir fonksiyonu olarak açıklayan matematiksel denklemler ile Lagergren yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik model, boyd eşitliği ve sıvı film difüzyon modeli için kinetik modeller oluşturulmuş ve en uygun kinetik modeller tespit edilmiştir. Modellerin oluşturulması ve hesaplamalar bölüm 3.3.6.2'de

açıklandığı şekilde lineerize edilmiş eşitlikler kullanılarak yapılmıştır.

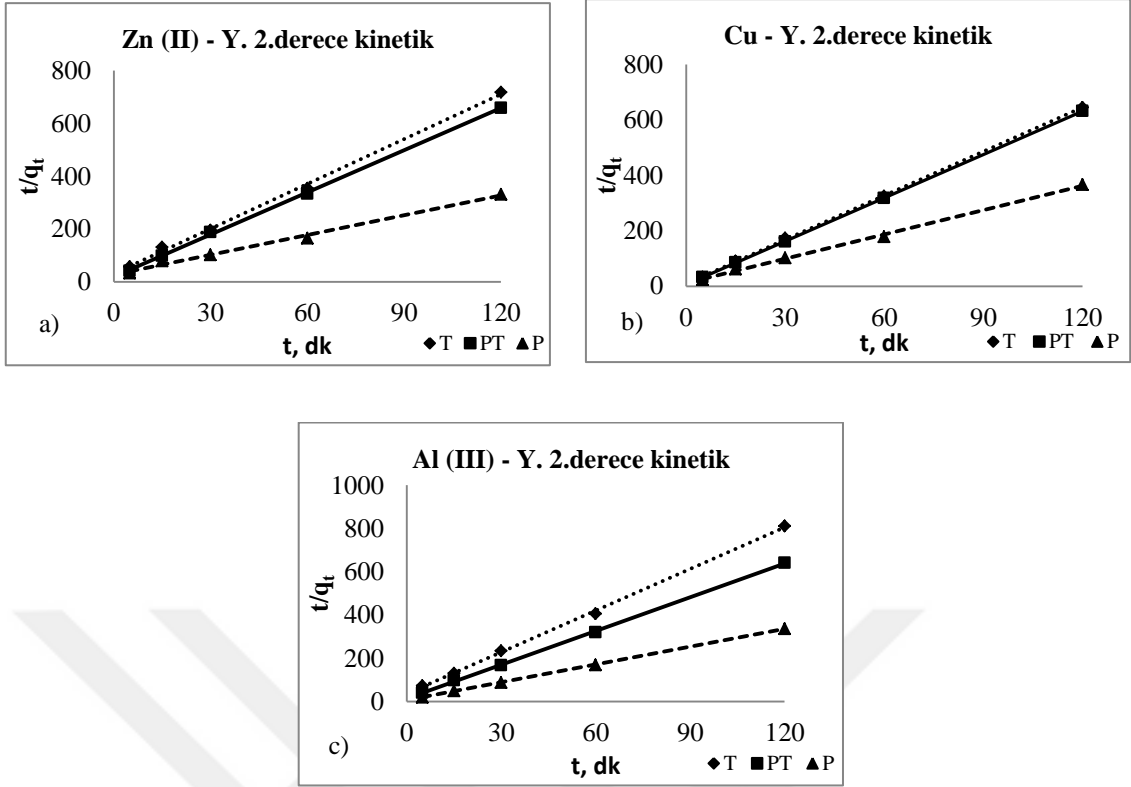
Adsorpsiyonlar için kinetik ve difüzyon modellerinin hesaplanmasında; Zn (II) ve Cu için pH 7, Al (III) için pH 4; 2 mg/L başlangıç derişimi, 25 °C sıcaklık; 300  $\mu$  adsorban boyutu, T ve PT için 10 g/L ve P için 5 g/L adsorban dozu, 300  $\mu$  adsorban boyutu, 100 rpm karıştırma hızı ile 0-5-15-30-60-120 dk aralığında temas süresi koşullarında çalışma verileri esas alınmıştır.

#### 4.5.1. Kinetik modellerin adsorbanlara uygulanması ve uygun model seçimi

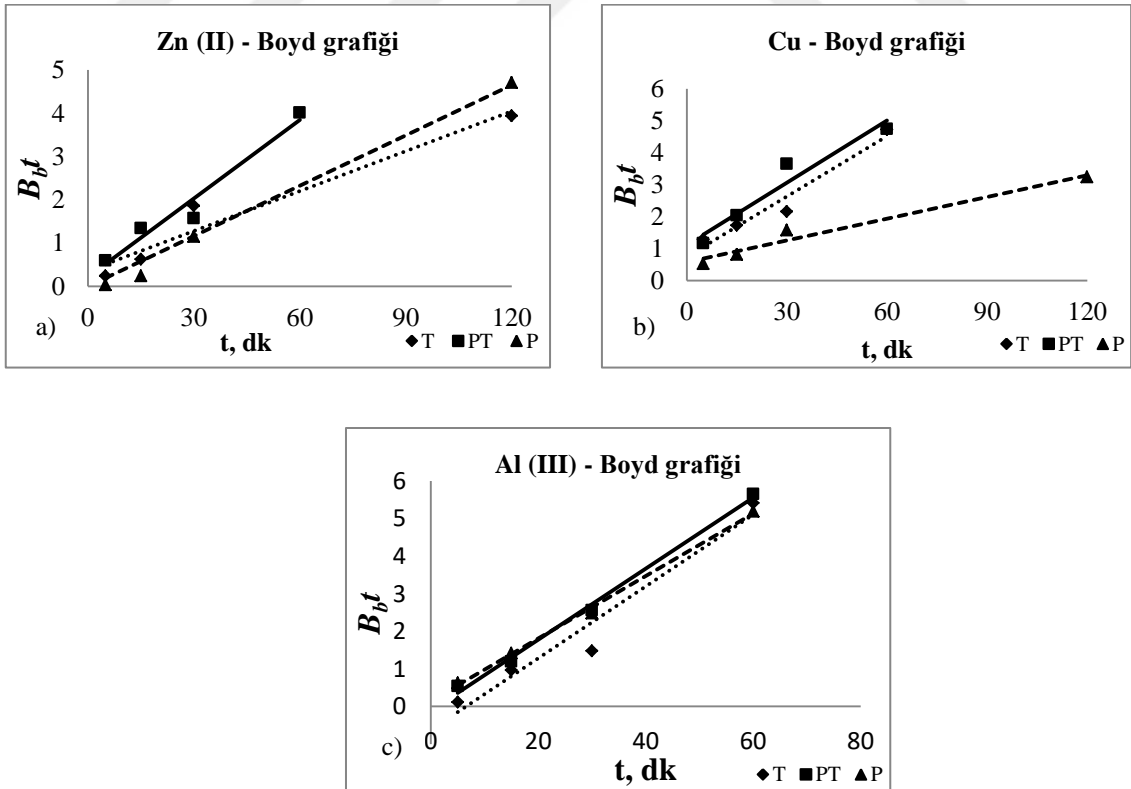
T, PT ve P adsorbanlarına uygulanan kinetik model grafikleri; yalancı birinci derece kinetik model Şekil 4.14'de, yalancı ikinci derece kinetik model Şekil 4.15'de, Boyd eşitliği Şekil 4.16'da ve sıvı film difüzyon modeli Şekil 4.17'de verilmiştir. Çizelge 4.15'de ise eşitlik (2.17), (2.18), (2.19), (2.22) ve (2.23)'ün kullanımı ile kinetik model grafiklerinden elde edilen sabitler ve hesaplanan değerler görülmektedir.



Şekil 4. 14. Adsorbanlarda y. birinci derece kinetik modelin uygulanması: a) Zn (II) ile çalışmalar, b) Cu ile çalışmalar, c) Al (III) ile çalışmalar

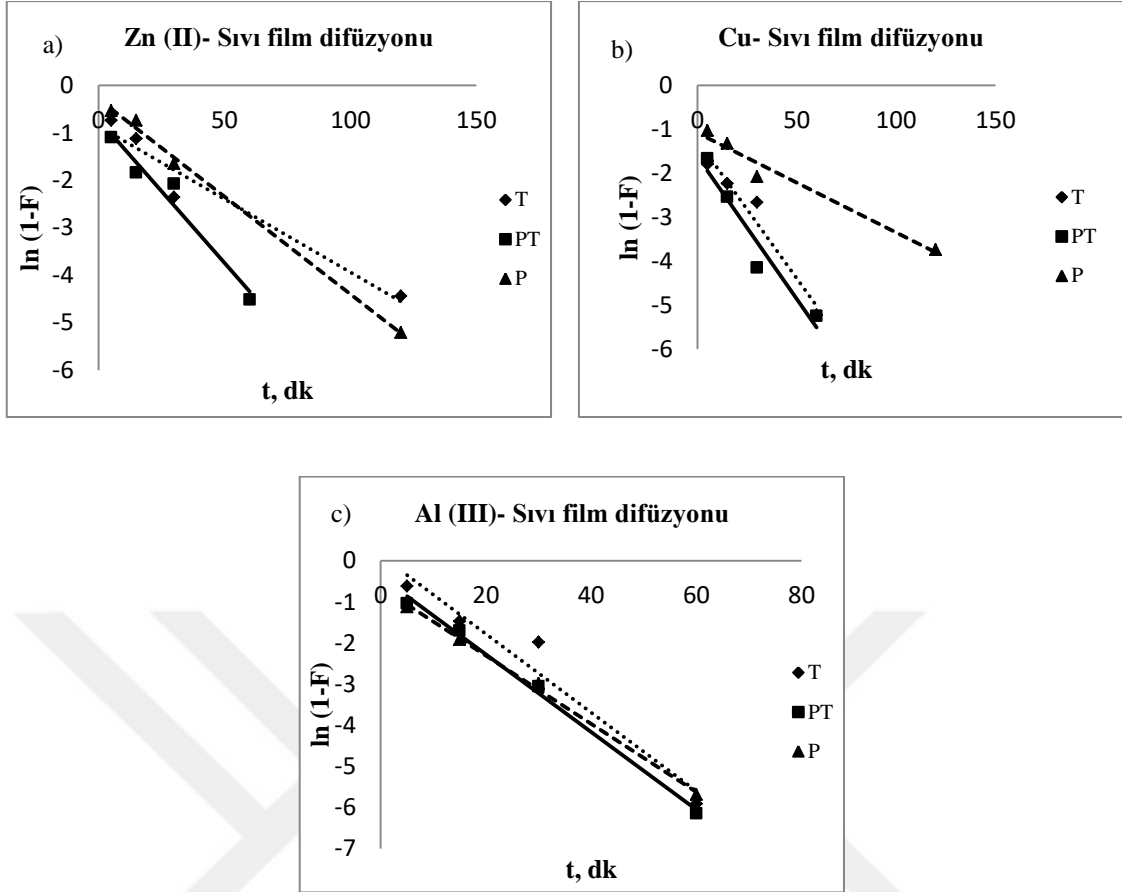


Şekil 4. 15. Adsorbanlarda y. ikinci derece kinetik modelin uygulanması: a) Zn (II) ile çalışmalar, b) Cu ile çalışmalar, c) Al (III) ile çalışmalar



Şekil 4. 16. Adsorbanlarda Boyd grafiğinin uygulanması: a) Zn (II) ile çalışmalar, b) Cu ile çalışmalar, c) Al (III) ile çalışmalar





Şekil 4. 17. Adsorbanlarda sıvı film difüzyonu grafiğinin uygulanması: a) Zn (II) ile çalışmalar, b) Cu ile çalışmalar, c) Al (III) ile çalışmalar

Şekil 4.14’de yalancı birinci derece kinetik model grafikleri incelendiğinde tüm grafiklerin eğimi negatiftir. Çizelge 4.15 kinetik model verileri incelendiğinde; yalancı birinci derece kinetik model için  $R^2$  değerlerinin 0.6041 – 0.9973 arasında değerler aldığı, en yüksek  $R^2$  değerlerinin P adsorbanı ile kirletici metaller arasındaki adsorpsiyona ait olduğu görülmektedir. Ayrıca, Zn (II)-T haricindeki tüm sistemlerde regresyon katsayıları oldukça yüksektir ( $R^2 > 0.93$ ). Ancak, yalancı birinci derece kinetik model verilerinden elde edilen; hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi ( $q_e$  hes) ile deneysel adsorpsiyon kapasitesi ( $q_e$  den) arasında Al (III) ile çalışmalar hariç büyük farklar vardır.

Şekil 4.15’de yalancı ikinci derece kinetik model grafikleri incelendiğinde tüm grafiklerin eğimi pozitifdir. Çizelge 4.15 kinetik model verileri incelendiğinde; yalancı ikinci derece kinetik model için  $R^2$  değerlerinin 0.9923–1.0000 arasında değerler aldığı,  $R^2$  değerlerinin tüm adsorban-kirletici metal sistemleri için yüksek uygunluk sağladığı görülmektedir. En yüksek  $R^2$  değeri Cu-PT sistemi için hesaplanmıştır ( $R^2=1$ )

Çizelge 4. 15. Adsorbanlarla Zn (II), Cu ve Al (III) gideriminde kinetik veriler

Adsorbat	Adsorban	YALANCI	$R^2$	$k_1$ (dk <sup>-1</sup> )	$q_e$ den (mg/g)	$q_e$ hes (mg/g)
Zn (II)	T	1.DERECE	0.6041	0.0133	0.169	0.054
	PT	KİNETİK	0.9557	0.0604	0.182	0.088
	P	MODEL	0.9968	0.0411	0.364	0.274
	Adsorban	YALANCI	$R^2$	$k_2$ (g/mg dk)	$q_e$ den (mg/g)	$q_e$ hes (mg/g)
	T	2.DERECE	0.9979	1.0454	0.169	0.176
	PT	KİNETİK	0.9994	1.5116	0.182	0.187
	P	MODEL	0.9923	0.2281	0.364	0.400
	Adsorban	BOYD EŞİTLİĞİ	$R^2$	Kesme nok.	Uygun model	
	T		0.9448	0.3586	Sıvı film difüzyon	
	PT		0.9557	0.2181	Sıvı film difüzyon	
	P	0.9968	- 0.2156	Sıvı film difüzyon		
	Adsorban	SIVI FİLM DİFÜZYON	$R^2$	$k_f$ (m/s)	$D_f$ (cm <sup>2</sup> /s)	
T	0.9448		0.0307	6.48E-10		
PT	0.9557		0.0604	3.49E-10		
P	0.9371		0.0532	1.4E-09		
Cu	Adsorban	YALANCI	$R^2$	$k_1$ (dk <sup>-1</sup> )	$q_e$ den (mg/g)	$q_e$ hes (mg/g)
	T	1.DERECE	0.9550	0.0627	0.186	0.053
	PT	KİNETİK	0.9365	0.0647	0.190	0.037
	P	MODEL	0.9676	0.0226	0.336	0.114
	Adsorban	YALANCI	$R^2$	$k_2$ (g/mg dk)	$q_e$ den (mg/g)	$q_e$ hes (mg/g)
	T	2.DERECE	0.9998	2.9517	0.186	0.188
	PT	KİNETİK	1.000	4.5220	0.190	0.192
	P	MODEL	0.9982	0.7534	0.336	0.341
	Adsorban	BOYD EŞİTLİĞİ	$R^2$	Kesme nok.	Uygun model	
	T		0.9550	0.7528	Sıvı film difüzyon	
	PT		0.9365	1.1205	Sıvı film difüzyon	
	P	0.9676	0.5792	Sıvı film difüzyon		
Adsorban	SIVI FİLM DİFÜZYON	$R^2$	$k_f$ (m/s)	$D_f$ (cm <sup>2</sup> /s)		
T		0.9550	0.0627	7.13E-10		
PT		0.9365	0.0647	3.64E-10		
P		0.9676	0.0226	1.29E-09		
Al (III)	Adsorban	YALANCI	$R^2$	$k_1$ (dk <sup>-1</sup> )	$q_e$ den (mg/g)	$q_e$ hes (mg/g)
	T	1.DERECE	0.9537	0.0956	0.1480	0.169
	PT	KİNETİK	0.9949	0.0944	0.1872	0.126
	P	MODEL	0.9973	0.0829	0.3556	0.185
	Adsorban	YALANCI	$R^2$	$k_2$ (g/mg dk)	$q_e$ den (mg/g)	$q_e$ hes (mg/g)
	T	2.DERECE	0.9991	1.1013	0.148	0.156
	PT	KİNETİK	0.9997	1.7926	0.187	0.192
	P	MODEL	0.9999	1.1014	0.355	0.364
	Adsorban	BOYD EŞİTLİĞİ	$R^2$	Kesme nok.	Uygun model	
	T		0.9537	- 0.6315	Sıvı film difüzyon	
	PT		0.9949	- 0.1072	Sıvı film difüzyon	
	P	0.9973	0.1513	Sıvı film difüzyon		
Adsorban	SIVI FİLM DİFÜZYON	$R^2$	$k_f$ (m/s)	$D_f$ (cm <sup>2</sup> /s)		
T		0.9537	0.0956	6.48E-10		
PT		0.9949	0.0943	3.49E-10		
P		0.9973	0.0829	1.4E-09		

□: uygun kinetik ve difüzyon modelleri

Yalancı ikinci derece kinetik model verilerinden elde edilen; hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi ( $q_e$  hes) ile deneysel adsorpsiyon kapasitesi ( $q_e$  den) arasında uyum oranı son derece yüksektir. En yüksek sapma Zn (II)-P'de olup % 9.9 kadardır.

Şekil 4.16'da Boyd eşitliği kullanılarak çizilen grafikler ve Çizelge 4.15 incelendiğinde; grafiklerin pozitif eğimli ve  $R^2$  değerlerinin 0.9365 – 0.9979 arasında olduğu görülmektedir. Grafikler için çizilen hiçbir doğrunun orjinden geçmediği görülmektedir. Bölüm 2.5.3.3'de ayrıntılı şekilde anlatıldığı gibi; doğru orjinden geçerse gözenek difüzyonu, orjinden geçmezse film difüzyonu difüzyon hızını kontrol eden prosestir.  $R^2$  değerleri ve doğrunun kestiği noktalar (Kesme noktaları) Çizelge 4.15'de verilmiştir. Şekil 4.17'de sıvı film difüzyon grafikleri ve Çizelge 4.15'de sıvı film difüzyon verileri incelendiğinde; eğimlerinin negatif olduğu ve  $R^2$  değerlerinin 0.9365 – 0.9973 arasında değerler aldığı görülmektedir. Hesaplanan  $D_f$  film difüzyon sabitleri yine Çizelge 4.15'de verilmiştir.

İncelenen dört farklı kinetik model sonuçlarına göre; bütün adsorbanlarda yalancı 2.derece kinetik model en uyumlu modeldir. Sıvı film difüzyon modeli ile ilgili elde edilen veriler adsorban yapısının heterojen karakterli olduğunu destekler niteliktedir. Yalancı 2.derece kinetik model, reaksiyonun hızlı gerçekleştiğini ve metallerin gideriminde iyon değişimi ve kimyasal adsorpsiyon gerçekleştiğini göstermektedir.

Kirlenici metallerin adsorbanlar tarafından giderim hızının ve tutulma süresinin bilinmesi; özellikle atık su arıtma tesislerinin tasarımında önemlidir. Kinetik proses tasarımında kinetik, difüzyon ve bunların kombinasyonu hız sınırlayıcı adım olabilir. Bu yüzden, adsorpsiyon kinetik modelleri reaksiyon bazlı modeller (kimyasal) ve difüzyon bazlı modeller (kütle taşınım prosesleri) olarak iki ana grupta incelenmektedir (Ho ve ark., 2000).

Ho ve McKay (1999), yalancı ikinci derece kinetik model incelemesi yaptıkları çalışmalarında, inceledikleri çalışmalarda kimyasal reaksiyonun hız kontrol adımında önemli gibi gözüktüğünü ve yalancı ikinci derece kinetik modelin deneysel verilere daha iyi uyum sağladığını vurgulamışlardır. Ancak, yalancı birinci derece kinetik modelin sadece reaksiyonun başlangıç aşamasında ve ilk reaksiyon adımında deneysel verilere daha iyi uyum sağladığını ifade etmişlerdir.

Shibi and Anirudhan (2004)'dan aktarılan bilgiye göre, ikinci derece reaksiyon kinetiğine uyum sağlayan iki değerlikli metal adsorpsiyon sistemleri iyon değişimi yolu ile gerçekleşmektedir (Karaboyacı, 2010).

Karıştırma hızı, pH, sıcaklık ve başlangıç adsorbat-adsorban dozları ile adsorbanların yüzeyinin yapısı kinetik verileri etkilemektedir. Bu yüzden kinetik model seçiminde optimum koşulların sağlanması gerekir.

Çalışma koşullarımızla benzer şekilde düşük başlangıç derişimlerinde kinetik modellerin karşılaştırılması Çizelge 4.16'da verilmiştir.

**Çizelge 4. 16.** Düşük başlangıç derişiminde 2. derece kinetik modeller

Adsorban	Metal	Co mg/L	Model	Hız sabiti, k <sub>2</sub> (g/mgdk)	Referans
Kazımkarabekir taşı	Zn (II)	2	2.derece	1.0454	Bu çalışma
Karaman pekmez toprağı	Cu	2	2.derece	4.5220	Bu çalışma
<i>Quercus robur</i> Pelit baş.	Al (III)	2	2.derece	1.1014	Bu çalışma
Mod. Mandalina kabuğı	Zn (II)	2	2.derece	2.7315	Abdić ve ark. (2018)
Kömür uçucu külü	Cu	0.258	2.derece	1.831	(Mohan ve Gandhimathi, 2009)
Hurma çekirdeğı AC	Al (III)	5	2.derece	0.0601	Al-Muhtaseb ve ark. (2008)

Bir önceki bölümde (Bölüm 4.5.5) adsorpsiyon izotermelerinden elde edilen sonuçlara göre sonuçların değerlendirilmesinde Freundlich, D-R ve Temkin izoterm verilerine göre (Çizelge 4.14) metal-adsorban sistemleri için bir bölümünün fiziksel, bir bölümünün kimyasal adsorpsiyon ile giderilebileceğine dair veriler elde edilmiştir. Kimyasal adsorpsiyon bulguları sadece Freundlich izoterm verilerinden elde edilirken, D-R ve Temkin için ise fiziksel adsorpsiyon bulguları elde edilmişti. Kinetik verilere göre ise yalancı ikinci derece kinetik model tarafından yürütülen bir kimyasal adsorpsiyon mekanizması olabileceğı görülmektedir.

Benzer şekilde, Argun (2007) modifiye meşe talaşları ile ağır metal iyonlarının giderimi çalışmasında D-R verilerinden elde edilen *E* değeri için tüm metaller ve adsorbanlarda 8 kJ/mol altında sonuçlar elde etmiş, ancak kinetik verilerde kimyasal adsorpsiyonu işaret eden yalancı birinci ve ikinci derece kinetik modellere uygunluklar bildirmiştir. Albadarin ve ark. (2014), çay atığı ve dolomit kullanarak Cu giderimi çalışmalarında Freundlich adsorpsiyon izotermine göre fiziksel adsorpsiyon işaret edilirken, kinetik çalışmada yalancı ikinci derece kinetik modele göre kimyasal adsorpsiyonu işaret eden bir sonuç bildirmişlerdir. Gök ve Çimen Mesutoğlu (2017), pirina kullanarak Cu (II) ve Cr (VI) giderimi çalışmalarında; yalancı ikinci derece kinetik modele uygunluğu adsorban yüzeyindeki fonksiyonel grupların kimyasal adsorpsiyonla ilişkisine bağlamışlardır. Dolayısıyla adsorpsiyon mekanizmasının belirlenmesinde en doğru sonuçların adsorban yapısının incelenmesi (XRD ve SEM) ve termodinamik verilere göre alınabileceğı anlaşılmaktadır.

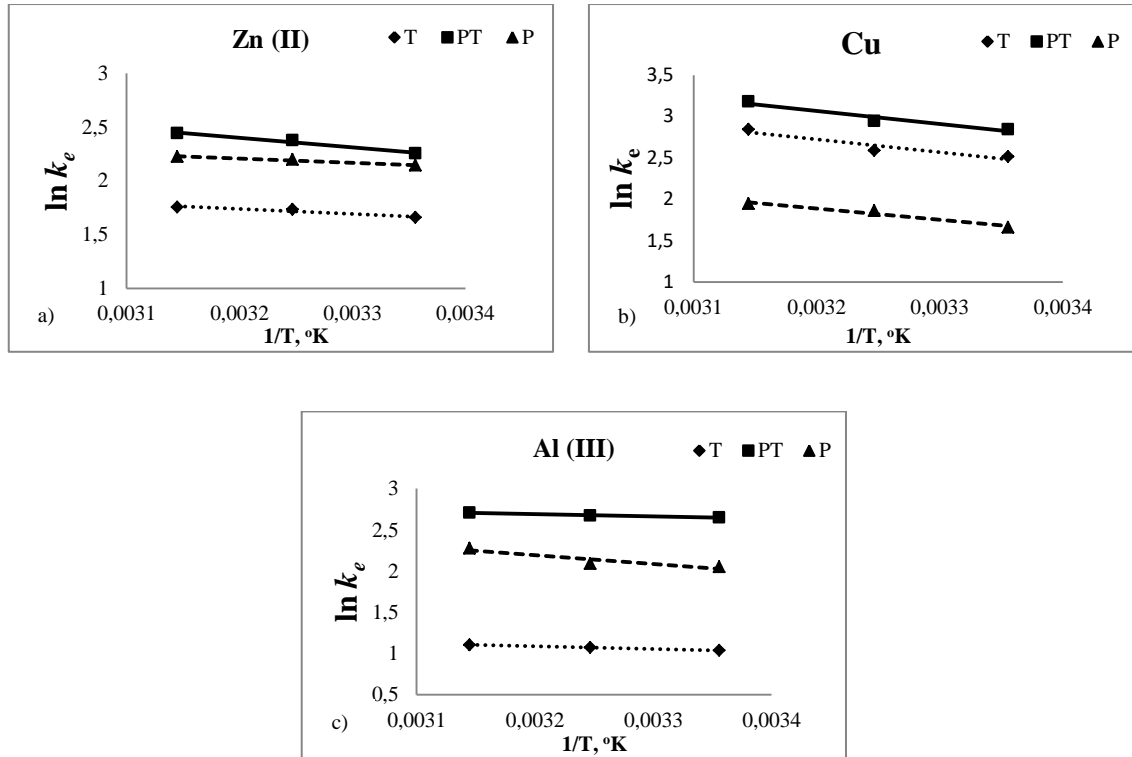
#### 4.6. Adsorpsiyon Termodinamiği

Bu çalışma kapsamında; T, PT ve P adsorbanları ile laboratuvarında yapılan kesikli deneyler farklı sıcaklıklarda (25, 35 ve 45 °C) gerçekleştirilmiş ve birim zamanda çözelti içinde kalan kirletici metallerin derişimleri belirlenmiştir. Birim adsorban başına adsorplanan madde miktarını sıcaklığın bir fonksiyonu olarak açıklayan matematiksel denklemler ile termodinamik veriler hesaplanmıştır.

Deneylerde, Zn (II) ve Cu için pH 7 ve Al (III) için pH 4; 2 mg/L başlangıç derişimi; T ve PT için 10 g/L ve P için 5 g/L adsorban dozu; 60 dk temas süresi; 300  $\mu$  adsorban boyutu; 100 rpm karıştırma hızı ile 25, 35 ve 45 °C sıcaklıklarda çalışılmıştır.

##### 4.6.1. Adsorbanlar için termodinamik veriler

T, PT ve P adsorbanlarının metallerle adsorpsiyonu için eşitlik (2.27) kullanılarak Van't Hoff grafikleri çizilmiştir Gibbs serbest enerji değişimi  $\Delta G^\circ$ , entalpi değişimi  $\Delta H^\circ$ , entropi değişimi  $\Delta S^\circ$  hesaplamaları eşitlik (2.26), (2.27) ve (2.28) ile bölüm 2.5.4'e göre yapılmıştır.



**Şekil 4. 18.** Adsorbanlar için Van't Hoff grafikleri: a) Zn (II) ile çalışmalar, b) Cu ile çalışmalar, c) Al (III) ile çalışmalar

T, PT ve P adsorbanlarına uygulanan Van't Hoff grafikleri Şekil 4.18'de, verilmiştir. Çizelge 4.17'de ise bu grafikten hesaplanan termodinamik veriler görülmektedir.

**Çizelge 4. 17.** Adsorbanlarla Zn (II), Cu ve Al (III) giderimi için termodinamik veriler

Adsorbat	Adsorban	T, °K	$\ln k_e$	$\Delta G$ (kJ/mol)	$\Delta H$ (kJ/mol)	$\Delta S$ (kJ /mol K)
Zn (II) C <sub>0</sub> =2 mg/L	T	298	1.6582	-4,1297	3,8091	0,0266
		308	1.7346	-4,3961		
		318	1.7743	-4,6625		
	PT	298	2.2540	-5,6045	7,4386	0,0437
		308	2.3762	-6,0422		
		318	2.5123	-6,4799		
	P	298	2.1428	-5,3185	3,2581	0,0287
		308	2.1972	-5,6063		
		318	2.2253	-5,8941		
Cu C <sub>0</sub> =2 mg/L	Adsorban	T, °K	$\ln k_e$	$\Delta G$ (kJ/mol)	$\Delta H$ (kJ/mol)	$\Delta S$ (kJ /mol K)
	T	298	2.5123	-6,1471	12,9782	0,0641
		308	2.5866	-6,7889		
		318	2.8438	-7,4307		
	PT	298	2.8438	-6,9884	13,104	0,0674
		308	2.9444	-7,6626		
		318	3.1780	-8,3368		
	P	298	1.6582	-4,1488	11,376	0,0520
		308	1.8574	-4,6698		
318		1.9459	-5,1908			
Al (III) C <sub>0</sub> =2 mg/L	Adsorban	T, °K	$\ln k_e$	$\Delta G$ (kJ/mol)	$\Delta H$ (kJ/mol)	$\Delta S$ (kJ /mol K)
	T	298	1.035599	-2,5667	2,6937	0,0176
		308	0.994623	-2,7432		
		318	0.944462	-2,9198		
	PT	298	2.649822	-6,5607	2,2891	0,0296
		308	2.376273	-6,8577		
		318	1.866045	-7,1547		
	P	298	2.050519	-5,0188	8,8776	0,0551
		308	2.428837	-5,4851		
318		2.497979	-5,9514			

Adsorpsiyon işleminin termodinamik analizi, işlemin kendiliğinden olup olmadığına karar vermek için gereklidir. Adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliği ve kendiliğinden doğası, termodinamik parametrelerle ifade edilir (Rajamohan ve ark., 2014).

Şekil 4.18 incelendiğinde, çalışılan tüm adsorban-kirletici metal sistemleri için Van't Hoff grafiğinin eğimi negatiftir. Çizelge 4.17 incelendiğinde; Gibbs serbest enerjisi değişiminin ( $\Delta G$ ) negatif olması adsorpsiyonun normal şartlar altında kendiliğinden olabileceğinin ve artan sıcaklığa bağlı olarak adsorpsiyon isteminin artabileceğinin bir göstergesidir. Ayrıca, Kyzas ve ark. (2013)  $\Delta G$ 'nin negatif değerlerinde sıcaklık artışıyla birlikte görülen artışın, düşük sıcaklığın adsorpsiyonu

kolaylaştırdığı anlamına geldiğini vurgulamışlardır. Çizelge 4.17'den görülebileceği üzere tüm adsorban-metal sistemleri için sıcaklık artışıyla  $\Delta G$ 'nin negatif değerlerinin arttığı görülmektedir.

Entalpi değişiminin ( $\Delta H$ ) tüm adsorban-kirletici metal sistemleri için pozitif olması, reaksiyonların endotermik olarak gerçekleştiğini göstermektedir. Smith (1981)'den aktarılan bilgiye göre entalpi değeri 2.1 - 20.9 kJ/mol arasında ise fiziksel sorpsiyon, entalpi değeri 20.9-418.4 kJ/mol aralığında ise kimyasal sorpsiyon meydana gelmektedir (Cebeci ve Güler, 2012). Bu konuyla ilgili olarak Kyzas ve ark. (2013) ise; kesin emin olmamakla birlikte  $\Delta H$ 'ın büyüklüğünün adsorpsiyonun türü hakkında bir fikir verebileceğini, fiziksel adsorpsiyon sırasında oluşan ısının, yoğunlaşma sıcaklıkları ile aynı büyüklükte olduğunu; yani, 2.1 - 20.9 kJ/mol iken, kemisorpsiyon sıcaklıklarının genellikle 80-200 kJ/ mol aralığında olduğundan bahsetmişlerdir.

$\Delta H$  değerleri adsorbanlar için 2.2891 - 13.104 kJ/mol aralığında bulunmuştur. 2.1- 20.9 kJ/mol arasında değerler elde edildiği için, endotermik reaksiyonla fiziksel adsorpsiyon meydana gelmiştir. Zn (II) gideriminde  $\Delta H$  değerinin T ve P adsorbanı için, PT'ye göre daha düşük olması fiziksel adsorpsiyonun ve Van der Waals bağlarının daha kuvvetli olduğunu göstermektedir. Cu giderimi için tüm adsorbanlarda  $\Delta H$  değerleri birbirine yakın değerlerdedir ve Zn (II), Al (III) giderimine göre daha düşük kuvvette fiziksel adsorpsiyon gerçekleşmiştir. Al (III) gideriminde ise  $\Delta H$  değeri T ve PT için, P'ye göre daha düşük çıkmıştır ve fiziksel adsorpsiyon kuvveti daha fazladır. P için  $\Delta H$  değeri yaklaşık 4 kat fazladır.

Çalışılan adsorbanlardan T ve PT inorganik yapıda olup ve her ikisinin de yapısında  $\text{CaCO}_3$  bulunduğu; P ise organik yapıda olup yapısında tanin bulunduğu bilinmektedir. Cu giderimi için tüm adsorbanlarda  $\Delta H$  en yüksek değerleri aldığından fonksiyonel gruplarla etkileşim olmuştur, ancak fiziksel adsorpsiyon daha baskındır denilebilir. Zn (II) gideriminde PT'nin diğer adsorbanlara göre yaklaşık 2 kat, Al (III) gideriminde ise P'nin diğer adsorbanlara göre yaklaşık 4 kat büyük  $\Delta H$  değerleri alması, fonksiyonel gruplarla etkileşimin daha fazla olabileceğinin göstergesidir.

$\Delta S$  değerlerinin tamamı pozitif değerler almıştır. Bu durum, Ho (2003)'e göre adsorpsiyonla birlikte bir entropi artışına ve katı çözelti yüzeyinde rastlantısallığın arttığına işaret etmektedir. Pandey ve ark (1985)'den aktarılan bilgiye göre  $\Delta S$ 'in pozitif değerleri adsorbanın metal iyonuna olan ilgisini ve adsorban-adsorbat yapısında bazı değişiklikler olduğunu gösterir (Aydın ve ark., 2008). Ayrıca sıcaklığın artması da az sayıda serbest haldeki moleküllerin kinetik enerjilerini artıracığından sistemin

endotermik olmasının entropinin pozitif olmasında katkısı olduğu söylenebilir (Argun, 2007).

Literatürde, çok sayıda termodinamik çalışma olup; endotermik olarak bildirilen bazı çalışmalardan alınan termodinamik verilerin sonuçlarımızın bir kısmı ile karşılaştırılması Çizelge 4.18’de verilmiştir.

**Çizelge 4. 18.** Adsorbanların termodinamik verilerinin karşılaştırılması

Metal	Adsorban	C <sub>o</sub> mg/L	T, °K	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (kJ/molK)	Referans
Zn (II)	Kazımkarabekir taşı	2	298	-4,1297	3,8091	0,0266	Bu çalışma
			308	-4,3961			
			318	-4,6625			
Cu	Karaman pekmez toprağı	2	298	-6,9884	13,104	0,0674	Bu çalışma
			308	-7,6626			
			318	-8,3368			
Al (III)	<i>Quercus robur</i> Pelit başlığı	2	298	-5,0188	8,8776	0,0551	Bu çalışma
			308	-5,4851			
			318	-5,9514			
Zn (II)	Kitosan	10	293	-4.09	2.2090	0.0215	Karthikeyan ve ark. (2004)
			303	-4.30			
			313	-4.52			
			323	-4.73			
Cu	Mermer atıkları	100	298	-8.559	12.88	0.0722	Arslanoğlu (2017)
			313	-9.717			
			328	-10.783			
Al (III)	PAN boncuklar	1	293	-8.97	14.97	0.082	Aly ve ark. (2014)
			313	-10.60			
			333	-12.23			

#### 4.7. Adsorbanların Karakterizasyonu ve Adsorpsiyona Etki Eden Mekanizmalar

Bu bölümde T, PT ve P adsorbanlarının, topografyaları (yüzey yapıları) ve morfolojileri (yapısal özellikleri); kirletici metal olarak kullanılan Zn (II), Cu ve Al (III) ile adsorpsiyonu sonrasındaki değişimler SEM+EDX ve XRD analiz sonuçlarına göre incelenmiştir. Ayrıca SEM+EDX ile elde edilen EDAX verileri ile kimyasal kompozisyonlar hakkında bilgi verilmiştir.

EDX ile her bir elementin kompozisyonu ve yüzdesi belirlenirken, XRD ile kristal yapıları ve kristal bilgisi öğrenilebilir.

Her adsorban ayrı ayrı çalışılmıştır ve bölüm sonlarında elde edilen verilere göre adsorpsiyonla ilgili sonuçlar yorumlanmıştır. Sonuçların yorumunda, SEM+EDX ve XRD ile elde edilen bilgilere göre adsorpsiyona etki eden mekanizmalar açıklanmıştır.



#### 4.7.1. Kazımkarabekir taşı (T)

Adsorbanla ilgili şimdiye kadar bilinen özelliklerini özetlemek gerekirse; kısaca şu şekilde özetlenebilir:

Kazımkarabekir/Karaman-Türkiye orijinlidir. Taş ocağından çıkarılmıştır. Göl kalkerli yapısında, beyaz renkli, tabakalı ve geçirimli bir taştır. Kalker, bir kayaç türü olup yapısında  $\text{CaCO}_3$  olan minerallerden oluşur. Kalsit, dolomit gibi mineraller bulunabilir. İlk çıkarıldığında yumuşak, hava ile temas ettikçe sertleşen bir taştır. Bölgede “Kasaba taşı” adı ile bilinmekte, yapılarda ve çevre düzenlemesinde kullanılan doğal bir yapı taşıdır.

##### 4.7.1.1. SEM ve EDX analizi sonuçları

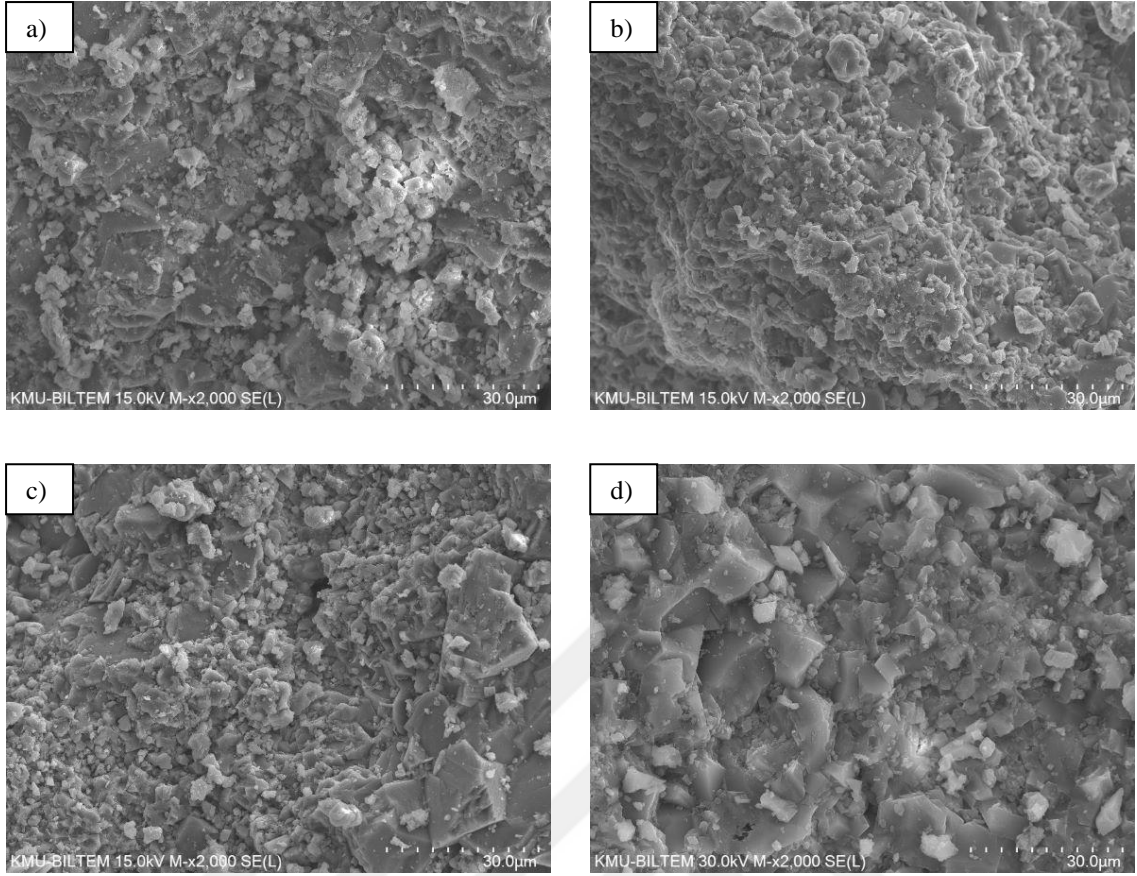
T adsorbanı için, adsorbanın farklı noktalarından EDS sonuçları; APEX™ yazılımı ile EDAX olarak verilmiştir. EDAX sonuçlarına göre adsorban heterojen yapıdadır. EDAX sonuçları Çizelge 4.19’da ve SEM imajları Şekil 4.19’da verilmiştir.

**Çizelge 4. 19.** T adsorbanı için farklı bölgelerden EDAX sonuçları

Akıllı Kantitatif Sonuçlar						
Bölge	Area 288			Area 289		
Element	%, Ağırlıkça	%, Atomsal	%, Hata	%, Ağırlıkça	%, Atomsal	%, Hata
O-K	50.13	71.24	10.25	48.56	70.01	10.27
Al-K	0.43	0.36	13.76	0.39	0.34	12.41
Si-K	0.46	0.38	9.81	0.66	0.54	8.39
P-K	1.42	1.04	6.05	0.69	0.51	7.39
Ca-K	47.55	26.98	0.88	49.7	28.6	0.88

Goldstein ve ark. (2017)’den aktarılan bilgiye göre; Moseley Kanunu, belli bir hatta sıralanan karakteristik radyasyonun enerjisinin, atom numarasına göre monoton olarak değiştiğini açıklar. EDS ile elementel analizde Moseley Kanunu esastır. Belirli bir K, L veya M hattının enerjisi ölçülürse, o hattı oluşturan elementin atom numarası belirlenebilir. K, L ve M için atom sayısının artmasıyla, x ışınlarının enerjisi artar ([http://www.charfac.umn.edu/instruments/eds\\_on\\_sem\\_primer.pdf](http://www.charfac.umn.edu/instruments/eds_on_sem_primer.pdf)).

EDAX APEX sonuçları SEM imajı ve EDS grafikleriyle birlikte Area 288 için EK-1 ve Area 289 için EK-2’de verilmiştir.



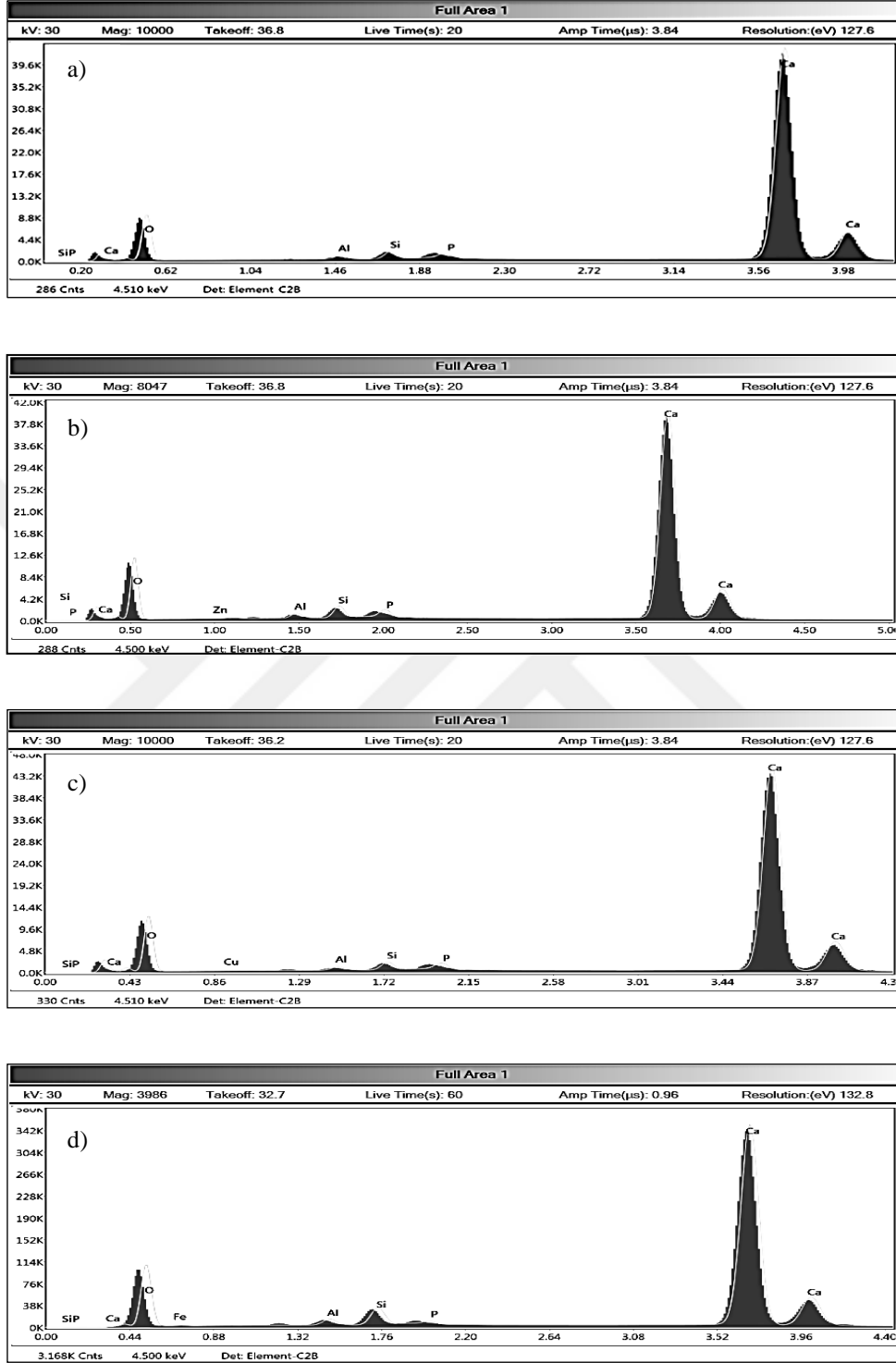
**Şekil 4. 19.** T adsorbanına ait SEM görüntüleri: a) T (ham), b) Zn (II) ile adsorpsiyonu sonrası, c) Cu ile adsorpsiyonu sonrası, d) Al (III) ile adsorpsiyonu sonrası

Şekil 4.19 incelendiğinde; 30 μm boyutunda alınan SEM görüntülerine göre T adsorbanının yüzeyinde Zn (II), Cu ve Al (III) ile adsorpsiyonu sonrasında yüzey yapısının değiştiğini göstermektedir. Adsorpsiyondan sonra incelenen metaller 2 mg/L başlangıç derişimi, 60 dk temas süresi ve Zn (II), Cu için pH 7 ve Al (III) için pH 4 koşullarında çalışmalara ait numunelerdir. Metaller ile adsorpsiyon sonrasında hesaplanan EDAX sonuçları Çizelge 4.20’de verilmektedir.

**Çizelge 4. 20.** T adsorbanının; Zn (II), Cu ve Al (III) ile adsorpsiyonu sonrası EDAX sonuçları

Akıllı Kantitatif Sonuçlar							
T (Area 312)		T - Zn (II) (Area 309)		T – Cu (Area 295)		T – Al (III) (Area 347)	
Element	%, Ağırlık	Element	%, Ağırlık	Element	%, Ağırlık	Element	%, Ağırlık
O-K	51.62	O-K	56.14	O-K	55.39	O-K	57.94
Al-K	0.86	Al-K	1.00	Al-K	0.81	Al-K	1.21
Si-K	1.35	Si-K	1.75	Si-K	1.27	Si-K	2.51
P-K	1.20	P-K	1.31	P-K	1.15	P-K	0.58
Ca-K	44.97	Ca-K	39.64	Ca-K	41.21	Ca-K	37.33
		Zn-K	0.15	Cu-K	0.17	Fe-K	0.43

Çizelge 4.20 sonuçlarına göre, EDS grafikleri Şekil 4.20’de verilmiştir.

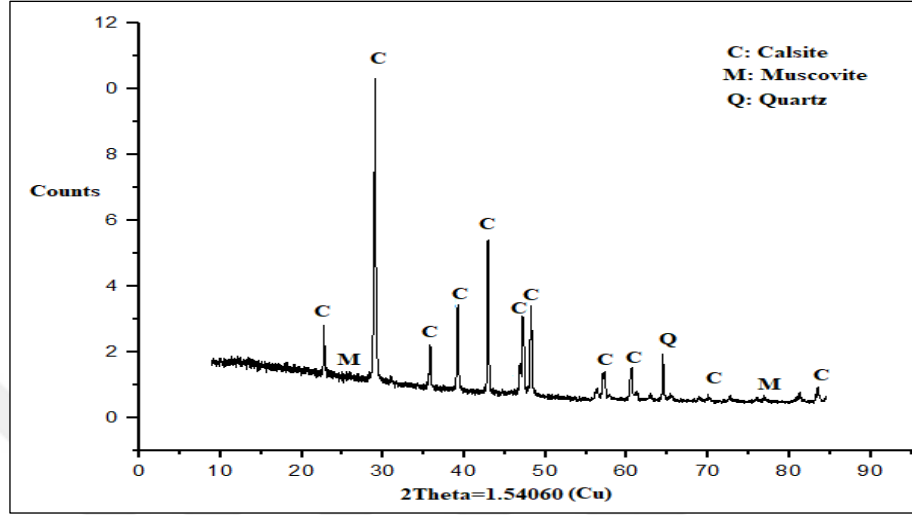


Şekil 4. 20. T adsorbanına ait EDS grafikleri: a) T (ham), b) Zn (II) ile adsorpsiyonu sonrası, c) Cu ile adsorpsiyonu sonrası, d) Al (III) ile adsorpsiyonu sonrası

SEM ve EDX sonuçlarına göre, T adsorbanı üzerinde Zn (II), Cu ve Al (III) metalleri tutulmuş ve yüzey yapısında değişikliğe neden olmuştur.

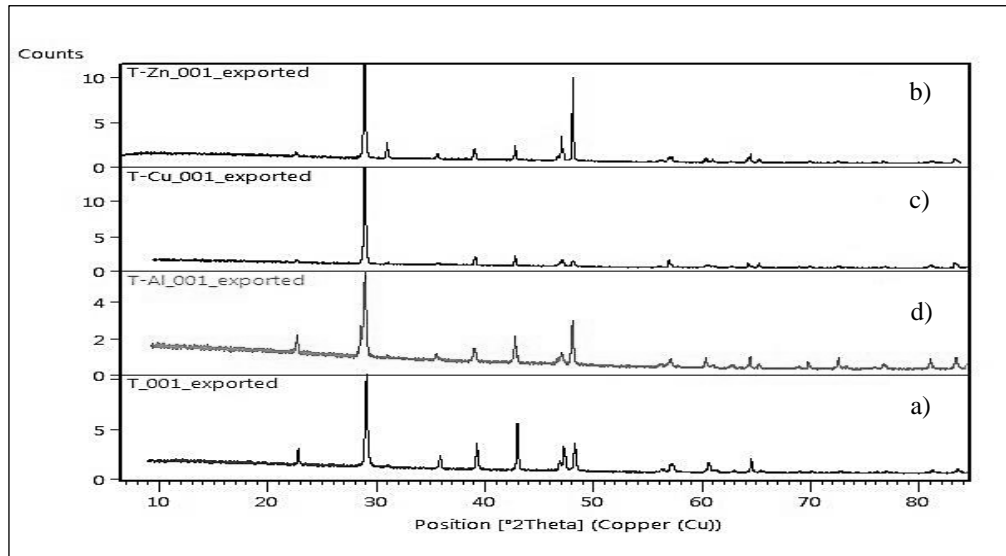
#### 4.7.1.2. XRD analizi sonuçları

T adsorbanı için XRD paterni şekil 4.21’de verilmektedir. Paternin oluşturulmasında ORIGIN® 2019, pikler için Match! Version 2 programı kullanılmıştır.



Şekil 4. 21. T adsorbanı için XRD paterni

XRD paternlerine göre; T adsorbanının Zn (II), Cu ve Al (III) ile adsorpsiyonları sonrasında; Match! Version 2 programı kullanılarak adsorbanların yapısal özelliklerinde meydana gelen değişimler Şekil 4.22’de verilmektedir.



Şekil 4. 22. T adsorbanının metallerle yapısal özelliklerindeki değişimlerin XRD paternleri ile gösterimi: a) (T ham), b) Zn (II) ile adsorpsiyonu sonrası, c) Cu ile adsorpsiyonu sonrası, d) Al (III) ile adsorpsiyonu sonrası

#### 4.7.2. Karaman pekmez toprağı (PT)

Adsorbanla ilgili şimdye kadar bilinen özelliklerini özetlemek gerekirse; kısaca şu şekilde özetlenebilir:

Karaman-Merkez orijinlidir. Yöre halkı tarafından pekmez kaynatma sırasında, pekmez şurasına katılarak asitliği azaltmak ve süzülmesini kolaylaştırmak için kullanılan beyaz-krem rengi topraktır. Pekmez topraklarının genel olarak % 50- 90 arası kalsiyum karbonat içerdiği bilinmektedir.

##### 4.7.2.1. SEM ve EDX analizi sonuçları

PT adsorbanı için, adsorbanın farklı noktalarından EDS sonuçları; APEX™ yazılımı ile EDAX olarak verilmiştir. EDAX sonuçlarına göre adsorban heterojen yapıdadır. EDAX sonuçları Çizelge 4.21’de ve SEM imajları Şekil 4.23’de verilmiştir.

Çizelge 4. 21. PT adsorbanı için farklı bölgelerden EDAX sonuçları

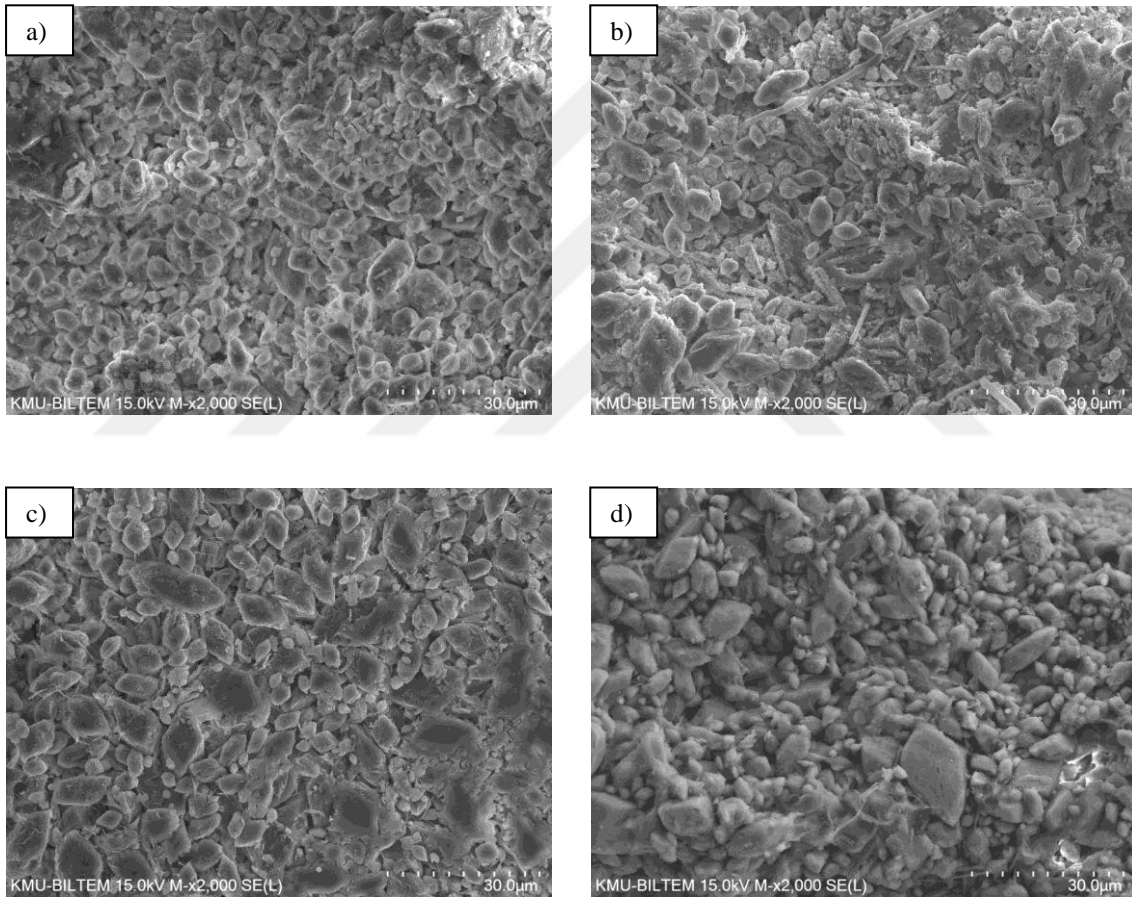
Akıllı Kantitatif Sonuçlar						
Bölge	Area 347			Area 358		
Element	%, Ağırlıkça	%, Atomsal	%, Hata	%, Ağırlıkça	%, Atomsal	%, Hata
O-K	58.16	76.88	9.53	49.8	70.36	9.73
Mg-K	0.66	0.57	9.15	0.63	0.58	9.19
Al-K	1.19	0.93	7.24	1.1	0.92	7.17
Si-K	2.46	1.85	5.49	3.3	2.66	5.45
Ca-K	37.37	19.72	0.83	45.17	25.48	0.85
Y-K	0.17	0.04	42.07	-	-	-

EDAX APEX sonuçları SEM imajı ve EDS grafikleriyle birlikte Area 347 için EK-3 ve Area 358 için EK-4’de verilmiştir.

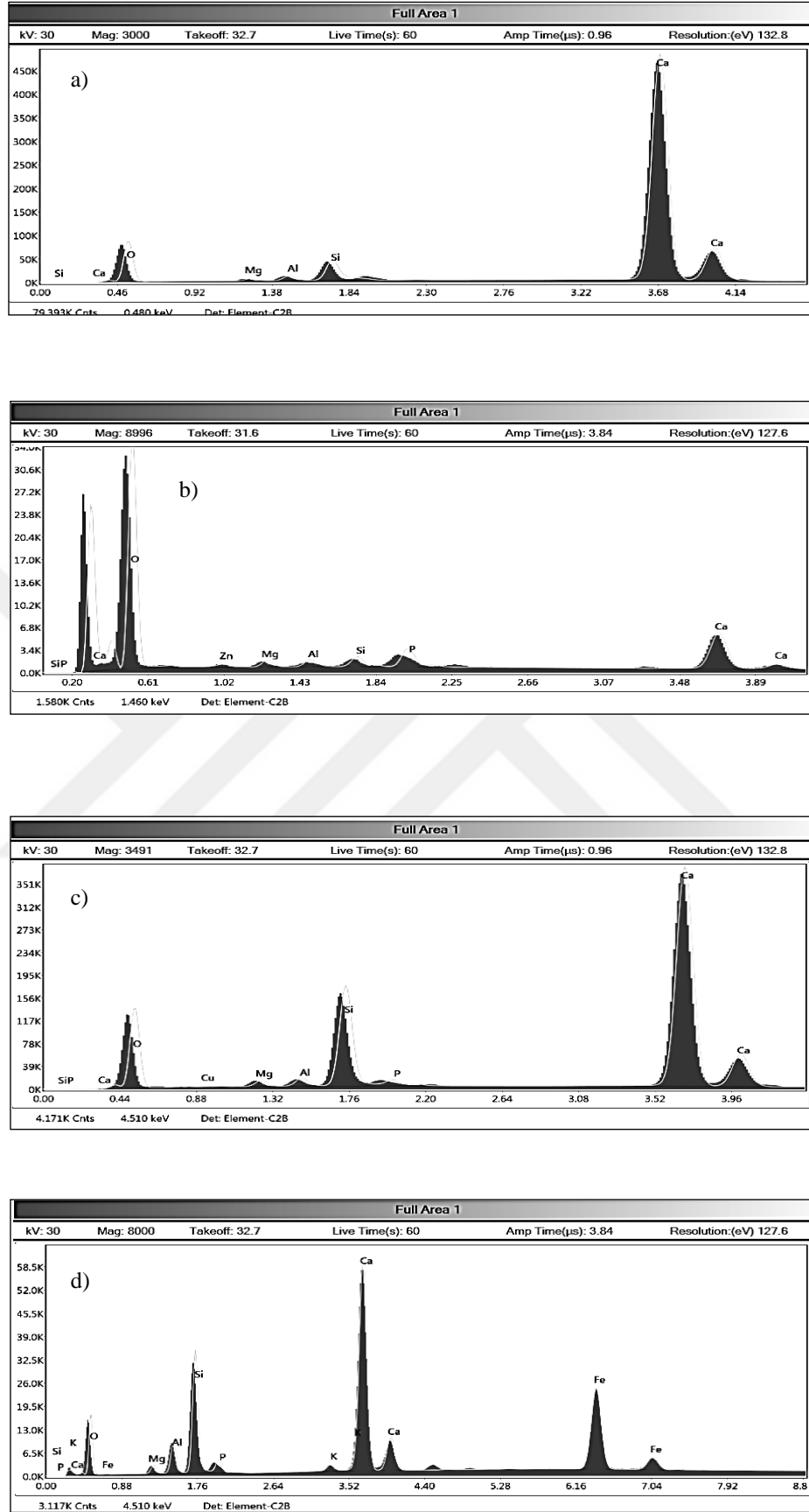
Adsorpsiyondan sonra incelenen metaller 2 mg/L başlangıç derişimi, 60 dk temas süresi ve Zn (II), Cu için pH 7 ve Al (III) için pH 4 koşullarında çalışmalara ait numunelerdir. Metaller ile adsorpsiyon sonrasında hesaplanan EDAX sonuçları Çizelge 4.22’de verilmektedir. Şekil 4.23 incelendiğinde; 30 µm boyutunda alınan SEM görüntülerine göre PT adsorbanının yüzeyinde Zn (II), Cu ve Al (III) ile adsorpsiyonu sonrasında yüzey yapısının değiştiğini göstermektedir.

**Çizelge 4. 22.** PT adsorbanının; Zn (II), Cu ve Al (III) ile adsorpsiyonu sonrası EDAX sonuçları

Akıllı Kantitatif Sonuçlar							
PT (Area 358)		PT - Zn (II) (Area 368)		PT - Cu (Area 341)		PT - Al (III) (Area 333)	
Element	%, Ağırlık	Element	%, Ağırlık	Element	%, Ağırlık	Element	%, Ağırlık
O-K	49.8	O-K	82.4	O-K	54.26	O-K	31.07
Mg-K	0.63	Mg-K	2.3	Mg-K	1.23	-	-
Al-K	1.1	Al-K	1.69	Al-K	1.18	Al-K	4.77
Si-K	3.3	Si-K	1.73	Si-K	10.78	Si-K	13.39
Ca-K	45.17	P-K	3.48	P-K	0.82	P-K	1.83
		Ca-K	7.93	Ca-K	31.61	Ca-K	28.8
		Zn-K	0.46	Cu-K	0.12	Fe-K	20.14

**Şekil 4. 23.** PT adsorbanına ait SEM görüntüleri: a) PT (ham), b) Zn (II) ile adsorpsiyonu sonrası, c) Cu ile adsorpsiyonu sonrası, d) Al (III) ile adsorpsiyonu sonrası

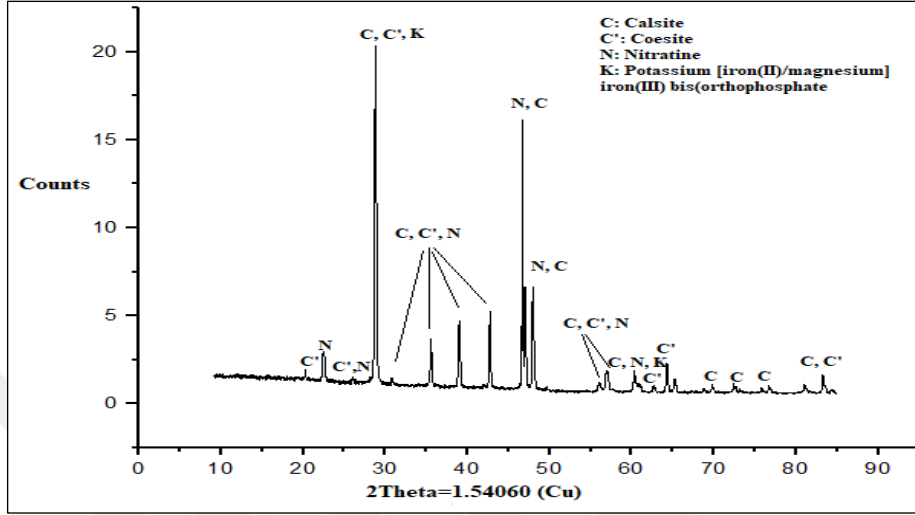
SEM ve EDX sonuçlarına göre, T adsorbantı üzerinde Zn (II), Cu ve Al (III) metalleri tutulmuş ve yüzey yapısında değişikliğe neden olmuştur. Çizelge 4.22 sonuçlarına göre, adsorbantın heterojen yapısından dolayı farklı elementler de belirlenmiştir. Çizelge 4.22 için EDS grafikleri Şekil 4.24’de verilmiştir.



Şekil 4. 24. PT adsorbanına ait EDS grafikleri: a) PT (ham), b) Zn (II) ile adsorpsiyonu sonrası, c) Cu ile adsorpsiyonu sonrası, d) Al (III) ile adsorpsiyonu sonrası

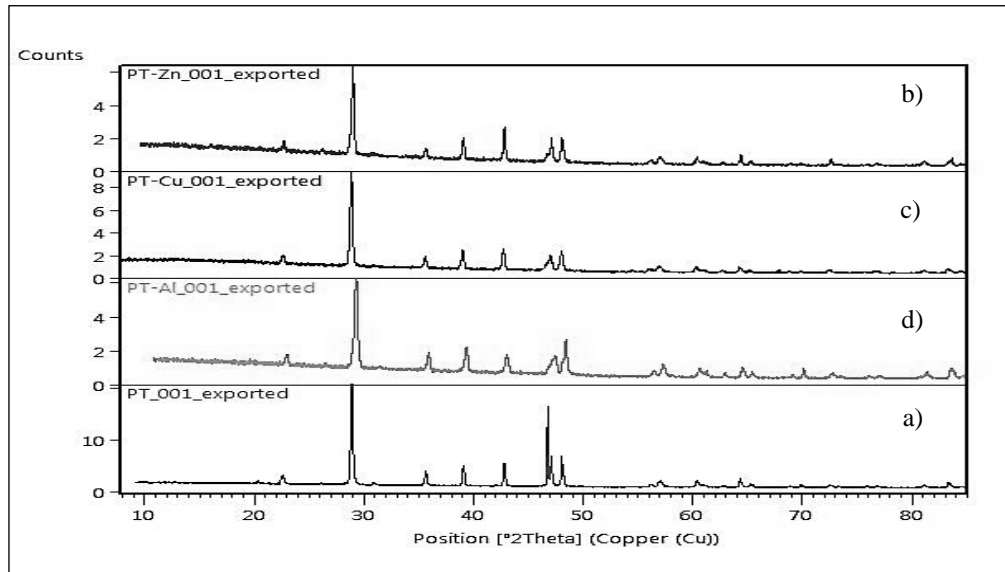
#### 4.7.2.2. XRD analizi sonuçları

PT adsorbani için XRD paterni şekil 4.25’de verilmektedir. Paternin oluşturulmasında ORIGIN® 2019, pikler için Match! Version 2 programı kullanılmıştır.



Şekil 4. 25. PT adsorbani için XRD paterni

XRD paternlerine göre; PT adsorbantının Zn (II), Cu ve Al (III) ile adsorpsiyonları sonrasında; Match! Version 2 programı kullanılarak adsorbantların yapısal özelliklerinde meydana gelen değişimler Şekil 4.26’da verilmektedir.



Şekil 4. 26. PT adsorbantının metallerle yapısal özelliklerindeki değişimlerin XRD paternleri ile gösterimi: a) PT (ham), b) Zn (II) ile adsorpsiyonu sonrası, c) Cu ile adsorpsiyonu sonrası, d) Al (III) ile adsorpsiyonu sonrası



### 4.7.3. Pelit başlığı (P)

Adsorbanla ilgili şimdiye kadar bilinen özelliklerini özetlemek gerekirse; kısaca şu şekilde özetlenebilir:

Karaman-Merkez orijinlidir. Park ve bahçelerde peyzaj amacıyla kullanılan Saplı Meşe (*Quercus robur* subsp. *robur*) ağacının meyve kısmının (pelit) başlığıdır. Olgunlaşarak toprağa düşen pelitler ve sapları ayrılarak toplanan örneklerdir. Bazı türleri, dericilikte sepilene maddesi (valeks) olarak kullanılmaktadır. Yapısında, tanenler ve diğer fenolik maddeler bulunmaktadır.

#### 4.7.3.1. Kimyasal kompozisyonu

Çizelge 4.23'de *Quercus robur* için pelit başlığının (dış kabuk-(kadeh)) kimyasal kompozisyonu verilmiştir. Kimyasal kompozisyon verileri Kilic ve ark. (2010)'dan alınmıştır.

**Çizelge 4. 23.** Pelit başlığının kimyasal kompozisyonu (g/kg KM)\*

	<b>KM</b> (Kuru madde)	<b>HP</b> (Ham Protein)	<b>HY</b> (Ham Yağ)	<b>HK</b> (Ham Kül)	<b>NDF</b> Nötr çözücülerde çözünmeyen lifli madde	<b>ADF</b> Asitli çözücülerde çözünmeyen lifli madde	<b>KT</b> (Kondense Tanen)
<b>Pelit başlığı (Kadeh)</b>	930.6	28.1	4.2	29.6	681.2	539.1	17.8

\* (Kilic ve ark., 2010)

#### 4.7.3.2. SEM ve EDX analizi sonuçları

P adsorbanı için, adsorbanın farklı noktalarından EDS sonuçları; APEX™ yazılımı ile EDAX olarak verilmiştir. EDAX sonuçlarına göre adsorbanın heterojen yapıda olduğu anlaşılmaktadır. Adsorbanın farklı bölgelerinde ortak elementler dışında Ir, Y ve Si elementleri tespit edilmiştir. EDAX sonuçları Çizelge 4.24'de ve SEM imajları Şekil 4.27'de verilmiştir.

EDAX APEX sonuçları SEM imajı ve EDS grafikleriyle birlikte Area 361 için EK-5 ve Area 321 için EK-6'da verilmiştir.

**Çizelge 4. 24.** P adsorbanı için farklı bölgelerden EDAX sonuçları

Akıllı Kantitatif Sonuçlar						
Bölge	Area 361			Area 321		
Element	%, Ağırlıkça	%, Atomsal	%, Hata	%, Ağırlıkça	%, Atomsal	%, Hata
C-K	30.41	37.71	6.26	34.28	42.15	7.16
O-K	65.77	61.24	8.71	60.2	55.18	9.39
Mg-K	-	-	-	0.56	0.34	15.55
Al-K	0.38	0.21	9.59	0.75	0.41	11.38
Ir-M	1.48	0.11	11.19	-	-	-
Ca-K	1.97	0.73	2.03	2.53	0.93	4.00
Si-K				0.87	0.46	8.79
Y-L				0.82	0.14	8.70

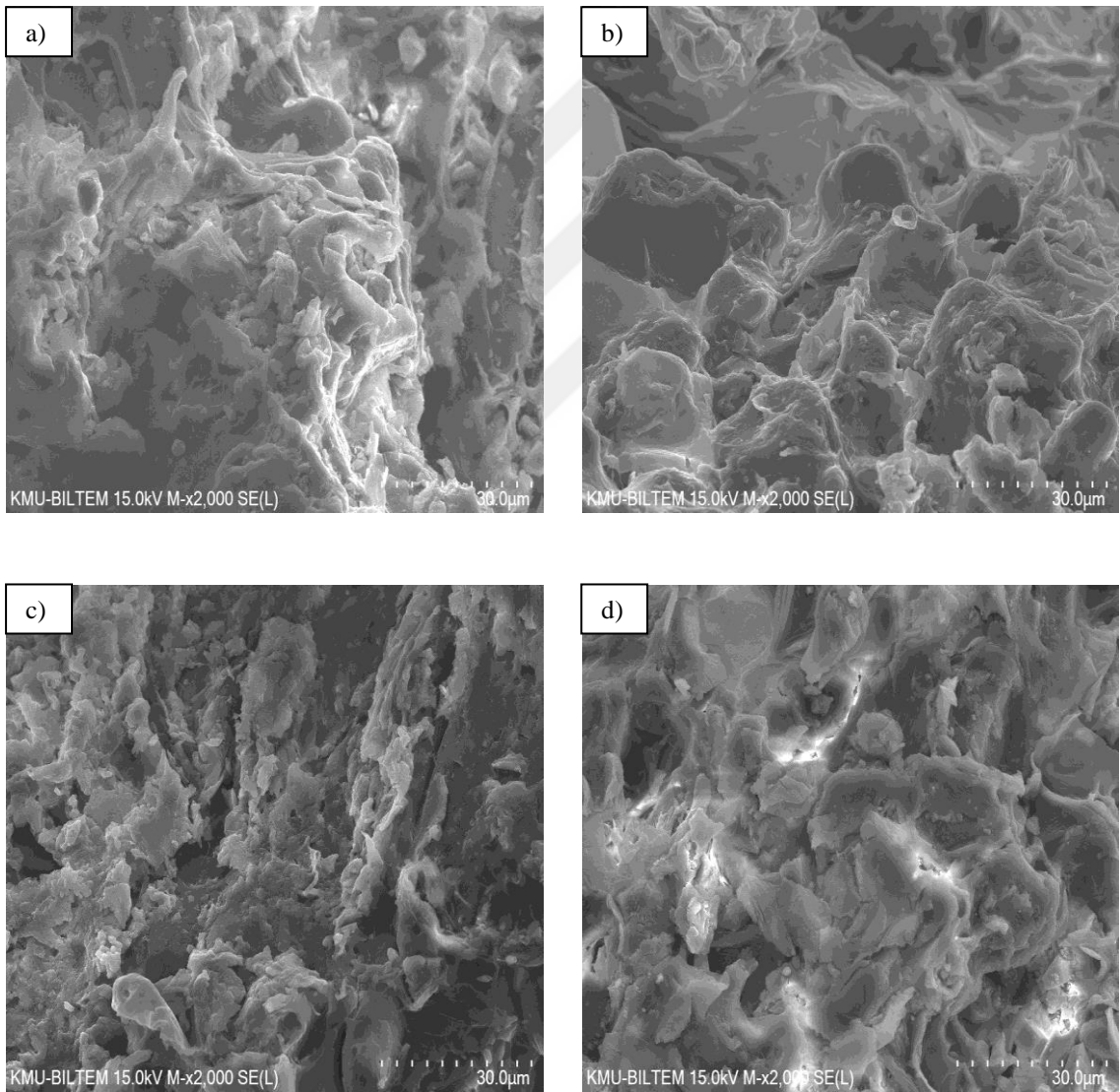
Adsorpsiyondan sonra incelenen metaller 2 mg/L başlangıç derişimi, 60 dk temas süresi ve Zn (II), Cu için pH 7 ve Al (III) için pH 4 koşullarında çalışmalara ait numunelerdir. Metaller ile adsorpsiyon sonrasında hesaplanan EDAX sonuçları Çizelge 4.25’de verilmektedir. Şekil 4.27 incelendiğinde; 30 µm boyutunda alınan SEM görüntülerine göre P adsorbanının yüzeyinde Zn (II), Cu ve Al (III) ile adsorpsiyonu sonrasında yüzey yapısının değiştiiğini göstermektedir.

**Çizelge 4. 25.** P adsorbanının; Zn (II), Cu ve Al (III) ile adsorpsiyonu sonrası EDAX sonuçları

Akıllı Kantitatif Sonuçlar							
P (Area 321)		P - Zn (II) (Area 369)		P – Cu (Area 327)		P – Al (III) (Area 365)	
Element	%, Ağırlık	Element	%, Ağırlık	Element	%, Ağırlık	Element	%, Ağırlık
C-K	34.28	C-K	33.25	C-K	23.25	C-K	39.27
O-K	60.2	O-K	62.19	O-K	55.94	O-K	58.31
Mg-K	0.56	Mg-K	0.84	Al-K	2.43	Al-K	0.96
Al-K	0.75	Al-K	0.67	Y-L	5.24	Si-K	0.25
Ca-K	0.93	Ca-K	2.15	Ca-K	10.78	Ca-K	1.11
Si-K	0.46	Si-K	0.45	Cu-K	2.35	Y-K	0.11
Y-L	0.14	Y-K	0.25				
		Zn-K	0.20				

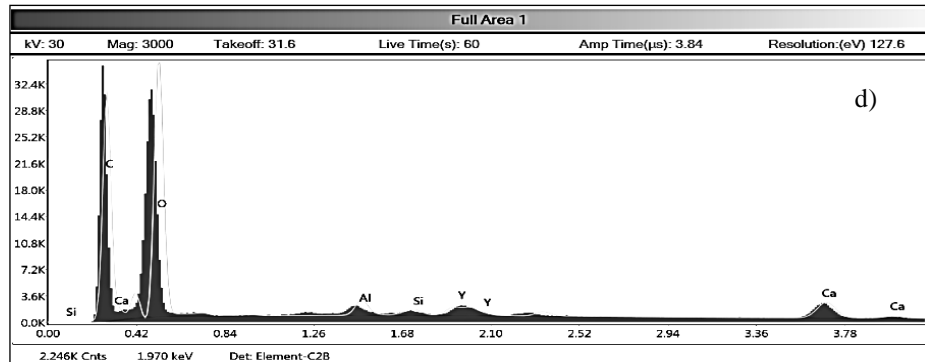
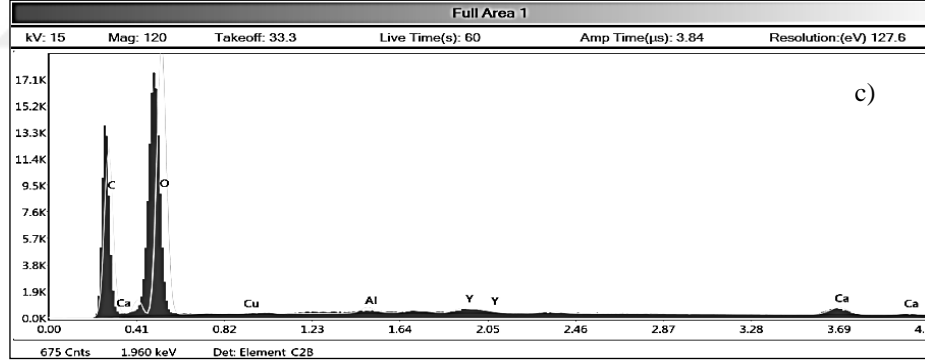
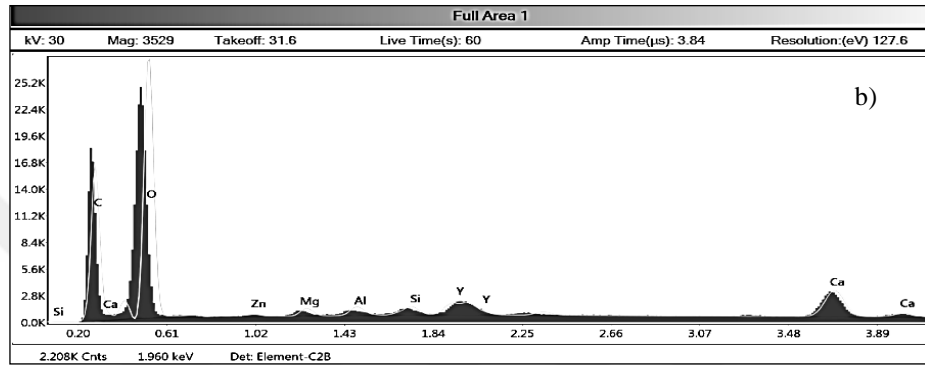
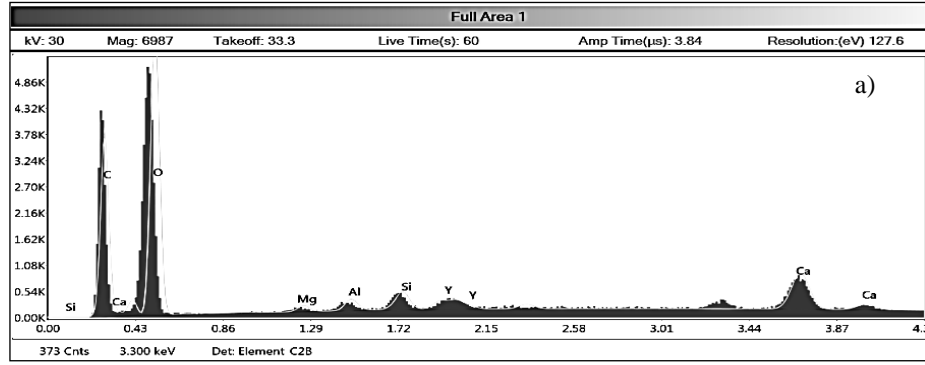
SEM ve EDX sonuçlarına göre, T adsorbanı üzerinde Zn (II), Cu ve Al (III) metalleri tutulmuş ve yüzey yapısında değişikliğe neden olmuştur. Moseley Kanununa

göre belirlenen K, L ve M hatlarına göre; Y (İtriyum) elementi ham adsorban P için Y-L (Area321), P-Zn (II) (Area369) ve P-Al (III) (Area 365) için Y-K şeklinde tespit edilmiştir. Çizelge 4.25 sonuçlarına göre, adsorbanın heterojen yapısından dolayı kompozisyonlar birbirinden farklı elementleri içermektedir. Örneğin Çizelge 4.25 sonuçlarına göre Si-K, P-Cu (Area 327) için ve Mg-K, P-Cu (Area 327) ile P-Al (III) (Area 365) için tespit edilmemiştir. Adsorban organik yapıda olduğu halde, içeriğinde Si bulunmaktadır. Epstein (1999)'a göre; silisyum, bitkilerde kalsiyum, magnezyum ve fosfor gibi makro besin elementlerinininkine eşdeğer miktarlarda ve çoğunlukla otlarda diğer tüm inorganik bileşenlerden daha yüksek seviyelerde bulunur.



**Şekil 4. 27.** P adsorbantına ait SEM görüntüleri: a) P (ham), b) Zn (II) ile adsorpsiyonu sonrası, c) Cu ile adsorpsiyonu sonrası, d) Al (III) ile adsorpsiyonu sonrası

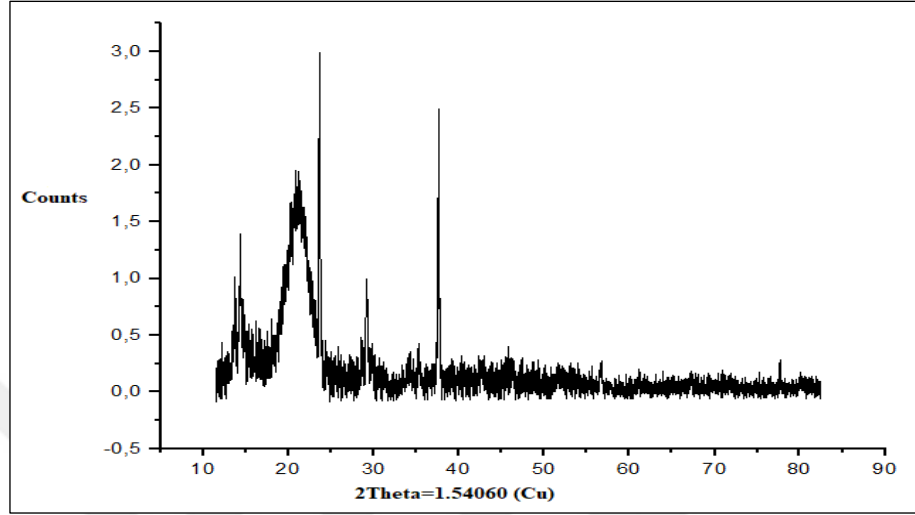
Çizelge 4.25 için EDS grafikleri Şekil 4.28'de verilmiştir.



Şekil 4. 28. P adsorbanına ait EDS grafikleri: a) P (ham), b) Zn (II) ile adsorpsiyonu sonrası, c) Cu ile adsorpsiyonu sonrası, d) Al (III) ile adsorpsiyonu sonrası

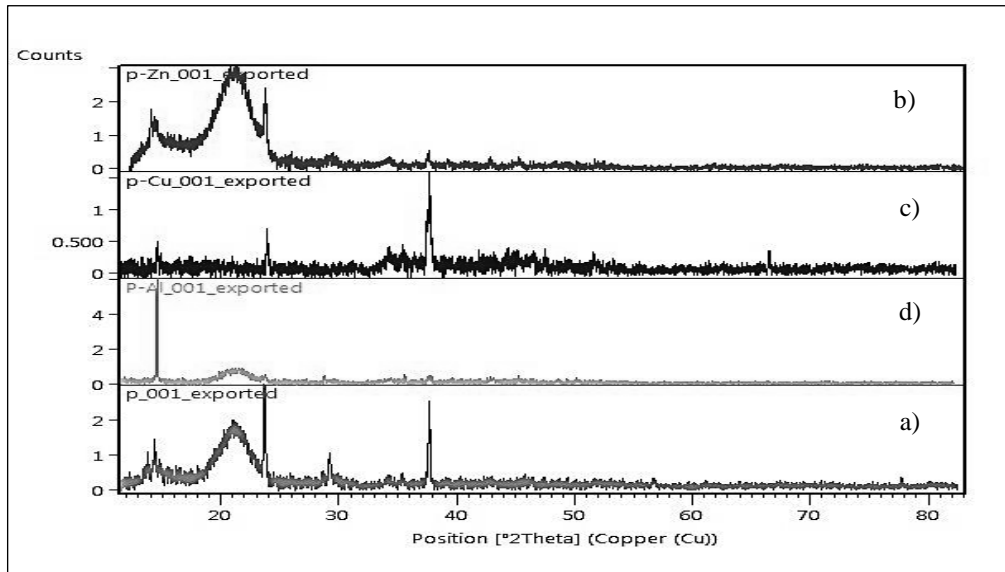
#### 4.7.3.3. XRD analizi sonuçları

P adsorbantı için XRD paterni şekil 4.29'de verilmektedir. Paternin oluşturulmasında ORIGIN® 2019, pikler için Match! Version 2 programı kullanılmıştır.



Şekil 4. 29. P adsorbantı için XRD paterni

XRD paternlerine göre; P adsorbantının Zn (II), Cu ve Al (III) ile adsorpsiyonları sonrasında; Match! Version 2 programı kullanılarak adsorbantların yapısal özelliklerinde meydana gelen değişimler Şekil 4.30'da verilmektedir.



Şekil 4. 30. P adsorbantının metallerle yapısal özelliklerindeki değişimlerin XRD paternleri ile gösterimi: a) P (ham), b) Zn (II) ile adsorpsiyonu sonrası, c) Cu ile adsorpsiyonu sonrası, d) Al (III) ile adsorpsiyonu sonrası

#### 4.7.4. Adsorbanların mineral kompozisyonu ve yüzey yapıları

Bu çalışmada kullanılan T ve PT adsorbanları inorganik yapıda, P adsorbanı ise organik yapıdadır. T ve PT için XRD sonuçlarına göre mineral kompozisyonu tespit edilmiş olup, P için organik yapıda olduğundan XRD kompozisyonları tespit edilememiştir. Yüzey yapıları, EDS ile elde edilen EDAX sonuçlarına göre elementel olarak verilmiştir.

T adsorbanı için mineral kompozisyonunda dominant faz Kalsit ( $\text{CCaO}_3$ ) mineralidir. Ayrıca daha düşük oranlarda Muskovit ( $\text{Al}_3\text{HKO}_{12}\text{Si}_3$ ) ve Quartz ( $\text{O}_2\text{Si}$ ) mineralleri tespit edilmiştir (Şekil 4.21). En yüksek pik  $2\theta = 29.07^\circ$  ve I (intensity) = 1000 olarak ölçülmüştür. EDS sonuçlarına göre ağırlıklı olarak O ve Ca, daha az miktarlarda Si, P ve Al elementlerini içermektedir (Çizelge 4.19). Çalışmamızla benzer şekilde, Lindawati ve ark. (2019), Güney Ace/Endonezya orjinli Meukek mermerinin mineral miktarlarını XRD ve SEM-EDS analizleri ile belirlemişlerdir. Çalışmalarında, dominant minerali kalsit olarak belirlemişler ve  $2\theta = 29.4789^\circ$ , I = 1928 değerlerinde en yüksek piki belirlemişlerdir. EDS sonuçlarına göre ağırlıklı olarak O ve Ca, daha az miktarlarda Si, Mg, K, Al ve S elementlerini belirlemişlerdir.

PT adsorbanı için dominant faz Koezit ( $\text{O}_2\text{Si}$ ) mineralidir. Ayrıca daha az oranlarda Kalsit ( $\text{CCaO}_3$ ), Nitratin ( $\text{NNaO}_3$ ) ve Potasyum demir (II)/Magnezyum Demir (III) bis ortofosfat ( $\text{Fe}_{1.91}\text{KMg}_{0.09}\text{O}_8\text{P}_2$ ) mineralleri tespit edilmiştir (Şekil 4.25). En yüksek pik yapısında Koezit, Kalsit ve Nitratine bulunmaktadır. EDS sonuçlarına göre ağırlıklı olarak O ve Ca, daha az miktarlarda Si, Al, Mg ve Y elementlerini içermektedir (Çizelge 4.21). PT adsorbanında dominant faz olarak görülen Koezit'in dominant faz olduğu benzer bir çalışma bulunmamıştır. Ancak, Toprak (2007) mermerlerle kireçtaşlarından üretilen kireçler ile ilgili tez çalışmasında; sönmüş beyaz kireçtaşı için Koezit'i  $2\theta = 29-30^\circ$  aralığında belirlemiş olup, bizde  $2\theta = 29.03^\circ$  de belirledik.

P adsorbanı, organik madde olduğundan XRD paternine göre her hangi bir tanımlama yapılamamıştır. EDS sonuçlarına göre ağırlıklı olarak O ve C, daha az miktarlarda Ca, Ir, Si, Y, Al ve Mg elementlerini içermektedir (Çizelge 4.24).

Çalışmada kullanılan T, PT ve P adsorbanlarının farklı bölgelerinden alınan örneklerin EDS analizine göre EDAX sonuçları sırasıyla Çizelge 4.19, 4.21 ve 4.24'de verilmiştir ve sonuçlar adsorbanların heterojen yapıda olduğunu göstermektedir. Örneklerin bazılarında farklı bölgelerde aynı element için farklı sonuçlar alınırken, özellikle P ve PT adsorbanlarında bölgelere göre farklı elementler belirlenmiştir.

#### 4.7.5. Kirlenici metallerin adsorpsiyon mekanizmaları

##### 4.7.5.1. Adsorbanların Zn (II) ile adsorpsiyon mekanizmaları

T adsorbanının EDAX sonuçlarına göre heterojen yapıda olduğu anlaşılmaktadır (Çizelge 4.19). T adsorbanının Zn (II) ile adsorpsiyonu sonrasında, SEM görüntülerine göre adsorban yüzeyinde değişiklikler olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.19.b). Ham adsorbanın SEM görüntüleri incelendiğinde (Şekil 4.19.a) adsorban yüzeyinin yapısının kısmen gözenekli ve heterojen yüzey yapısının, adsorpsiyon sonrası görüntülerde daha homojen gibi olduğu görülmektedir. Bunun nedeni, adsorban yüzeyinin metalle kaplanmasıdır. Adsorpsiyon sonrası XRD paternleri incelendiğinde; Zn (II) adsorpsiyonu sonrasında XRD paternlerinde değişiklikler olmuştur (Şekil 4.22.b). EDX sonuçlarına göre; EDS grafikleri Şekil 4.20.b ve EDAX sonuçları Çizelge 4.20'ye göre Zn tespit edilmiştir ve ağırlıkça % 0.16 seviyesindedir.

PT adsorbanının EDAX sonuçlarına göre heterojen yapıda olduğu anlaşılmaktadır (Çizelge 4.21). PT adsorbanının Zn (II) ile adsorpsiyonu sonrasında, SEM görüntülerine göre adsorban yüzeyinde değişiklikler olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.23.b). Ham adsorbanın SEM görüntüleri incelendiğinde (Şekil 4.23.a) adsorban yüzeyinin yapısının kısmen gözenekli ve heterojen yüzey yapısının, adsorpsiyon sonrası görüntülerde daha homojen gibi olduğu görülmektedir. Bunun nedeni, adsorban yüzeyinin metalle kaplanmasıdır. Adsorpsiyon sonrası XRD paternleri incelendiğinde; Zn (II) adsorpsiyonu sonrasında XRD paternlerinde değişiklikler olmuştur (Şekil 4.26.b). EDX sonuçlarına göre; EDS grafikleri Şekil 4.24.b ve EDAX sonuçları Çizelge 4.22'ye göre Zn tespit edilmiştir ve ağırlıkça % 0.46 seviyesindedir.

P adsorbanının EDAX sonuçlarına göre heterojen yapıda olduğu anlaşılmaktadır (Çizelge 4.24). PT adsorbanının Zn (II) ile adsorpsiyonu sonrasında, SEM görüntülerine göre adsorban yüzeyinde değişiklikler olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.27.b). Ham adsorbanın SEM görüntüleri incelendiğinde (Şekil 4.27.a) adsorban yüzeyinin yapısının kısmen gözenekli ve heterojen yüzey yapısının, adsorpsiyon sonrası görüntülerde daha homojen gibi olduğu görülmektedir. Bunun nedeni, adsorban yüzeyinin metalle kaplanmasıdır. Adsorpsiyon sonrası XRD paternleri incelendiğinde; Zn (II) adsorpsiyonu sonrasında XRD paternlerinde değişiklikler olmuştur (Şekil 4.30.b). EDX sonuçlarına göre; EDS grafikleri Şekil 4.28.b ve EDAX sonuçları Çizelge 4.25'e göre Zn tespit edilmiştir ve ağırlıkça % 0.20 seviyesindedir.

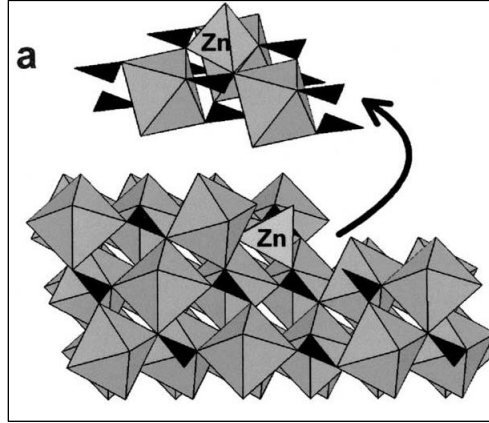
Çalışmamızla benzer şekilde; Stefanovic' ve ark. (2007) klinoptilolit tüfü ile Zn (II) adsorpsiyonunu inceledikleri çalışmalarında, SEM-EDX ve XRD kullanmışlardır. Zn atomlarının klinoptilolit yüzeyinde biriktiğini, buna karşılık yüzey altındaki bölgelerde ise 3 kat daha az Zn bulunduğunu ve bunun yüzey yüküne göre yüzeyde birikme ve iyon değişim mekanizmasından kaynaklanabileceğini bildirmişlerdir. Yine, Shin ve ark. (2014); kırmızı çamur, kireçtaşı, zeolit ve istiridye kabuğu adsorbanlar üzerine metal adsorpsiyonu sonrasında, SEM görüntülerindeki öncesi ve sonrası şeklinde verdikleri değişikliklerin bir adsorpsiyon meydana geldiğini kanıtladığını ve bunun da muhtemelen adsorban yüzeyinde iyon değişimi ve kompleksleşme reaksiyonları ile meydana geldiğini bildirmişlerdir.

Nishikawa ve ark. (2012), genişletilmiş vermikulit üzerine Zn adsorpsiyonu çalışmalarında, adsorbanın SEM, XRD ve diğer metodlarla karakterize etmişler; eldeki bulgulara göre adsorban üzerinde iyon değişimi yoluyla Zn giderimi olduğunu ve D-R izoterm modeline uygunluğundan ( $E=5.803$  kJ) fiziksel adsorpsiyon olduğunu bildirmişlerdir. Bizim çalışmamızda da tüm adsorbanlar için D-R izoterm verileri 8 kJ/mol altında değerler almıştır. Mohan ve Gandhimathi (2009), SEM VE FTIR analiz sonuçlarına göre uçucu kül adsorban yüzeyine Zn ve Cu metal iyonlarının uçucu kül yüzeyindeki negatif yüklü silis ve alümina bulunan aktif sitelerde adsorpsiyon meydana geldiğini, Chaiyasith ve ark. (2006), Wang ve ark. (2006)'dan aktardıkları eşitlik ile izah etmişlerdir. Bu eşitliğe göre (Eşitlik-(4.2)-1 ve 5) metaller ( $M^{2+}$ ) ve metal hidroksitleri  $M(OH)_2$  yüzeyde kompleksleşmektedir. Bu eşitlikte  $\underline{SO}$  adsorbanın serbest yüzey alanlarını ifade eder.



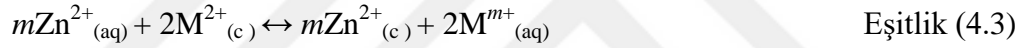
Elzinga ve Reeder (2002), kalsit üzerinde Zn (II) ve Cu (II) adsorpsiyonunu, EXAFS (Genişletilmiş x ışını absorpsiyonu inceyapı spektrometrisi) ile incelemişler, Zn (II)'nin kalsitin Ca bulunan yüzeylerinde tetrahedral yapıda Zn adsorpsiyon kompleksleri oluştuğunu bildirmişlerdir. Bu yapı şekil 4.31'de gösterilmiştir.





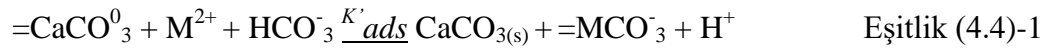
Şekil 4. 31. Zn (II) nin kalsit üzerinde adsorpsiyonunda Zn (II) komplekslerinin olası konfigürasyonları

Çoruh (2008), doğal ve şartlandırılmış klinoptilit adsorban ile Zn iyonlarının giderimi çalışmasında; iyon değişim mekanizmasının ve özellikle yüksek başlangıç derişimlerinde çökkelmenin etkin olduğunu ifade etmişler ve çinkonun iyon değişimini eşitlik (4.4)'e göre açıklamışlardır. Burada M: Ca, Na, Mg, K'yı, m: değişebilir katyon

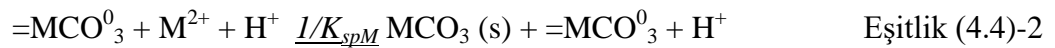


Chai ve ark. (2017), kaolinit ve bentonit üzerine Zn (II) adsorpsiyonunda; her iki adsorban için elektrostatik etkileşimlerin ve bentonit için ise katmanlar arası katyon değişimi mekanizmasının etkili olduğunu bildirmişlerdir.

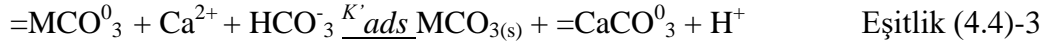
Eğer, mikro seviyelerde bile kimyasal adsorpsiyon oluşuyorsa bu adsorpsiyon tek tabakalıdır. Tek tabakalı bir adsorpsiyonda kalsit ve trace metaller Comans ve Middelburg (1987) tarafından “Yüzey Çökme Modeli” ile açıklanmıştır. Bu modele göre kalsit ve metal arasında eşitlik (4.4)-1 ve 4 arasındaki reaksiyonlar meydana gelmektedir:  $CaCO_{3(s)}$  üzerinde  $M^{2+}$  adsorpsiyonu,  $K'_{ads}$  (izoterm verisinden elde edilen Adsorpsiyon sabiti);



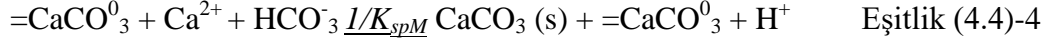
$M^{2+}$ 'nin çökmesi;  $K_{spM}$  (Metal karbonatın çözünürlük ürünü)



$MCO_{3(s)}$  üzerinde  $Ca^{2+}$  adsorpsiyonu;



$Ca^{2+}$  nın çökmesi;  $K_{spCa}$  ( Kalsiyumun çözünürlük ürünü)



Mevcut bulgulara göre; başlangıç derişiminin azlığından dolayı Zn (II)'nin yoğun şekilde çökeldiği bileşik formları ile tutunduğu yüzeylerdeki elementel formu için net pikler gözlenmemiştir. Ancak, bizim çalışmamızda da T ve PT adsorbanları için; SEM ve XRD görüntüleri ile adsorpsiyon izotermeleri, adsorpsiyon kinetik ve termodinamik verileri baz alındığında adsorpsiyona etki eden muhtemel mekanizmaların elektrostatik etkileşimler ve iyon değişimleri ile sınırlı da olsa hidroksit formunda mikro çökelmelerle gerçekleştiği sonucuna varmak mümkündür. Çökme ve iyon değişimi ile ilgili olarak adsorbanların XRD paterninde bazı kalsit piklerinin yüksekliğinin azaldığı görülmektedir. Ayrıca EDAX sonuçlarına göre Ca miktarı azalmıştır. Dolayısıyla, kalsit pikindeki bozulma, içeriğindeki  $CaCO_3$  ve  $Ca^{+2}$  miktarının azaldığını göstermektedir.

P adsorbanı organik yapıda olup, EDAX sonuçlarına göre herhangi bir element miktarında belirgin bir azalma görülmemiştir (Çizelge 4.25). Ancak, XRD paternleri incelendiğinde Zn (II) ile adsorpsiyonundan sonra, ham P adsorbanının pik yapılarında değişimler olmuştur (Şekil 4.30.b ve 4.30.a). Ham P adsorbanında 2 Theta=37.5°, 23.6° ve 14.3°'de gözlenen yapısı bilinmeyen piklerde bir bozulma olmuştur.

Kesin olmamakla birlikte adsorbanların çinko ile XRD paternlerinde, yaklaşık 2Theta= 43°'de elementel Zn tespit edilmiştir. Bulunan bu sonuç, Qasim ve ark. (2016) tarafından yapılan çalışmada Zn için verilen pik derece sonucuna oldukça yakındır. Bu yüzden, Zn (II)'nin adsorban yüzeyindeki kondense tanenlerin yapısındaki fonksiyonel gruplar tarafından tutulabileceği düşünülmektedir.

Zn (II) ile adsorpsiyon verilerine göre; adsorbanlarda % ağırlıkça Zn (II) tutulması durumu, PT (% 0.46) > P ( % 0.20) > T ( % 0.16) şeklinde gerçekleştiği görülmektedir. Ancak verilen bu sonuçlara % hata oranları dahil edilmemiştir.

#### 4.7.5.2. Adsorbanların Cu ile adsorpsiyon mekanizmaları

T adsorbanının EDAX sonuçlarına göre heterojen yapıda olduğu anlaşılmaktadır

(Çizelge 4.19). T adsorbanının Cu ile adsorpsiyonu sonrasında, SEM görüntülerine göre adsorban yüzeyinde değişiklikler olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.19.c). Ham adsorbanın SEM görüntüleri incelendiğinde (Şekil 4.19.a) adsorban yüzeyinin yapısının kısmen gözenekli ve heterojen yüzey yapısının, adsorpsiyon sonrası görüntülerde daha homojen gibi olduğu görülmektedir. Bunun nedeni, adsorban yüzeyinin metalle kaplanmasıdır. Ancak, Zn (II) kadar homojen görünen bir yüzey yapısına sahip olduğu söylenemez. Adsorpsiyon sonrası XRD paternleri incelendiğinde; Cu adsorpsiyonu sonrasında XRD paternlerinde değişiklikler olmuştur EDX sonuçlarına göre; EDS grafikleri Şekil 4.20.c ve EDAX sonuçları Çizelge 4.20'ye göre Cu tespit edilmiştir ve ağırlıkça % 0.17 seviyesindedir.

PT adsorbanının EDAX sonuçlarına göre heterojen yapıda olduğu anlaşılmaktadır (Çizelge 4.21). PT adsorbanının Cu ile adsorpsiyonu sonrasında, SEM görüntülerine göre adsorban yüzeyinde değişiklikler olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.23.c). Ham adsorbanın SEM görüntüleri incelendiğinde (Şekil 4.23.a) adsorban yüzeyinin yapısının kısmen gözenekli ve heterojen yüzey yapısının, adsorpsiyon sonrası görüntülerde daha homojen gibi olduğu görülmektedir. Bunun nedeni, adsorban yüzeyinin metalle kaplanmasıdır. Ayrıca, parlak alanlar göze çarpmaktadır. Adsorpsiyon sonrası XRD paternleri incelendiğinde; Cu adsorpsiyonu sonrasında XRD paternlerinde değişiklikler olmuştur EDX sonuçlarına göre; EDS grafikleri Şekil 4.24.c ve EDAX sonuçları Çizelge 4.22'ye göre Cu tespit edilmiştir ve ağırlıkça % 0.12 seviyesindedir.

P adsorbanının EDAX sonuçlarına göre heterojen yapıda olduğu anlaşılmaktadır (Çizelge 4.24). P adsorbanının Cu ile adsorpsiyonu sonrasında, SEM görüntülerine göre adsorban yüzeyinde değişiklikler olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.27.c). Ham adsorbanın SEM görüntüleri incelendiğinde (Şekil 4.27.a) adsorban yüzeyinin yapısının kısmen gözenekli ve heterojen yüzey yapısının, adsorpsiyon sonrası görüntülerde daha homojen gibi olduğu görülmektedir. Bunun nedeni, adsorban yüzeyinin metalle kaplanmasıdır. Ayrıca, parlak alanlar göze çarpmaktadır. Adsorpsiyon sonrası XRD paternleri incelendiğinde; Cu adsorpsiyonu sonrasında XRD paternlerinde değişiklikler olmuştur EDX sonuçlarına göre; EDS grafikleri Şekil 4.28.c ve EDAX sonuçları Çizelge 4.25'e göre Cu tespit edilmiştir ve ağırlıkça % 2.35 seviyesindedir.

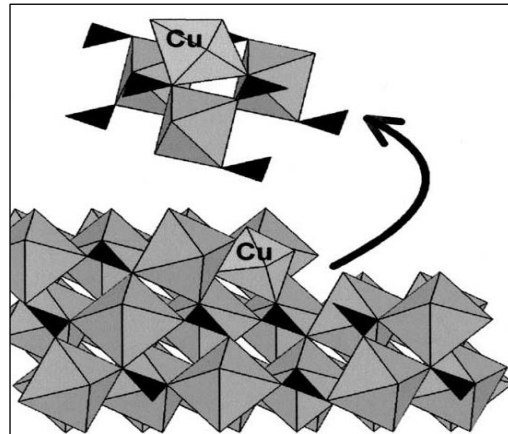
Divalent metallerin reaksiyonları veya genel olarak metallerin kompleksleşme ve iyon değişimi gibi mekanizmalar Zn (II) ile adsorpsiyon bölümünde ayrıntılı olarak

açıklanmıştır. Dolayısıyla, bu bölümde adsorpsiyona etki eden mekanizmalar özetlenerek açıklanmıştır.

Çalışmamızla benzer şekilde; Albadarin ve ark. (2014), çay atıkları ve dolomit kullanarak Cu ve metilen mavisi giderim çalışmasında SEM ve EDX verilerine göre yüzey karakterizasyonu ve adsorpsiyona etki eden mekanizmaları araştırmışlardır. Cu için Co= 200 mg/L, pH 4.4 ve 6 saat temas süresi koşullarında çalışılan numunelerde SEM ve EDX analiz sonuçlarına göre Cu'nun dolomit yüzeyinde yüzey çökmesi yaptığını, ancak çay artıkları için ise kimyasal veya fiziksel bir adsorpsiyon gerçekleştiğini bildirmişlerdir.

Somasani (2012), kireçtaşı ve demir katkılı kireçtaşı ile Al ve Cu giderimi deneyinde SEM ve EDX verilerine göre, adsorbanın karakterizasyonunda Cu bulunmamaktadır. Co=100 ppm Cu ile adsorpsiyonu sonrası farklı bölgelerden aldığı EDX verilerine göre, % ağırlıkça 0.28-2.24 aralığında Cu bulunduğunu ve bunun adsorpsiyonun gerçekleştiğinin bir göstergesi olduğunu ifade etmiştir. Ancak, farklı bölgelerden alınan farklı sonuçların ise adsorbanın heterojen doğası olmasından kaynaklandığını vurgulamıştır.

Elzinga ve Reeder (2002), kalsit üzerinde Zn (II) ve Cu (II) adsorpsiyonunu, EXAFS (Genişletilmiş x ışını absorpsiyonu inceyapı spektrometrisi) ile incelemişler, Cu'nun kalsitin Ca bulunan yüzeylerinde John-Teller formunda biçimsiz Cu adsorpsiyon kompleksleri oluşturduğunu bildirmişlerdir. Bu yapı şekil 4.32'de gösterilmiştir.



**Şekil 4. 32.** Cu (II) nin kalsit üzerinde adsorpsiyonunda Cu (II) komplekslerinin olası konfigürasyonları

Wan Ngah ve ark. (2012), zeolit ve kitosan kompoziti kullanarak Cu (II) 'nin adsorpsiyonla giderimi çalışmasında, SEM ve EDX verileri ile karakterize edilen adsorbanın, Co= 500 mg/L Cu (II) ile adsorpsiyonu sonrasında EDX spektrumunda Cu görülmesinin Cu (II) varlığını gösterdiğini ifade etmişlerdir. SEM görüntülerinin adsorpsiyon öncesi ve sonrası karşılaştırılmasıyla ilgili olarak ise; adsorpsiyon sonrası alınan SEM görüntüsündeki daha parlak alanların Cu (II)'nin varlığını gösterdiğini, bunun da bakırın kitosan zeolit kompozitine oranla daha iyi elektriksel iletkenlik özelliğine sahip olmasından kaynaklandığını vurgulamışlardır.

Ghazy ve Ragab (2007), Apak ve ark. (1998)' den aktardığına göre pH 6 – 9 aralığında  $Cu^{+2}$  iyonlarının maksimum giderimi gerçekleşmektedir. Adsorpsiyon adsorban üzerinde katmanlar oluşturarak hidrojen bağları ve yüzey çökelmeleri ile gerçekleşmektedir ve çözünmez kolloidal  $Cu(OH)_2$  oluşumu gerçekleşebilir.

Mevcut bulgulara göre; başlangıç derişiminin azlığından dolayı Cu'nun yoğun şekilde çökeldiği bileşik formları ile tutunduğu yüzeylerdeki elementel formu için net pikler gözlenmemiştir. Ancak, bizim çalışmamızda da T ve PT adsorbanları için; SEM ve XRD görüntüleri ile adsorpsiyon izotermeleri, adsorpsiyon kinetik ve termodinamik verileri baz alındığında adsorpsiyona etki eden muhtemel mekanizmaların elektrostatik etkileşimler ve iyon değişimleri ile sınırlı da olsa hidroksit formunda mikro çökelmelerle gerçekleştiği sonucuna varmak mümkündür. Çökeltme ve iyon değişimi ile ilgili olarak adsorbanların XRD paterninde bazı kalsit piklerinin yüksekliğinin azaldığı görülmektedir. Ayrıca, EDAX sonuçlarına göre Ca miktarı azalmıştır. Dolayısıyla, kalsit pikindeki bozulma; içeriğindeki  $CaCO_3$  ve  $Ca^{+2}$  miktarının azaldığını göstermektedir.

P adsorbanı organik yapıda olup, EDAX sonuçlarına göre herhangi bir element miktarında belirgin bir azalma görülmemiştir (Çizelge 4.25). Ancak, XRD paternleri incelendiğinde Cu ile adsorpsiyonundan sonra, ham P adsorbanının pik yapılarında değişimler olmuştur (Şekil 4.30.c ve 4.30.a). Ham P adsorbanında,  $2\theta = 23.6^\circ$  ve  $14.3^\circ$ 'de gözlenen yapısı bilinmeyen piklerde bir bozulma olurken,  $2\theta = 37.5^\circ$ 'de pik boyu büyümüştür. Ancak, Cu ile adsorpsiyondan sonra oluşan bazı piklerde vardır. Bu piklerin, Match! Version 2 programına göre Cu, CuO,  $Cu_2O$  olduğu görülmüştür. Bulunan pikler,  $2\theta$  cinsinden Cu: 36,42; CuO: 66.4, 67.3 ve  $Cu_2O$ : 36.5, 77.4 derecededir. Bulunan sonuçlar, Collins ve ark. (2012) tarafından yapılan çalışmada Cu, CuO ve  $Cu_2O$  için verilen pik derece sonuçlarına oldukça yakındır.

Bu sonuçlara göre, kesin olmamakla birlikte Cu, çözeltide  $Cu^{+1}$  ve  $Cu^{+2}$  iyonları

ile adsorban yüzeyinde CuO ve Cu<sub>2</sub>O olarak bileşik oluşturmuş, ayrıca elementel halde Cu olarak yüzeyde tutunmuştur. Cu ile adsorpsiyonu sonrası EDAX sonuçlarına göre Cu için bulunan % 2.35'lik değer de bu sonucu doğrulamaktadır. Bu yüzden, Cu'nun adsorban yüzeyindeki kondense tanenler gibi fonksiyonel gruplar tarafından bileşik oluşturarak veya kompleksleşmesi ile tutulabileceği düşünülmektedir.

Cu ile adsorpsiyon verilerine göre; adsorbanlarda % ağırlıkça Cu tutulması durumu, P (% 2.35) > T (% 0.17) > PT (% 0.12) şeklinde gerçekleştiği görülmektedir. Ancak verilen bu sonuçlara % hata oranları dahil edilmemiştir.

#### 4.7.5.3. Adsorbanların Al (III) ile adsorpsiyon mekanizmaları

T adsorbanının EDAX sonuçlarına göre heterojen yapıda olduğu anlaşılmaktadır (Çizelge 4.19). T adsorbanının Al (III) ile adsorpsiyonu sonrasında, SEM görüntülerine göre adsorban yüzeyinde değişiklikler olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.19.d). Ham adsorbanın SEM görüntüleri incelendiğinde (Şekil 4.19.a) adsorban yüzeyinin yapısının kısmen gözenekli ve heterojen yüzey yapısının, adsorpsiyon sonrası görüntülerde daha homojen gibi olduğu görülmektedir. Bunun nedeni, adsorban yüzeyinin metalle kaplanmasıdır. Adsorpsiyon sonrası XRD paternleri incelendiğinde; Al (III) adsorpsiyonu sonrasında XRD paternlerinde değişiklikler olmuştur EDX sonuçlarına göre; EDS grafikleri Şekil 4.20.d ve EDAX sonuçları Çizelge 4.20'ye göre Al (III) tespit edilmiştir ve ağırlıkça % 1.21 seviyesindedir.

PT adsorbanının EDAX sonuçlarına göre heterojen yapıda olduğu anlaşılmaktadır (Çizelge 4.21). PT adsorbanının Al (III) ile adsorpsiyonu sonrasında, SEM görüntülerine göre adsorban yüzeyinde değişiklikler olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.23.d). Ham adsorbanın SEM görüntüleri incelendiğinde (Şekil 4.23.a) adsorban yüzeyinin yapısının kısmen gözenekli ve heterojen yüzey yapısının, adsorpsiyon sonrası görüntülerde daha homojen gibi olduğu görülmektedir. Bunun nedeni, adsorban yüzeyinin metalle kaplanmasıdır. Ayrıca, parlak alanlar göze çarpmaktadır. Adsorpsiyon sonrası XRD paternleri incelendiğinde; Al (III) ile adsorpsiyonu sonrasında XRD paternlerinde değişiklikler olmuştur EDX sonuçlarına göre; EDS grafikleri Şekil 4.24.d ve EDAX sonuçları Çizelge 4.22'ye göre Al (III) tespit edilmiştir ve ağırlıkça % 4.77 seviyesindedir.

P adsorbanının EDAX sonuçlarına göre heterojen yapıda olduğu anlaşılmaktadır (Çizelge 4.24). P adsorbanının Al (III) ile adsorpsiyonu sonrasında, SEM görüntülerine

göre adsorban yüzeyinde değişiklikler olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.27.d). Ham adsorbanın SEM görüntüleri incelendiğinde (Şekil 4.27.a) adsorban yüzeyinin yapısının kısmen gözenekli ve heterojen yüzey yapısının, adsorpsiyon sonrası görüntülerde daha homojen gibi olduğu görülmektedir. Bunun nedeni, adsorban yüzeyinin metalle kaplanmasıdır. Ayrıca, parlak alanlar göze çarpmaktadır. Adsorpsiyon sonrası XRD paternleri incelendiğinde; Al (III) ile adsorpsiyonu sonrasında XRD paternlerinde değişiklikler olmuştur EDX sonuçlarına göre; EDS grafikleri Şekil 4.28.d ve EDAX sonuçları Çizelge 4.25'e göre Al (III) tespit edilmiştir ve ağırlıkça % 0.96 seviyesindedir.

Çalışmamızla benzer şekilde; Somasani (2012), kireçtaşı ve demir katkılı kireçtaşı ile Al ve Cu giderimi deneyinde SEM ve EDX verilerine göre, adsorbanın karakterizasyonunda Cu bulunmamaktadır. Co=10 ppm Al (III) ile adsorpsiyonu sonrası farklı bölgelerden aldığı EDX verilerine göre, % ağırlıkça 0.41-1.21 aralığında Al (III) bulunduğunu ve bunun adsorpsiyonun gerçekleştiğinin bir göstergesi olduğunu ifade etmiştir. Ancak, farklı bölgelerden alınan farklı sonuçların ise adsorbanın heterojen doğası olmasından kaynaklandığını vurgulamıştır.

Adsorbanların alüminyum ile XRD paternlerinde  $2\theta=38$  ve  $44^\circ$ 'de kesin olmamakla birlikte Al pikleri tespit edilmiştir. Bu sonuç, Yigezu ve ark. (2013) tarafından yapılan çalışmada Al için verilen pik derece sonuçlarına oldukça yakındır.

Rosa ve ark. (2018), humuslu toprak ve bu toprağın külü ile yaptıkları Al (III) adsorpsiyonu çalışmasında, humuslu toprağın, küle göre daha fazla adsorplama kapasitesi olduğunu belirlemişlerdir. FTIR ve SEM ile yaptıkları incelemeler sonucunda, Al (III)'ün toprak yapısında bulunan  $\text{SiO}_2$  üzerinde elektrostatik etkileşimle tutulduklarını, FTIR sonuçlarına göre bunun Si-O arasındaki vibrasyonlarla olabileceğini belirlemişlerdir. Ayrıca Al iyonlarının adsorban yüzeyindeki hidroksil gruplarıyla iyon değişimi ve kompleksleşme neticesinde tutulabileceğini vurgulamışlardır. Bizim çalışmamızda da, PT adsorbanı toprak yapısında olup XRD paternine göre ana mineral yapısı Koezit ( $\text{O}_2\text{Si}$ ) şeklindedir ve ağırlıkça % 4.77 Al (III) tutulduğu çalışmada adsorban yüzeyinde ağırlıkça % 13.39 Si belirlenmiştir (Çizelge 4.22)

Singh ve ark. (2006), pirinç kabuğunun pirolizi ile elde ettikleri pirinç kabuğu kömürü ile Al (III) adsorpsiyonunda, piroliz sonunda selüloz, hemiselüloz, lignin ve ham proteinin, karbon ve silikadan oluşan bir yapıya dönüştüğünü ve XRD paterninde amorf pikler ile karakterize edildiğini görmüşlerdir.

Lodeiro ve ark. (2010), deniz yosunu artıklarıyla Al (III) giderimi çalışmasında, Al (III) gideriminde ana mekanizmanın sülfat grupları olduğunu belirlemişlerdir. Yosun grupları arasında ana yosun türü olan *C. baccata* sülfat içermekte ve Al (III), Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> olarak çökelmektedir.

Alüminyumun, adsorban yapısındaki OH<sup>-</sup> gruplarıyla, alüminyum hidroksit şeklinde çökelediğini (Choksi ve Joshi, 2007) ve kompleksleştiğini (Cayllahua ve Torem, 2010; Rajamohan ve ark., 2014), biyopolimerlerde polifenolik grupların etkisiyle (Halim ve ark., 2012) ve amin gruplarının etkisiyle (Septhum ve ark., 2007; Badawi ve ark., 2017) adsorbe edildiğini belirten çalışmalar da mevcuttur.

Al (III) ile adsorpsiyon verilerine göre; adsorbanlarda % ağırlıkça Al (III) tutulması durumu, PT (% 4.77) > T (% 1.21) > P (% 0.96) şeklinde gerçekleştiği görülmektedir. Ancak verilen bu sonuçlara % hata oranları dahil edilmemiştir.

Kirlenici metaller ve ham adsorbanlar için 5µ SEM imajları EK-7’de verilmiştir.

#### 4.7.6. Organik yapıdaki adsorbanlarda tanenlerin etkisi

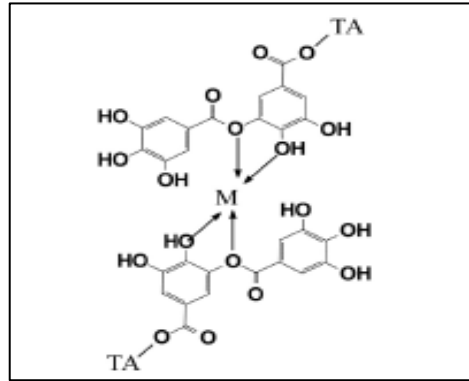
Bu çalışmada kullanılan pelit başlığı (P) adsorbanı, organik yapıdadır ve yapısında tanen içerdiği bilinmektedir (Çizelge 4.23). Adsorban karakterizasyonu çalışmalarında, elde edilen XRD paterni Şekil 4.29’da verilmiştir.

Anirudhan ve Suchithra (2008) tarafından yapılan tanen katkılı hidrotalsit adsorbanı (TA-HTC) ile Cu (II), Zn (II) ve Cd (II) giderimi çalışmasında TA-HTC’nin XRD paterninde 2 Theta=30°’de görülen pikin tanen molekülünün varlığını doğruladığını belirtmişlerdir. Bu bilgi, bizim çalışmamız açısından oldukça değerlidir. Çünkü, ham P (Pelit başlığı) adsorbana ait XRD paterninde yaklaşık 2Theta=30°’de görülen bir pik vardır (Şekil 4.29). Ham adsorbanın, kirlenici metallerle adsorpsiyonu sonrasında ise, pikin boyutunun oldukça azaldığı veya kaybolduğu görülmektedir (Şekil 4.30). Özellikle, P adsorbanının yüksek performans gösterdiği ağırlıkça % 2.35 tutulan Cu adsorpsiyonu sonrasında, XRD paterninde bu pik neredeyse yok olmuştur. Buradan çıkarılacak en değerli sonuç, P adsorbanında Zn (II), Cu ve Al (III) metallerinin tutulmasında tanenlerin yapısındaki polifenolik grupların ana etken olduğu sonucudur.

Anirudhan ve Suchithra (2008)’e göre; pH 3-6 aralığında metal katyonlarının, tanen katkılı hidrotalsit adsorbanı (TA-HTC) yapısındaki tanenlerde bulunan fenolik OH gruplarından protonların serbest bırakılması ile katyon değişim mekanizması ile adsorbe edildiği düşünülmektedir.

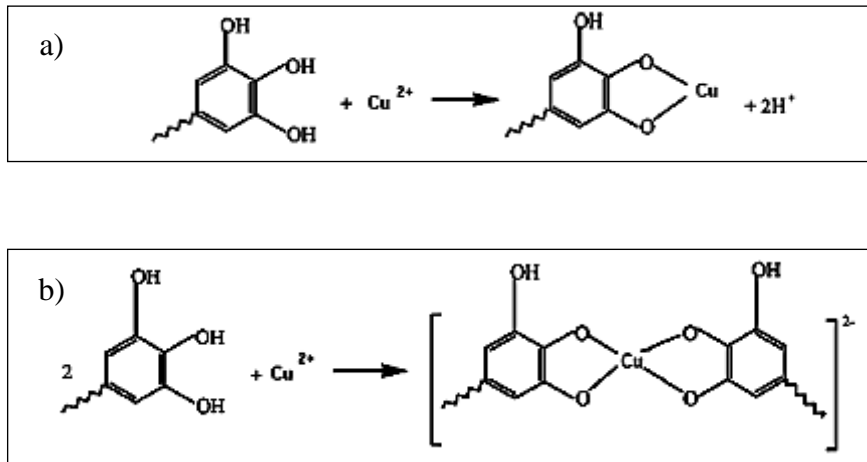


Badawi ve ark. (2017), tannik asit ile modifiye edilmiş kitosan ile Al ve Pb giderimi çalışmalarında; tannik asit moleküllerinin çok sayıda polarize olabilen fenolik hidroksil grupları içerebileceğini ve bu grupların bir kısmının pozitif bir kısmının ise negatif yüklendiğini; bu gruplarla metal iyonları arasındaki etkileşimlerle metallerin giderildiğini belirtmişlerdir. Tannik asitle metallerin adsorpsiyonunu ise Şekil 4.33 ile gösterildiği şekilde açıklamışlardır.



Şekil 4. 33. Tannik asitle metal iyonlarının adsorpsiyonu, M=Metal  
\*Badawi ve ark. (2017)'den alınmıştır.

Şengil ve ark. (2009) tarafından bir palamut meşesi türü olan Valonia artıkları ile yapılan Cu (II) giderim çalışmasında, tanedeki pirogallol grupları ile bakır iyonlarının iyon değişimi ve kompleksleşme ile tutulduğu belirtilmiş ve giderim mekanizması Şekil 4.34'de gösterildiği gibi açıklanmıştır.



Şekil 4. 34. Valonia tanin reçinesindeki pirogallol yapılar ile metallerin biyosorpsiyon mekanizmaları: a) iyon değişimi, b) kompleksleşme

\*Şengil ve ark. (2009)'dan alınmıştır.

Polihidroksi fenollerin dolayısıyla taninlerin indirgeyici özelliklerinden

yararlanılarak yapılan çalışmalar da mevcuttur. Lee ve Park (2011), hidroksi fenollerin bifazik kinetik olarak kontrol edilen indirgeyici özelliğinden yararlanarak Au (III) iyonlarını indirgemişlerdir. Kuppusamy ve ark. (2016), meşe palamudu meyve kabuğu ile Cr (VI)'nın gideriminde; kromun indirgenme ile adsorban yüzeyinde tutulduğunu ve adsorban yapısındaki polifenollerin indirgeyici ajanlar olarak görev yaptığını bildirmişlerdir.



## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

### 5.1 Sonuçlar

- Bu çalışmada doğal adsorban olarak kullanılan Kazımkarabekir taşı (T), Karaman pekmez toprağı ve Pelit başlığı (P) materyalleri yerel olarak elde edilmiş olup, Karaman/Türkiye orijinlidir.

- Doğal adsorban materyalleri ücretsiz olarak temin edilmiştir. P ve PT her zaman doğadan temin edilebilecek durumdadır. T ise, bir madencilik faaliyeti ile elde edilmekte olup; 2019 fiyatlarına göre 300 TL/ton fiyatı ile temin edilebilmektedir.

- Çalışılan adsorbanlara yönelik, daha önce yapılan yerel bir çalışma yoktur. Seçilen materyaller açısından da, literatürdeki çalışma sayısı kısıtlıdır.

- Kirletici metaller olarak Zn (II), Cu ve Al (III) seçilmiştir. Literatür incelemesinde Al (III) adsorpsiyonu ile ilgili çalışmaların Zn (II) ve Cu'a göre oldukça az olduğu görülmüştür.

- Çalışmaya başlamadan önce içme suları ve atık sular dahil kapsamlı bir araştırma yapılarak, Zn (II), Cu ve Al (III) kirleticilerin sularda bulunmasına izin verilen değerler ile deşarj limitleri incelenmiştir. Literatür araştırmasında, bu kirleticilerin sucul ortamlarda bulunabileceğı derişimlerden yüzlerce kata varan yüksek derişimlerde çalışmalar yapıldığı görülmüştür. Düşük başlangıç derişimleriyle yapılan çalışma sayısının da son derece sınırlı olduğu görülmüştür. Bu yüzden, rasyonel sonuçlar elde edebilmek için düşük başlangıç derişimleri (2 mg/L) ile bu araştırma yapılmıştır.

- Doğal adsorban olarak kullanılması düşünülen materyallere yönelik modifikasyon çalışmalarının, adsorban maliyetini yüzlerce kata varan miktarlarda arttırdığı görülmüştür. Ayrıca, materyal yapısını bozduğu ve kimyasal olarak farklı kirleticilerin oluşumuna sebep olduğu görülmüştür. Bu yüzden, modifiye edilmemiş adsorbanlarla çalışılmıştır.

- Adsorbanlar hazırlanırken, saf su haricinde hiçbir kimyasal madde ile muamelemeye tabii tutulmamıştır.

- Adsorbanlar ve kirletici metallerin seçiminde, adsorban- kirletici metal ilişkisi "Kalite Fonksiyon Yayılımı" matrisinden esinlenilerek oluşturulan adsorban- kirletici metal ilişki matrisi ile incelenmiştir. Karar sürecinde; yapılan çalışmalar sırasında adsorbanların kararlılığı, deney metodunun doğruluğı ve maliyeti, giderim verimi, modifikasyon ihtiyacı, su arıtımında kullanılması hedeflendiğinden insan sağlığına olası etkileri ve oluşan atıkların çevresel etki kapasitesi gibi durumlar göz önüne alınarak

yapılan her çalışma bir değerlendirme sürecine tabii tutulmuştur. Adsorban adayları ve kirletici metal adayları arasındaki ilişki matrisi kurularak; kullanılacak adsorbanlar ve kirletici metaller belirlenmiştir.

- Kontrol deneyleri ile çalışmanın sağlıklı bir şekilde yürütülmesi temin edilmiştir. Kontrol deneyleri kapsamında adsorbanlar için % nem tayin deneyleri ile ölçümlerde kullanılan spektrofotometrik metodlar için, metod performansı deneyleri yapılmıştır.

- Adsorpsiyon dengesi ve adsorpsiyona etki eden parametreler kapsamında; pH, başlangıç derişimi, sıcaklık, temas süresi, karıştırma hızı, adsorban boyutu gibi parametreler incelenerek, adsorbanlar için optimal sonuçlar elde edilmiş ve Çizelge 4.4 ile verilmiştir.

Adsorbanlara göre kirletici metal seçicilikleri ile kirletici metallere göre adsorban seçicilikleri belirlenmiştir. Adsorbanların kirletici metal seçicilikleri giderim verimi (%) ve adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) olarak tespit edilmiştir (Şekil 4.9) Elde edilen sonuçlar:

T-Zn (II): % 84.5,0.19 mg/g; T-Cu: % 92.5,0.185mg/g; T-Al (III): % 73.8,0.148 mg/g  
 PT-Zn (II): %90, 0180 mg/g; PT-Cu: %94.5,0.189 mg/g; PT-Al (III): %93.4,0.187 mg/g  
 P-Zn (II): % 91,0.364 mg/g; P-Cu: % 84,0.336 mg/g; P-Al (III): % 88.6,0.354 mg/g

Adsorbanlara göre kirletici metallerin sıralaması

T : Cu > Zn (II) > Al (III)

PT : Cu > Al (III) > Zn (II)

P : Zn (II) > Al (III) > Cu

Kirletici metallere göre adsorbanların sıralaması

Zn (II) : P > PT > T

Cu : PT > T > P

Al (III): PT > P > T

- Adsorbanlar için en uygun denge izoterm modelleri belirlenmiştir (Çizelge 4.14). Zn (II) giderim çalışmalarında adsorpsiyon denge izoterm modeli T ve PT için Freundlich, P için ise Temkin modelidir. Cu giderim çalışmalarında adsorpsiyon denge izoterm modeli T için Temkin, PT için D-R ve P için Freundlich modelidir. Al (III) giderim çalışmalarında adsorpsiyon denge izoterm modeli T için D-R, PT için Freundlich ve P için ise Temkin modeli olarak bulunmuştur.

Langmuir modeline göre  $Q_{max}$  değerleri sadece Zn (II) ve Al (III)'ün T adsorbanı ile adsorpsiyonu için hesaplanabilmektedir. Zn (II)-T adsorpsiyonunda  $Q_{max} =$

6.434 mg/g ( $R^2=0.9288$ ) ve Al (III)-T adsorpsiyonunda  $Q_{max}= 0.724$  mg/g ( $R^2=0.4086$ ) olarak hesaplanmıştır.

D-R izotermi verileri Çizelge 4.10'da verilmiştir.  $E$  değerleri; T, PT ve P adsorbanları için 8 kJ/mol'un altında hesaplanmıştır ve fiziksel adsorpsiyonun gerçekleştiği görülmektedir.

- Denge izoterm modellerine göre; T, PT ve P adsorbanları kesinlikle homojen adsorbanlar değildir ve adsorpsiyon çok tabakalıdır.

- Adsorpsiyon kinetik modelinin belirlenmesi amacıyla Lagergren yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik model, Boyd eşitliği ve sıvı film difüzyon modeli için kinetik modeller araştırılmıştır. Kinetik verilere göre T, PT ve P adsorbanlarının kirletici metallere adsorpsiyonunda için yalancı 2.derece kinetik modele uygun oldukları belirlenmiştir. Ayrıca tüm adsorbanlar için sıvı film difüzyon modeline uygun oldukları tespit edilmiştir. Sonuçlar, Çizelge 4.15 ve 16'da verilmiştir.

- Adsorpsiyon termodinamik verilerine göre; T, PT ve P adsorbanının Zn (II), Cu ve Al (III) ile adsorpsiyonlarında;

Gibbs serbest enerjisi değişiminin ( $\Delta G$ ) negatif olması adsorpsiyonun normal şartlar altında kendiliğinden olabileceğinin ve artan sıcaklığa bağlı olarak adsorpsiyon isteminin artabileceğinin bir göstergesidir.

$\Delta H$  değerleri adsorbanlar için 2.2891 - 13.104 kJ/mol aralığında bulunmuştur. Endotermik reaksiyonla fiziksel adsorpsiyon meydana gelmiştir.

$\Delta S$  değerlerinin tamamı pozitif değerler almıştır. Bu durum, Ho (2003)'e göre adsorpsiyonla birlikte bir entropi artışına ve katı çözelti yüzeyinde rastlantısallığın arttığına işaret etmektedir.

- Adsorbanların SEM+EDX ve XRD ile kirletici metallere adsorpsiyonları öncesi ve sonrası karakterizasyonları yapılarak, adsorbanların kimyasal kompozisyonu, yüzey yapıları ve morfolojileri (yapısal özellikleri) ile kirletici metallere adsorpsiyon mekanizmaları belirlenmiştir.

SEM+EDX çalışmaları kapsamında; SEM görüntüleri, EDS grafikleri ve EDAX sonuçları ile verilmiştir. XRD çalışmalarında ise, paternin oluşturulmasında ORIGIN<sup>®</sup>2019, piklerin incelenmesi için Match! Version 2 programları kullanılmıştır.

- Adsorbanların yüzey yapıları ve yapısal özellikleri:

T adsorbanı için mineral kompozisyonunda dominant faz Kalsit ( $CaCO_3$ ) mineralidir. Ayrıca daha düşük oranlarda Muskovit ( $Al_3HKO_{12}Si_3$ ) ve Quartz ( $O_2Si$ ) mineralleri tespit edilmiştir (Şekil 4.21). EDS sonuçlarına göre ağırlıklı olarak O ve Ca,

daha az miktarlarda Si, P ve Al elementlerini içermektedir (Çizelge 4.19).

PT adsorbanı için dominant faz Koezite ( $O_2Si$ ) mineralidir. Ayrıca daha az oranlarda Kalsit ( $CCaO_3$ ), Nitratın ( $NNaO_3$ ) ve Potasyum demir (II)/Magnezyum Demir (III) bis ortofosfat ( $Fe_{1.91}KMg_{0.09}O_8P_2$ ) mineralleri tespit edilmiştir (Şekil 4.25). EDS sonuçlarına göre ağırlıklı olarak O ve Ca, daha az miktarlarda Si, Al, Mg ve Y elementlerini içermektedir (Çizelge 4.21).

P adsorbanı, Saplı Meşe (*Quercus robur* subsp. *robur*) ağacının meyve kısmının (pelit) başlığıdır. Yapısında yağ, protein, lifli maddeler ve kondense tanen bulunmaktadır. P adsorbanı, organik madde olduğundan XRD paternine göre her hangi bir tanımlama yapılamamıştır. EDS sonuçlarına göre ağırlıklı olarak O ve C, daha az miktarlarda Ca, Ir, Si, Y, Al ve Mg elementlerini içermektedir (Çizelge 4.24).

T, PT ve P adsorbanlarının farklı bölgelerinden alınan örneklerin EDS analizine göre EDAX sonuçları sırasıyla Çizelge 4.19, 4.21 ve 4.24'de verilmiştir ve sonuçlar adsorbanların heterojen yapıda olduğunu göstermektedir. SEM görüntülerine göre de; adsorbanlar kısmen gözenekli ve heterojen yapıdadır.

- Kirletici metallerin adsorpsiyon mekanizmaları:

T ve PT için,  $CaCO_3$  ve  $Ca^{+2}$ , ayrıca PT için  $SiO_2$  ve P için kondense tanenler Zn (II), Cu ve Al (III) ile adsorpsiyon mekanizmasında etkilidir. T ve PT için, adsorpsiyona etki eden muhtemel mekanizmaların elektrostatik etkileşimler, kompleksleşme ve iyon değişimleri ile sınırlı da olsa hidroksit formlarında mikro çökeltmelerle gerçekleşebileceği öngörülmektedir. P için ise metallerin, adsorban yüzeyindeki kondense tanenlerin yapısındaki polifenolik fonksiyonel gruplar tarafından indirgenme, iyon değişimi ve kompleksleşme ile tutulabileceği öngörülmektedir.

Zn (II) ile adsorpsiyon:

Zn (II) ile adsorpsiyon verilerine göre; adsorbanlarda % ağırlıkça Zn (II) tutulması durumu, PT (% 0.46) > P (% 0.20) > T (% 0.16) şeklinde gerçekleştiği görülmektedir. XRD patern sonuçlarına göre; Zn (II) adsorpsiyonu sonrasında T, PT ve P adsorbanlarının XRD paternlerinde değişiklikler olmuştur.

Cu ile adsorpsiyon:

Cu ile adsorpsiyon verilerine göre; adsorbanlarda % ağırlıkça Cu tutulması durumu, P (% 2.35) > T (% 0.17) > PT (% 0.12) şeklinde gerçekleştiği görülmektedir. XRD patern sonuçlarına göre Cu adsorpsiyonu sonrasında T, PT ve P adsorbanlarının XRD paternlerinde değişiklikler olmuştur. XRD paternlerine göre P adsorbanı için; Cu, çözeltilerde  $Cu^{+1}$  ve  $Cu^{+2}$  iyonları ile adsorban yüzeyinde CuO ve  $Cu_2O$  olarak bileşik

oluşturmuş, ayrıca elementel halde Cu olarak yüzeyde tutunmuştur.

Al (III) ile adsorpsiyon:

Al (III) ile adsorpsiyon verilerine göre; adsorbanlarda % ağırlıkça Al (III) tutulması durumu, PT (% 4.77) > T (% 1.21) > P (% 0.96) şeklinde gerçekleştiği görülmektedir. XRD patern sonuçlarına göre; Al (III) adsorpsiyonu sonrasında T, PT ve P adsorbanlarının XRD paternlerinde değişiklikler olmuştur.

- Anirudhan ve Suchithra (2008), XRD paterninde  $2\theta=30^\circ$  de görülen pikin tanen molekülünün varlığını doğruladığını belirtmişlerdir. Bu bilgi, bizim çalışmamız açısından oldukça değerlidir. Çünkü, ham P (Pelit başlığı) adsorbana ait XRD paterninde yaklaşık  $2\theta=30^\circ$  de görülen bir pik vardır (Şekil 4.29). Ham adsorbanın, kirletici metallere adsorpsiyonu sonrasında ise, pikin boyutunun oldukça azaldığı veya kaybolduğu görülmektedir (Şekil 4.30). Bu da, tanenlerin adsorpsiyonda etkin mekanizma olduğunun açık bir göstergesidir.

- T, PT ve P adsorbanları, kullanılan veya önerilen birçok adsorbana göre daha ekonomiktir. Çünkü bir adsorbanın hazırlanmasında ve kullanımında en önemli maliyetler olan modifikasyon, rejenerasyon, elektrik enerjisi ve tehlikeli atık imha bedeli gibi maliyet kalemlerinden sadece elektrik enerjisi maliyet kalemini içerecektir. İçme sularında ve atık sularda; düşük derişimlerdeki Zn (II), Cu ve Al (III) metallerinin gideriminde kullanılabilir. Giderimden sonra, rejenere edilerek tekrar kullanılması yerine adsorbanlardan Zn (II) ve Cu içerenler tarımsal amaçlı olarak, bitkilerin mikrobesein ihtiyaçları için kullanılabilir. Kullanılmış P adsorbanları, yapısındaki tanenler nedeniyle bulanıklık giderme, çöktürme gibi işlemlerde kullanılabilir. Al (III) içeren adsorbanlar ise, başka kirleticilerin gideriminde (örneğin fosfor) tekrar kullanılabilir.

## 5.2 Öneriler

- Araştırmacıların, sulardaki kirleticilerin artımı ile ilgili bir adsorbani önermelerinde; bu kirleticinin sularda izin verilen değeri ile deşarj limitlerine yönelik olarak; adsorbani düşük başlangıç derişimlerinde test etmelerinde büyük yarar vardır.

- Saf su kullanılarak yapılan Zn (II), Cu ve Al (III) çözeltilerinin adsorpsiyon davranımları, içme suları ve durgun su örnekleri kullanılarak araştırılabilir.

- Adsorpsiyon izotermi ile ilgili olarak, farklı izoterm modelleri denenerek daha uygun sonuçlar alınabilir. Bu yüzden, araştırılan izoterm sayısı artırılmalıdır.

- Çalışma sonuçlarına göre, adsorbanlara modifikasyon yapılması durumunda

adsorban maliyeti kat kat artmaktadır. Bu yüzden adsorpsiyon verimi-maliyet ilişkisi gözetilmelidir.

- Uzun temas sürelerinde gerçekleşen adsorpsiyonlarda, çalkalama-etüvle inkübasyon gibi kullanılacak elektrik ihtiyacı adsorban maliyetinin hesaplanmasına dahil edilmelidir.

- Bu çalışmada uyguladığımız şekilde, kullanılacak adsorban ile kirletici arasında “Kalite Fonksiyon Yayılımı/Göçerimi” metodu ile; adsorban-kirletici ilişkisi tüm yönleriyle incelenmelidir.

- Adsorban karakterizasyonu SEM-EDX, XRD, FTIR vb. yöntemlerle yapılmalı; yüzey yapıları ve morfolojileri belirlenmeli; modifikasyon uygulamaları adsorban yapısına uygun olarak yapılmalıdır.





## KAYNAKLAR

- 2004, Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği. 25687, T.C. Resmi Gazete.
- 2005, İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik. 25730, T.C. Resmi Gazete.
- 2012a, Yerüstü Su Kalitesi Yönetmeliği. T.C. Resmi Gazete, 28483, 30.11.2012.
- 2012b, İçme Suyu Elde Edilen veya Elde Edilmesi Planlanan Yüzeysel Suların Kalitesine Dair Yönetmelik 28338. 29 Haziran 2012, T.C. Resmi Gazete.
- Abdel-Ghani, N. ve Elchaghaby, G., 2007, Influence of operating conditions on the removal of Cu, Zn, Cd and Pb ions from wastewater by adsorption, *International Journal of Environmental Science & Technology*, 4 (4), 451-456.
- Abdel-Ghani, N. T., El-Chaghaby, G. A. ve Zahran, E. M., 2015, Cost effective adsorption of aluminium and iron from synthetic and real wastewater by rice hull activated carbon (RHAC), *American Journal of Analytical Chemistry*, 6 (01), 71.
- Abdić, Š., Memić, M., Šabanović, E., Sulejmanović, J. ve Begić, S., 2018, Adsorptive removal of eight heavy metals from aqueous solution by unmodified and modified agricultural waste: tangerine peel, *International Journal of Environmental Science and Technology*, 15 (12), 2511-2518.
- Acar, F. N. ve Eren, Z., 2006, Removal of Cu(II) ions by activated poplar sawdust (Samsun Clone) from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials*, 137 (2), 909-914.
- Afroze, S. ve Sen, T. K., 2018, A Review on Heavy Metal Ions and Dye Adsorption from Water by Agricultural Solid Waste Adsorbents, *Water, Air, and Soil Pollution*, 229 (7).
- Akdeniz, V., Kınık, Ö., Yerlikaya, O. ve Akan, E., 2016, İnsan sağlığı ve beslenme fizyolojisi açısından çinkonun önemi, *Akademik Gıda*, 14 (3), 307-314.
- Al-Asheh, S., Banat, F. ve Al-Rousan, D., 2003, Beneficial reuse of chicken feathers in removal of heavy metals from wastewater, *Journal of Cleaner Production*, 11 (3), 321-326.
- Al-Degs, Y. S., El-Barghouthi, M. I., Issa, A. A., Khraisheh, M. A. ve Walker, G. M., 2006, Sorption of Zn(II), Pb(II), and Co(II) using natural sorbents: Equilibrium and kinetic studies, *Water Research*, 40 (14), 2645-2658.
- Al-Muhtaseb, S. A., El-Naas, M. H. ve Abdallah, S., 2008, Removal of aluminum from aqueous solutions by adsorption on date-pit and BDH activated carbons, *J Hazard Mater*, 158 (2-3), 300-307.
- Al-Saydeh, S. A., El-Naas, M. H. ve Zaidi, S. J., 2017, Copper removal from industrial wastewater: A comprehensive review, *Journal of industrial and engineering chemistry*, 56, 35-44.

- Al-Shannag, M., Al-Qodah, Z., Bani-Melhem, K., Qtaishat, M. R. ve Alkasrawi, M., 2015, Heavy metal ions removal from metal plating wastewater using electrocoagulation: Kinetic study and process performance, *Chemical Engineering Journal*, 260, 749-756.
- Albadarin, A. B., Moa, J., Glocheux, Y., Allen, S., Walker, G. ve Mangwandi, C., 2014, Preliminary investigation of mixed adsorbents for the removal of copper and methylene blue from aqueous solutions, *Chemical Engineering Journal*, 255, 525-534.
- Altmann, P., Cunningham, J., Dhanesha, U., Ballard, M., Thompson, J. ve Marsh, F., 1999, Disturbance of cerebral function in people exposed to drinking water contaminated with aluminium sulphate: retrospective study of the Camelford water incident, *Bmj*, 319 (7213), 807-811.
- Aly, Z., Graulet, A., Scales, N. ve Hanley, T., 2014, Removal of aluminium from aqueous solutions using PAN-based adsorbents: characterisation, kinetics, equilibrium and thermodynamic studies, *Environmental Science and Pollution Research*, 21 (5), 3972-3986.
- Aman, T., Kazi, A. A., Sabri, M. U. ve Bano, Q., 2008, Potato peels as solid waste for the removal of heavy metal copper (II) from waste water/industrial effluent, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 63 (1), 116-121.
- Anirudhan, T. S. ve Suchithra, P. S., 2008, Synthesis and characterization of tannin-immobilized hydrotalcite as a potential adsorbent of heavy metal ions in effluent treatments, *Applied Clay Science*, 42 (1-2), 214-223.
- Anonim, 2008, Su ve Sağlık "İnsani Tüketim Amaçlı Sulardan Numune Alımı, Taşınması ve Analizlerine İlişkin El Kitabı", *Ankara*, Sağlık Bakanlığı, p.
- Anonim, 2016, Adsorpsiyon İzotermi. Erciyes Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü Fiziksel ve Kimyasal Temel İşlemler Laboratuvarı Dersi Deney Föyü, <https://cevre.erciyes.edu.tr/upload/LI6EPME6-adsorpsiyon-IzotermiI.pdf> [Ziyaret tarihi: 3 Nisan 2019].
- Anonim, 2009, 'Kasaba Taşı' ilgi görüyor, <http://www.merhabahaber.com/8216kasaba-tasi8217-ilgi-goruyor-2440h.htm>: [Ziyaret tarihi: 2 Ocak 2018].
- Anonymous, 1999, Water Quality Ambient Water Quality Guidelines for Zinc Overview Report, *British Columbia/Canada*, 9.
- Anonymous, 2014, Zinc USEPA Zincon Method (Method 8009), Hach Company/Hach Lange GmbH.
- Anonymous, 2017, Copper USEPA Bicinchoninate Method (Method 8506 CuVer 1), Hach Company/Hach Lange GmbH.
- Anonymous, 2018, Aluminum Aluminon Method (Method 8012), Hach Company/Hach Lange GmbH.

- Anwar, J., Shafique, U., Waheed uz, Z., Salman, M., Dar, A. ve Anwar, S., 2010, Removal of Pb(II) and Cd(II) from water by adsorption on peels of banana, *Bioresource Technology*, 101 (6), 1752-1755.
- Anzecc&Armcanz, 2000a, Australian&New Zealand Guidelines for Fresh&Marine Water Quality. <http://www.waterquality.gov.au/anz-guidelines/guideline-values/default/water-quality-toxicants/toxicants/zinc-2000> [Ziyaret tarihi: 5 Ocak 2019].
- Anzecc&Armcanz, 2000b, Australian&New Zealand Guidelines for Fresh&Marine Water Quality [Ziyaret Tarihi: 7 Ocak 2019].
- Anzecc&Armcanz, 2000c, Australian and New Zealand Guidelines for Fresh and Marine Water Quality. <http://www.waterquality.gov.au/anz-guidelines/guideline-values/default/water-quality-toxicants/toxicants/aluminium-2000> [Ziyaret tarihi: 7 Ocak 2019].
- Aranda-García, E., Morales-Barrera, L., Pineda-Camacho, G. ve Cristiani-Urbina, E., 2014, Effect of pH, ionic strength, and background electrolytes on Cr(VI) and total chromium removal by acorn shell of *Quercus crassipes* Humb. & Bonpl, *Environmental Monitoring and Assessment*, 186 (10), 6207-6221.
- Argun, M. E., 2007, Kimyasal Olarak Modifiye Edilmiş Adsorbanlar Kullanarak Ağır Metal İyonlarının Adsorpsiyonu, *Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Konya*.
- Argun, M. E., Dursun, S., Ozdemir, C. ve Karatas, M., 2007, Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: thermodynamics and kinetics, *J Hazard Mater*, 141 (1), 77-85.
- Arslan, T., Kabdaşlı, I., Arslan Alaton, İ., Ölmez, T. ve Tünay, O., 2008, Kompleks olarak bağlı metal içeren atıksuların elektrokoagülasyon prosesi ile arıtımı, *İTÜDERGİSİ/e*, 18 (1), 42-52.
- Arslanoglu, H., Altundogan, H. S. ve Tumen, F., 2009, Heavy metals binding properties of esterified lemon, *Journal of Hazardous Materials*, 164 (2-3), 1406-1413.
- Arslanoğlu, H., 2017, Mermer atıkları kullanarak sulu çözeltilerden Cu (II) giderimi, *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 23 (7), 877-886.
- Arslantürk, A. ve Can, M., 2013, Elektronik Atıklarda Bulunan Değerli Metallerin Meşe (*Quercus Cerris*) Palamudu Kadehleri Kullanarak Geri Kazanımı, *Çanakkale*, 9.
- Artioli, Y., 2008, Adsorption, In: *Encyclopedia of Ecology*, Eds: Jørgensen, S. E. ve Fath, B. D., *Oxford: Academic Press*, p. 60-65.
- Asano, T., 2002, Multiple uses of water: reclamation and reuse, *GAIA*, 11 (4), 277-280.
- Ashwini, A., Udayasimha, L., Vyshnavi, D. R. ve Usha, H. S., 2018, Comparative Study On Removal Of Copper From Aqueous Solution By Modified And Non Modified Sawdust Adsorption, *International Journal of Pure and Applied Mathematics*, 120 (6), 6709-6725.

- Atabey, E., 2011, Pekmez ve Pekmez Toprağı, *Popüler Bilim Dergisi* (212), 38-43.
- Ates, N. ve Uzal, N., 2018, Removal of heavy metals from aluminum anodic oxidation wastewaters by membrane filtration, *Environmental Science and Pollution Research*, 25 (22), 22259-22272.
- ATSDR, 2005, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, GA, <https://www.atsdr.cdc.gov/phs/phs.asp?id=300&tid=54>: [15 Ocak 2019].
- ATSDR, 2008, Toxicological profile for aluminum. Agency for Toxic Substances Disease Registry , Atlanta, GA
- US department of health and human services, Atlanta.
- Ayawei, N., Ebelegi, A. N. ve Wankasi, D., 2017, Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms, *Journal of Chemistry*, 2017, 11.
- Aydin, H., Bulut, Y. ve Yerlikaya, C., 2008, Removal of copper (II) from aqueous solution by adsorption onto low-cost adsorbents, *J Environ Manage*, 87 (1), 37-45.
- Aydın, M., Özcan, S. ve Sezen, S., 2004, Ağır Metallerin Doğal Killerle Uzaklaştırılması. 1.Ulusal Çevre Kongresi. Cumhuriyet Üniversitesi, Sivas: 13-15.
- Aydın, S. ve Üstün, F., 2007, Tanenler 1 Kimyasal Yapıları, Farmakolojik Etkileri, Analiz Yöntemleri, *İstanbul Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi*, 33 (1), 21-31.
- Azhdarpoor, A., Hoseini, R. ve Dehghani, M., 2015, Leaching Zn, Cd, Pb, and Cu from wastewater sludge using Fenton process, *Journal of health sciences and surveillance system*, 3 (4), 153-159.
- Azimi, A., Azari, A., Rezakazemi, M. ve Ansarpour, M., 2017, Removal of heavy metals from industrial wastewaters: a review, *ChemBioEng Reviews*, 4 (1), 37-59.
- Aziz, H. A., Adlan, M. N. ve Ariffin, K. S., 2008, Heavy metals (Cd, Pb, Zn, Ni, Cu and Cr(III)) removal from water in Malaysia: Post treatment by high quality limestone, *Bioresource Technology*, 99 (6), 1578-1583.
- Badawi, M., Negm, N., Kana, M. A., Hefni, H. ve Moneem, M. A., 2017, Adsorption of aluminum and lead from wastewater by chitosan-tannic acid modified biopolymers: isotherms, kinetics, thermodynamics and process mechanism, *International journal of biological macromolecules*, 99, 465-476.
- Bayat, B., 2002, Comparative study of adsorption properties of Turkish fly ashes: I. The case of nickel(II), copper(II) and zinc(II), *Journal of Hazardous Materials*, 95 (3), 251-273.
- Berraksu, N., Ayan, E. M. ve Yanik, J., 2012, Use of forestry wastes for biosorption of dyes and Cr (VI), *Journal of Chemistry*, 2013.

- Bhattacharyya, K. G. G., S. S., 2011, Removal of Cu(II) by natural and acid-activated clays: An insight of adsorption isotherm, kinetic and thermodynamics, *Desalination*, 272, 66-75.
- Bilal, M., Shah, J. A., Ashfaq, T., Gardazi, S. M., Tahir, A. A., Pervez, A., Haroon, H. ve Mahmood, Q., 2013, Waste biomass adsorbents for copper removal from industrial wastewater--a review, *J Hazard Mater*, 263 Pt 2, 322-333.
- Bojic, A. L., Bojic, D. ve Andjelkovic, T., 2009, Removal of Cu<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> from model wastewaters by spontaneous reduction-coagulation process in flow conditions, *Journal of Hazardous Materials*, 168 (2), 813-819.
- Bondy, S. C. ve Campbell, A., 2018, Water quality and brain function, *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 15 (1).
- Can, M., Etemoğlu, A. ve Avcı, A., 2002, Deniz suyundan tatlı su eldesinin ekonomik ve teknik analizi, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 7 (1).
- Caprarescu, S., Purcar, V., Sarbu, A., Radu, A.-L., Ghiurea, M. ve Maior, I., 2014, The use of electro dialysis for Cu<sup>2+</sup> removal from wastewater, *Revue Roumaine de Chimie*, 59 (8).
- Cavalcante Jr, C., 2000, Industrial adsorption separation processes: Fundamentals, modeling and applications, *Latin American Applied Research*, 30 (4), 357-364.
- Cayllahua, J. E. B. ve Torem, M. L., 2010, Biosorption of aluminum ions onto *Rhodococcus opacus* from wastewaters, *Chemical Engineering Journal*, 161, 1-8.
- CCME, 2007, Canadian Environmental Quality Guidelines. [https://www.ccme.ca/en/resources/canadian\\_environmental\\_quality\\_guidelines/index.html](https://www.ccme.ca/en/resources/canadian_environmental_quality_guidelines/index.html) [Ziyaret tarihi: 5 Ocak 2019].
- Cebeci, M. S. ve Güler, Ü. A., 2012, Doğal Ve Aktifleştirilmiş Anaerobik Çamur Kullanılarak Metilen Mavi Boyasının Biyosorpsiyonu: Denge, Kinetik Ve Termodinamik Çalışmalar, *Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 14 (2), 13-28.
- Cegłowski, M. ve Schroeder, G., 2015, Preparation of porous resin with Schiff base chelating groups for removal of heavy metal ions from aqueous solutions, *Chemical Engineering Journal*, 263, 402-411.
- Chai, W., Huang, Y., Su, S., Han, G., Liu, J. ve Cao, Y., 2017, Adsorption behavior of Zn (II) onto natural minerals in wastewater. A comparative study of bentonite and kaolinite, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 53.
- Chakravarty, S., Bhattacharjee, S., Gupta, K. K., Singh, M., Chaturvedi, H. T. ve Maity, S., 2007, Adsorption of zinc from aqueous solution using chemically treated newspaper pulp, *Bioresour Technol*, 98 (16), 3136-3141.

- Chakravarty, S., Pimple, S., Chaturvedi, H. T., Singh, S. ve Gupta, K. K., 2008, Removal of copper from aqueous solution using newspaper pulp as an adsorbent, *J Hazard Mater*, 159 (2-3), 396-403.
- Chapman, D. K., V., 1996, Selection of water quality variables, In: Water quality assessments: a guide to the use of biota, sediments and water in environmental monitoring, Eds, Second: World Health Organization, p.
- Chen, H., Zhao, Y. ve Wang, A., 2007, Removal of Cu(II) from aqueous solution by adsorption onto acid-activated palygorskite, *J Hazard Mater*, 149 (2), 346-354.
- Cheremisinoff, N. P., 2002, Handbook of water and wastewater treatment technologies, Butterworth-Heinemann, p. 636.
- Choksi, P. M. ve Joshi, V. Y., 2007, Adsorption kinetic study for the removal of nickel (II) and aluminum (III) from an aqueous solution by natural adsorbents, *Desalination*, 208, 216-231.
- Chou, C.-M. ve Lien, H.-L., 2011, Dendrimer-conjugated magnetic nanoparticles for removal of zinc (II) from aqueous solutions, *Journal of Nanoparticle Research*, 13 (5), 2099-2107.
- Collins, D., Luxton, T., Kumar, N., Shah, S., Walker, V. K. ve Shah, V., 2012, Assessing the impact of copper and zinc oxide nanoparticles on soil: a field study, *PLoS One*, 7 (8), e42663.
- Comans, R. N. J. ve Middelburg, J. J., 1987, Sorption of trace metals on calcite: Applicability of the surface precipitation model, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51 (9), 2587-2591.
- Crini, G., Lichtfouse, E., Wilson, L. D. ve Morin-Crini, N., 2019, Conventional and non-conventional adsorbents for wastewater treatment, *Environmental Chemistry Letters*, 17 (1), 195-213.
- Cui, H., Li, L. Y. ve Grace, J. R., 2006, Exploration of remediation of acid rock drainage with clinoptilolite as sorbent in a slurry bubble column for both heavy metal capture and regeneration, *Water Research*, 40 (18), 3359-3366.
- Çetintaş, C., 1971, Süvari geçidi-Kızılkaya tepesi arası Porsuk vadisinin jeolojik ve jeomorfolojik etüdü, *İstanbul Üniversitesi, Coğrafya Enstitüsü*, İstanbul. [Erişim tarihi 03. 04.2019]  
<http://www.cengizcetintas.com/cengizcetintas.porsukvadisi%20jeomorfolojiketurdu.pdf>.
- Çoruh, S., 2008, The removal of zinc ions by natural and conditioned clinoptilolites, *Desalination*, 225, 41-57.
- Dabrowski, A., Bulow, M. ve Podkoscielny, P., 2002, Adsorption against pollution: current state and perspectives, *Adsorption and Nanostructures*, 117, 70-75.
- Dabrowski, A., 2001, Adsorption—from theory to practice, *Advances in colloid and interface science*, 93 (1-3), 135-224.

- Dada, A., Olalekan, A., Olatunya, A. ve Dada, O., 2012, Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn<sup>2+</sup> unto phosphoric acid modified rice husk, *IOSR Journal of Applied Chemistry*, 3 (1), 38-45.
- De Gisi, S., Lofrano, G., Grassi, M. ve Notarnicola, M., 2016, Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: a review, *Sustainable Materials and Technologies*, 9, 10-40.
- Demir, E. ve Yalçın, H., 2014, Adsorbentler: Sınıflandırma, Özellikler, Kullanım ve Öngörüler, *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, 7 (2), 70-79.
- Denizli, A., Say, R. ve Pişkin, E., 2003, Removal of aluminium by Alizarin Yellow-attached magnetic poly(2-hydroxyethyl methacrylate) beads, *Reactive & Functional Polymers*, 55, 99-107.
- Dereli, E., Ertürk, A. ve Çakmakçı, M., 2017, Yüzeysel Sularda Ağır Metallerin Etkileri Ve Ötrofikasyon İle İlişkisi, *Turkish Journal of Aquatic Sciences*, 32 (4), 214-230.
- Dortwegt, R. ve Maughan, E., 2001, The chemistry of copper in water and related studies planned at the advanced photon source, *PACS2001. Proceedings of the 2001 Particle Accelerator Conference (Cat. No. 01CH37268)*, 1456-1458.
- Duffus, J. H., 2002, "Heavy metals" a meaningless term? (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*. 74: 793.
- Durmaz, F., 2008, Akış enjeksiyon-katı faz ekstraksiyon sistemi ile bazı metal iyonlarının tayin edilmesi, Doktora Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya*.
- Dursun, S., Argun, M. E., Celik, N. ve Celebi, F., 2011, Copper (II) removal from water by natural zeolites, *Environmental Earth Sciences*, 831-840.
- Dursun, Ş. ve Köysüren (UÇAN), H. N., 2014, Sudan Kurşun Ve Nikel İyonlarının *Verbascum cheiranthifolium* L. Materyali İle Giderimi, *Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 29 (3), 569-577.
- Elzinga, E. J. ve Reeder, R. J., 2002, X-ray absorption spectroscopy study of Cu<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> adsorption complexes at the calcite surface: Implications for site-specific metal incorporation preferences during calcite crystal growth, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66 (22), 3943-3954.
- Emenike, P. C., Omole, D., Ngene, B. U. ve Tenebe, I., 2016, Potentiality of agricultural adsorbent for the sequestering of metal ions from wastewater, *Global Journal Environment Science Management*, 2 (4), 411-442.
- Epstein, E., 1999, Silicon, *Annual review of plant biology*, 50 (1), 641-664.
- Erkmen, O., 2010, Gıda kaynaklı tehlikeler ve güvenli gıda üretimi, *Çocuk Sağlığı ve Hastalıkları Dergisi*, 53 (3), 220-235.
- Eymen, U. E., 2006, Kalite Fonksiyon Göçerimi, *Kalite Ofisi Yayınları* (11), 2.

- Eyüboğlu, Ő., 2010, Doğu Karadeniz Bölgesinde yaygın olarak bulunan meşe türlerinin (Quercus Ssp.) kimyasal analizi, *Bartın Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- Fitzgerald, D. J., 1998, Safety guidelines for copper in water, *The American journal of clinical nutrition*, 67 (5), 1098S-1102S.
- Fu, F. ve Wang, Q., 2011, Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review, *Journal of Environmental Management*, 92 (3), 407-418.
- Gautam, R. K., Mudhoo, A., Lofrano, G. ve Chattopadhyaya, M. C., 2014, Biomass-derived biosorbents for metal ions sequestration: Adsorbent modification and activation methods and adsorbent regeneration, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2 (1), 239-259.
- Gautam, R. K., Sharma, S. K., Mahiya, S. ve Chattopadhyaya, M. C., 2015, CHAPTER 1 Contamination of Heavy Metals in Aquatic Media: Transport, Toxicity and Technologies for Remediation, In: Heavy metals in water: Presence, removal and safety, Eds: The Royal Society of Chemistry, p. 1-24.
- Gensemer, R. W. ve Playle, R. C., 1999, The Bioavailability and Toxicity of Aluminum in Aquatic Environments, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 29 (4), 315-450.
- Ghazy, S. ve Ragab, A., 2007, Removal of copper from water samples by sorption onto powdered limestone.
- Ghazy, S. E., Samra, S. E., Mahdy, A. M. ve El-Morseý, S. M., 2005, Kinetic Investigation of the Removal of Aluminum from Water Samples by Adsorption Onto Powdered Marble Wastes, *Separation Science and Technology*, 40 (9), 1797-1815.
- Gizir, B. M., 2006, Nitroaromatik Bileşiklerin Islak Peroksit Ve Elektrokimyasal Yöntemle Oksidasyonlarının Karşılaştırılması, *Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana.
- Goh, T. B., Violante, A. ve Huang, P., 1986, Influence of Tannic Acid on Retention of Copper and Zinc by Aluminum Precipitation Products 1, *Soil Science Society of America Journal*, 50 (3), 820-825.
- Gök, O. ve Çimen Mesutoğlu, Ö., 2017, Ağır MetallerİN Giderimi İÇin Düşük Maliyetli Adsorban Olarak Pirina Kullanımı, *Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 32 (2).
- Guo, C., Kong, Q., Gao, J., Ji, Q. ve Xia, Y., 2011, Removal Of methylene blue dye from simulated wastewater by alginic acid fiber as adsorbent: Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 89 (6), 1545-1553.
- Gupta, S. S. ve Bhattacharyya, K. G., 2006, Adsorption of Ni (II) on clays, *Journal of Colloid and Interface Science*, 295 (1), 21-32.



- Gübbük, İ. H., 2006, Tek Moleküllü Tabakaların Fonksiyonelleştirilmesi ve Uygulamaları, Doktora Tezi, *Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya.
- Halim, A. A., Ezani, E., Othman, M. S., Awang, N., Wahab, M. I. ve Ithnin, A., 2012, Adsorption study of aluminium onto *Curcuma longa*, *Nature, Environment and Pollution Technology*, 11 (2), 193-197.
- Hallaji, H., Keshtkar, A. R. ve Moosavian, M. A., 2015, A novel electrospun PVA/ZnO nanofiber adsorbent for U(VI), Cu(II) and Ni(II) removal from aqueous solution, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 46, 109-118.
- He, Z. Y., Nie, H. L., Branford-White, C., Zhu, L. M., Zhou, Y. T. ve Zheng, Y., 2008, Removal of Cu<sup>2+</sup> from aqueous solution by adsorption onto a novel activated nylon-based membrane, *Bioresour Technol*, 99 (17), 7954-7958.
- Heidmann, I. ve Calmano, W., 2008, Removal of Zn(II), Cu(II), Ni(II), Ag(I) and Cr(VI) present in aqueous solutions by aluminium electrocoagulation, *J Hazard Mater*, 152 (3), 934-941.
- Ho, Y.-S., 2003, Removal of copper ions from aqueous solution by tree fern, *Water Research*, 37 (10), 2323-2330.
- Ho, Y. S. ve McKay, G., 1999, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochemistry*, 34 (5), 451-465.
- Ho, Y. S., Ng, J. C. Y. ve McKay, G., 2000, KINETICS OF POLLUTANT SORPTION BY BIOSORBENTS: REVIEW, *Separation and Purification Methods*, 29 (2), 189-232.
- Ho, Y. S., Porter, J. F. ve McKay, G., 2002, Equilibrium Isotherm Studies for the Sorption of Divalent Metal Ions onto Peat: Copper, Nickel and Lead Single Component Systems, *Water, Air, and Soil Pollution*, 141 (1), 1-33.
- Hossain, M., Ngo, H. H., Guo, W. ve Nguyen, T., 2012, Removal of copper from water by adsorption onto banana peel as bioadsorbent, *International Journal of Geomate*, 2 (2), 227-234.
- Huang, R., Yang, B. ve Liu, Q., 2013, Removal of chromium(VI) Ions from aqueous solutions with protonated crosslinked chitosan, *Journal of Applied Polymer Science*, 129 (2), 908-915.
- Iakovleva, E. ve Sillanpää, M., 2013, The use of low-cost adsorbents for wastewater purification in mining industries, *Environmental Science and Pollution Research*, 20 (11), 7878-7899.
- Igwe, J. ve Abia, A., 2007, Adsorption isotherm studies of Cd (II), Pb (II) and Zn (II) ions bioremediation from aqueous solution using unmodified and EDTA-modified maize cob, *Adsorption*, 32 (1).
- İlhan, F., Kurt, U., Apaydın, Ö., Arslankaya, E. ve Gönüllü, M. T., 2007, Elektrokimyasal arıtım ve uygulamaları: Katı atık sızıntı suyu çalması. AB

Sürecinde Türkiye’de Katı Atık Yönetimi ve Çevre Sorunları Sempozyumu. İstanbul: 1-9.

- Jafaripour, A., Rowson, N. A. ve Ghataora, G. S., 2015, Utilisation of residue gas sludge (BOS sludge) for removal of heavy metals from acid mine drainage (AMD), *International Journal of Mineral Processing*, 144, 90-96.
- Kaleli, B., 2006, Atıksuların ileri arıtımında membran proseslerinin kullanımının araştırılması, *Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul*.
- Karaboyacı, M., 2010, Modifiye edilmiş lignoselülozikler ile ağır metal adsorpsiyonu, *SDÜ Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- Karamać, M., 2009, Chelation of Cu(II), Zn(II), and Fe(II) by Tannin Constituents of Selected Edible Nuts, *International Journal of Molecular Sciences*, 10 (12), 5485-5497.
- Karaoğul, E., Altuntaş, E. ve Alma, M. H., 2017, Tanenlerin Quercus Türlerinde Sınıflandırılması ve Kantitatif Analizi, *Harran Üniversitesi Mühendislik Dergisi*, 2 (3), 17-24.
- Karthikeyan, G., Anbalagan, K. ve Andal, N. M., 2004, Adsorption dynamics and equilibrium studies of Zn (II) onto chitosan, *Journal of Chemical Sciences*, 116 (2), 119-127.
- Qasim, I., Mumtaz, M., Nadeem, K. ve Abbas, S. Q., 2016, Zinc Nanoparticles at Intercrystallite Sites of Cu<sub>0.5</sub>Tl<sub>0.5</sub>Ba<sub>2</sub>Ca<sub>3</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>12</sub>- $\delta$  Superconductor, *Journal of Nanomaterials*, 2016, 42.
- Kaya, A. ve Oren, A. H., 2005, Adsorption of zinc from aqueous solutions to bentonite, *J Hazard Mater*, 125 (1-3), 183-189.
- Kehinde, O. O., Oluwatoyin, T. A. ve Aderonke, O. O., 2009, Comparative analysis of the efficiencies of two low cost adsorbents in the removal of Cr (VI) and Ni (II) from aqueous solution, *African Journal of Environmental Science and Technology*, 3 (11).
- Khan, M. A., Rao, R. A. K. ve Ajmal, M., 2008, Heavy metal pollution and its control through nonconventional adsorbents (1998-2007): a review, *J. Int. Environ. Appl. Sci*, 3 (2), 101-141.
- Kikuchi, T. ve Tanaka, S., 2012, Biological Removal and Recovery of Toxic Heavy Metals in Water Environment, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 42 (10), 1007-1057.
- Kilic, U., Boga, M. ve Guven, I., 2010, Chemical Composition and Nutritive Value of Oak(Quercus robur)Nut and Leaves, *Journal of Applied Animal Research*, 38 (1), 101-104.

- Köysüren (UÇAN), H. N., 2013, Sucul Ortamdan Ağır Metal İyonlarının Modifiye Edilmiş Doğal Materyaller Kullanılarak Giderimi, *Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Konya*.
- Krstić, V., Urošević, T. ve Pešovski, B., 2018, A review on adsorbents for treatment of water and wastewaters containing copper ions, *Chemical Engineering Science*, 192, 273-287.
- Kumari, A. R. ve Sobha, K., 2015, Cost effective and eco-friendly method for copper removal by adsorption with Emu feather (*Dromaius novaehollandiae*) and Chitosan (*Agaricus bisporus*) Composite, *Int. J. Chem. Tech. Res.*, 8 (4), 1769-1782.
- Kuppusamy, S., Thavamani, P., Megharaj, M., Venkateswarlu, K., Lee, Y. B. ve Naidu, R., 2016, Oak (*Quercus robur*) Acorn Peel as a Low-Cost Adsorbent for Hexavalent Chromium Removal from Aquatic Ecosystems and Industrial Effluents, *Water, Air, & Soil Pollution*, 227 (2), 62.
- Kuppusamy, S., Venkateswarlu, K., Thavamani, P., Lee, Y. B., Naidu, R. ve Megharaj, M., 2017, *Quercus robur* acorn peel as a novel coagulating adsorbent for cationic dye removal from aquatic ecosystems, *Ecological Engineering*, 101, 3-8.
- Kurnaz, A., Turhan, Ş., Gezelge, M., Hançerlioğulları, A. ve Çetiner, M. A., 2016, Elemental Composition of Soils Mixed with the Grape Molasses, *Turkish Journal of Agriculture-Food Science and Technology*, 4 (9), 748-751.
- Kyzas, G. Z., Travlou, N. A., Kalogirou, O. ve Deliyanni, E. A., 2013, Magnetic Graphene Oxide: Effect of Preparation Route on Reactive Black 5 Adsorption, *Materials (Basel, Switzerland)*, 6 (4), 1360-1376.
- Kyzas, G. Z. ve Kostoglou, M., 2014, Green Adsorbents for Wastewaters: A Critical Review, *Materials (Basel, Switzerland)*, 7 (1), 333-364.
- Landner, L. ve Lindeström, L., 1999, Copper in society and in the environment, *Environmental Research Group (MFG)*, 2.
- Lata, S., Singh, P. ve Samadder, S., 2015, Regeneration of adsorbents and recovery of heavy metals: a review, *International Journal of Environmental Science and Technology*, 12 (4), 1461-1478.
- Lee, Y. ve Park, T. G., 2011, Facile fabrication of branched gold nanoparticles by reductive hydroxyphenol derivatives, *Langmuir*, 27 (6), 2965-2971.
- Lim, H. K., Tenga, T. T., Ibrahim, M. H., Ahmad, A. ve Chee, H. T., 2012, Adsorption and Removal of Zinc (II) from Aqueous Solution Using Powdered Fish Bones, *APCBEE Procedia*, 1, 96-102.
- Lindawati, L., Mursal, M. ve Afdhal, A., 2019, Determination of Mineral Contents in Meukek Marble Using XRD and SEM-EDS Analysis, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 012023.

- Lodeiro, P., Gudina, A., Herrero, L., Herrero, R. ve Sastre de Vicente, M. E., 2010, Aluminium removal from wastewater by refused beach cast seaweed. Equilibrium and dynamic studies, *J Hazard Mater*, 178 (1-3), 861-866.
- Malamis, S., Katsou, E., Kosanovic, T. ve Haralambous, K. J., 2012, Combined Adsorption and Ultrafiltration Processes Employed for the Removal of Pollutants from Metal Plating Wastewater, *Separation Science and Technology (Philadelphia)*, 47 (7), 983-996.
- Michalak, I., Chojnacka, K. ve Witek-Krowiak, A., 2013, State of the Art for the Biosorption Process—a Review, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 170 (6), 1389-1416.
- Mohan, S. ve Gandhimathi, R., 2009, Removal of heavy metal ions from municipal solid waste leachate using coal fly ash as an adsorbent, *Journal of Hazardous Materials*, 169 (1), 351-359.
- MTA, 2016, Türkiye ve Dünyada Bakır, <https://www.mta.gov.tr/v3.0/sayfalar/bilgi-merkezi/maden-serisi/Bakir.pdf> [5 Ocak 2019].
- Murathan, A. ve Koçyiğit, H., 2013, Sulu Çözeltilerden Kadmiyum İyonlarının Dolgulu Yataklarda At Kestanesi ve Meşe Palamudu Kullanılarak Giderilmesi, *Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 28 (2).
- Musin, E., 2013, Adsorption Modelling, Bachelor's thesis, *Mikkeli University of Applied Sciences*, Mikkeli.
- Nechifor, G., Pascu, D.-E., Pascu, M., Traistaru, G. A. ve Albu, P. C., 2015, Comparative study of Temkin and Flory-huggins isotherms for adsorption of phosphate anion on membranes, *Sci Bull B [Internet]*, 77 (2), 63-72.
- Nishikawa, E., Neto, A. F. A. ve Vieira, M. G. A., 2012, Equilibrium and Thermodynamic Studies of Zinc Adsorption on Expanded Vermiculite, *Adsorption Science & Technology*, 30 (8-9), 759-772.
- Niu, Q., 2018, Overview of the Relationship Between Aluminum Exposure and Health of Human Being. *Advances in Experimental Medicine and Biology*. 1091: 1-31.
- Oğuz, T., 2015, İçme Suyu Arıtımında Yaygın Olarak Karşılaşılan Su Kalite Problemleri ve Arıtımı İçin Çözüm Önerileri, *Uzmanlık Tezi, TC Orman ve Su İşleri Bakanlığı, Ankara* (s 93).
- Orbak, İ., 2009, Aktif Karbon İle Çevre Kirlenici Bazı Unsurların Giderilmesi, *Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi İstanbul*.
- Othman, M. N., Abdullah, M. P. ve Aziz, Y. F. A., 2010, Removal of aluminium from drinking water, *Sains Malaysiana*, 39 (1), 51-55.
- Ozsoy, H. D., Kumbur, H., Saha, B. ve Van Leeuwen, J. H., 2008, Use of *Rhizopus oligosporus* produced from food processing wastewater as a biosorbent for Cu(II) ions removal from the aqueous solutions, *Bioresour Technol*, 99 (11), 4943-4948.

- Öden, M. K., 2015, Renkli atıksulardan endüstriyel atık malzeme (liç atığı) kullanılarak adsorpsiyon sisteminde boya giderimi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- Özdemir, C., Argun, M. E., Dursun, Ş., Karataş, M., Doğan, S. ve Albayrak, M., 2004, Deri endüstrisi atık sularının Başyayla (Karaman) yöresi pekmez toprağı kullanılarak arıtılabilirliklerinin incelenmesi, *DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen Ve Mühendislik Dergisi*, 6 (3), 57-64.
- Öztürk, İ., Timur, H. ve Koşkan, U., 2005, Atıksu Arıtımının Esasları: Evsel, Endüstriyel Atıksu Arıtımı ve Arıtma Çamurlarının Kontrolü Principals of Wastewater Treatment: Municipal, p.
- Çevre ve Orman Bakanlığı, 2007. Ters osmoz sistemleri ile tuzlu/atık suların arıtımı. Ankara p. 34.
- Park, D., Yun, Y.-S. ve Park, J. M., 2010, The past, present, and future trends of biosorption, *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 15 (1), 86-102.
- Patel, H., 2019, Fixed-bed column adsorption study: a comprehensive review, *Applied Water Science*, 9 (3), 45.
- Peric, J., Trgo, M. ve Vukojevic Medvidovic, N., 2004, Removal of zinc, copper and lead by natural zeolite-a comparison of adsorption isotherms, *Water Res*, 38 (7), 1893-1899.
- Qdais, H. A. ve Moussa, H., 2004, Removal of heavy metals from wastewater by membrane processes: a comparative study, *Desalination*, 164 (2), 105-110.
- Qiu, H., Lv, L., Pan, B.-c., Zhang, Q.-j., Zhang, W.-m. ve Zhang, Q.-x., 2009, Critical review in adsorption kinetic models, *Journal of Zhejiang University-SCIENCE A*, 10 (5), 716-724.
- Rajamohan, N., Rajasimman, M., Rajeshkannan, R. ve Saravanan, V., 2014, Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the removal of Aluminum by modified Eucalyptus camaldulensis barks, *Alexandria Engineering Journal*, 53 (2), 409-415.
- Rauch, J. N. ve Pacyna, J. M., 2009, Earth's global Ag, Al, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, and Zn cycles, *Global Biogeochemical Cycles*, 23 (2).
- Repo, E., 2011, EDTA-and DTPA-functionalized silica gel and chitosan adsorbents for the removal of heavy metals from aqueous solutions, PhD Thesis, *Lappeenranta University of Technology*, Lappeenranta.
- Rodil, E. D., R.; Vera, J. H. , 2004, Removal of aluminum from aqueous solutions using sodium di-(n-octyl) phosphinate, *Chemical Engineering Journal*, 97, 225-232.
- Rojas-Cervantes, M. L. ve Castillejos, E., 2019, Perovskites as catalysts in advanced oxidation processes for wastewater treatment, *Catalysts*, 9 (3).

- Rosa, L. M. T., Botero, W. G., Santos, J. C. C., Cacuro, T. A., Waldman, W. R., do Carmo, J. B. ve de Oliveira, L. C., 2018, Natural organic matter residue as a low cost adsorbent for aluminum, *Journal of Environmental Management*, 215, 91-99.
- Salt, Y. ve Dinçer, S., 2006, An option for special separation operations: Membrane processes, *Sigma* (4), 1-23.
- Sarıkaya, Y., 2003, Fizikokimya, Genişletilmiş 4. Baskı, *Gazi Kitabevi*.
- Schock, M. R., Lytle, D. A. ve Clement, J. A., 1995, Effect of pH, DIC, orthophosphate and sulfate on drinking water cuprosolvency, *National Risk Management Research Lab., Cincinnati, OH (United States)*.
- Sen Gupta, S. ve Bhattacharyya, K. G., 2011, Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review, *Adv Colloid Interface Sci*, 162 (1-2), 39-58.
- Septhum, C., Rattanaphani, S., Bremner, J. B. ve Rattanaphani, V., 2007, An adsorption study of Al(III) ions onto chitosan, *J Hazard Mater*, 148 (1-2), 185-191.
- Serencam, H. ve Uçurum, M., 2019, Yeşil Bayburt Taşının Adsorban Olarak Kullanılabilirliğinin İstatistiksel Deney Tasarımı İle İncelenmesi, *Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 8 (1), 352-361.
- Sezgin, N., 2012, Endüstriyel arıtma çamurlarından ağır metal gideriminin incelenmesi, Doktora Tezi, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- Sharma, P. K., Ayub, S. ve Tripathi, C. N., 2016, Isotherms describing physical adsorption of Cr (VI) from aqueous solution using various agricultural wastes as adsorbents, *Cogent Engineering*, 3 (1), 1186857.
- Shin, W.-S., Kang, K. ve Kim, Y.-K., 2014, Adsorption characteristics of multi-metal ions by red mud, zeolite, limestone, and oyster shell, *Environmental Engineering Research*, 19 (1), 15-22.
- Simionato, J. I., Paulino, A. T., Garcia, J. C. ve Nozaki, J., 2006, Adsorption of aluminium from wastewater by chitin and chitosan produced from silkworm chrysalides, *Polymer International*, 55 (11), 1243-1248.
- Singh, T. S., Parikh, B. ve Pant, K., 2006, Investigation on the sorption of aluminium in drinking water by low-cost adsorbents, *Water SA*, 32 (1), 49-54.
- Somasani, S. L., 2012, Removal of Heavy Metals from Drinking Water by Adsorption onto Limestone with a Focus on Copper and Aluminum Applications.
- Srinivasan, P. T., Viraraghavan, T. ve Subramanian, K. S., 1999, Aluminium in drinking water: An overview, *Water SA*, 25 (1), 47-55.
- Stefanovic', S. C., Logar, N. Z., Margeta, K., Tus'ar, N. N., Arc'on, I., Maver, K., Kovac', J. ve Kauc'ic', V., 2007, Structural investigation of Zn<sup>2+</sup> sorption on clinoptilolite tuff from the Vranjska Banja deposit in Serbia, *Microporous and Mesoporous Materials*, 105, 251-259.

- Suresh Kumar, P., Korving, L., Keesman, K. J., van Loosdrecht, M. C. M. ve Witkamp, G.-J., 2019, Effect of pore size distribution and particle size of porous metal oxides on phosphate adsorption capacity and kinetics, *Chemical Engineering Journal*, 358, 160-169.
- Şengil, İ. A., Özacar, M. ve Türkmenler, H., 2009, Kinetic and isotherm studies of Cu(II) biosorption onto valonia tannin resin, *Journal of Hazardous Materials*, 162 (2), 1046-1052.
- Tapur, T., 2008, Kâzımkarabekir İlçesinde (Karaman) Tarım Ve Hayvancılık, *Selçuk Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi* (20), 603-620.
- Taş, B. ve Çetin, M., 2012, Biyolojik orijinli tek doğal mineral: diyatomit, *Tübbav Bilim Dergisi*, 5 (2), 28-46.
- Tempkin, M. ve Pyzhev, V., 1940, Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst, *Acta Phys. Chim. USSR*, 12 (1), 327.
- Timur, S., Kantarli, I. C., Onenc, S. ve Yanik, J., 2010, Characterization and application of activated carbon produced from oak cups pulp, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 89 (1), 129-136.
- Topal, M., Arslan Topal, E. I. ve Aslan, S., 2011, Limon kabuğu kullanarak sulu çözeltilerden Cu(II) giderimi, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 27 (3), 265-270.
- Toprak, G., 2007, Characteristics of limes produced from marbles and limestones, *Izmir Institute of Technology*.
- Turan, N. A., Altaş, L. ve Büyükgüngör, H., 2003, Siyanür Gideriminde İleri Arıtım Yöntemleri. V.Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi. Ankara: 492-497.
- Türkman, A., 2007, Endüstri Atıksularının Arıtılmasında İleri Arıtma Teknikleri, Dokuz Eylül Üniversitesi, <http://www.irimsever.com/MakMuh/MMO/ArıtmaKongre/10095.pdf>, 13.
- Uddin, G. ve Rauf, A., 2012, Phytochemical screening, antimicrobial and antioxidant activities of aerial parts of *Quercus robur*, *L. Middle-East J. Med. Plant Res*, 1 (1), 01-04.
- Uddin, M. K., 2017, A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade, *Chemical Engineering Journal*, 308, 438-462.
- Uğur, A. L., 2008, Tanen İçeren Doğal Materyaller Kullanarak Bazı Ağır Metal Kirliliklerinin Giderilmesi *Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul*.
- UNEP/UNU-EHS, 2016, How to develop guidelines for healthy freshwater. A policy oriented approach. International Water Quality Guidelines For Ecosystems (IWQGES) Draft For Regional Consultations, 31.
- USEPA, 1998, 40 CFR 141-National Primary Drinking Water Regulations. Code of Federal Regulations AE 2.106/3:40/.

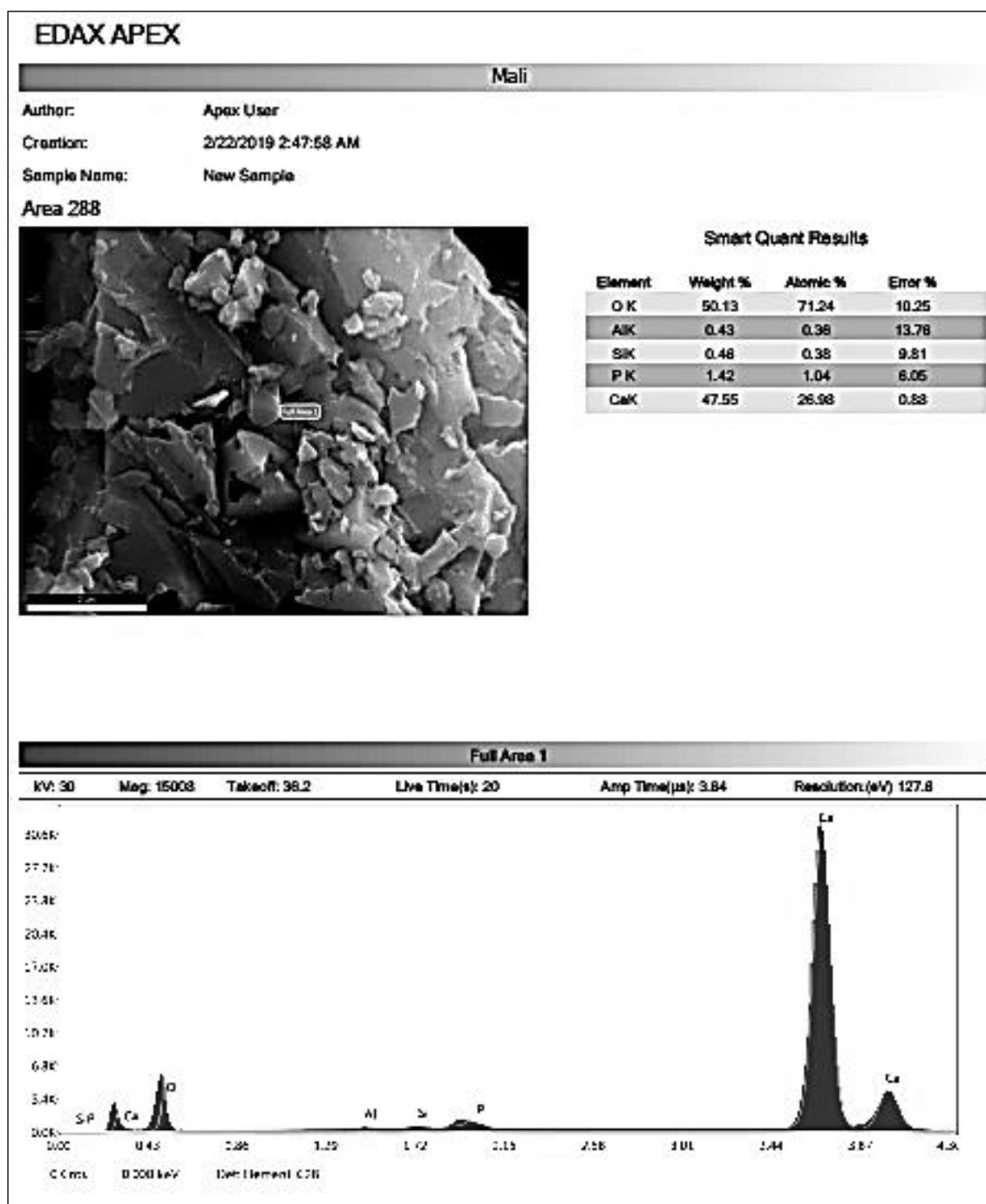
- USEPA, 2009, National Recommended Water Quality Criteria Recommended Aquatic Life Criteria table. <https://www.epa.gov/wqc/national-recommended-water-quality-criteria-aquatic-life-criteria-table> [15 Ocak 2009].
- USEPA, 2017, Secondary Drinking Water Standards: Guidance for Nuisance Chemicals.
- Verma, R. ve Dwivedi, P., 2013, Heavy metal water pollution-A case study, *Recent research in science and technology*, 5 (5).
- Vinha, A. F., Barreira, J. C. M., Costa, A. S. G. ve Oliveira, M. B. P. P., 2016, A New Age for Quercus spp. Fruits: Review on Nutritional and Phytochemical Composition and Related Biological Activities of Acorns, *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 15 (6), 947-981.
- Vreysen, S., Maes, A. ve Wullaert, H., 2008, Removal of organotin compounds, Cu and Zn from shipyard wastewaters by adsorption – flocculation: A technical and economical analysis, *Marine Pollution Bulletin*, 56 (1), 106-115.
- Wan Ngah, W. S., Teong, L. C., Toh, R. H. ve Hanafiah, M. A. K. M., 2012, Utilization of chitosan–zeolite composite in the removal of Cu(II) from aqueous solution: Adsorption, desorption and fixed bed column studies, *Chemical Engineering Journal*, 209, 46-53.
- Wang, X.-s. ve Qin, Y., 2005, Equilibrium sorption isotherms for of Cu<sup>2+</sup> on rice bran, *Process Biochemistry*, 40 (2), 677-680.
- Wasewar, K. L., Atif, M., Prasad, B. ve Mishra, I. M., 2009, Batch adsorption of zinc on tea factory waste, *Desalination*, 244, 66-71.
- Weiner, E. R., 2008, Applications of Environmental Aquatic Chemistry: A Practical Guide, CRC Press, p.
- WHO, 2004, Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. *Copper in drinking-water*.
- WHO, 2010, Aluminium in drinking-water: Background document for development of WHO guidelines for drinking-water quality, *World Health Organization*.
- WHO, 2011, Guidelines for Drinking Water Quality, World Health Organization: 564.
- Worch, E., 2012, Adsorption technology in water treatment: fundamentals, processes, and modeling, Walter de Gruyter, p.
- Wu, C.-H., 2007, Adsorption of reactive dye onto carbon nanotubes: Equilibrium, kinetics and thermodynamics, *Journal of Hazardous Materials*, 144 (1), 93-100.
- Yahaya, L. ve Akinlabi, A., 2016, Equilibrium sorption of Lead (II) in aqueous solution onto EDTA-modified Cocoa (Theobroma cacao) Pod husk residue, *Iranica Journal of Energy & Environment*, 7 (1), 58-63.
- Yalçın, G., 2016, Haber Bülteni, Pekmez Toprakları 28-29.



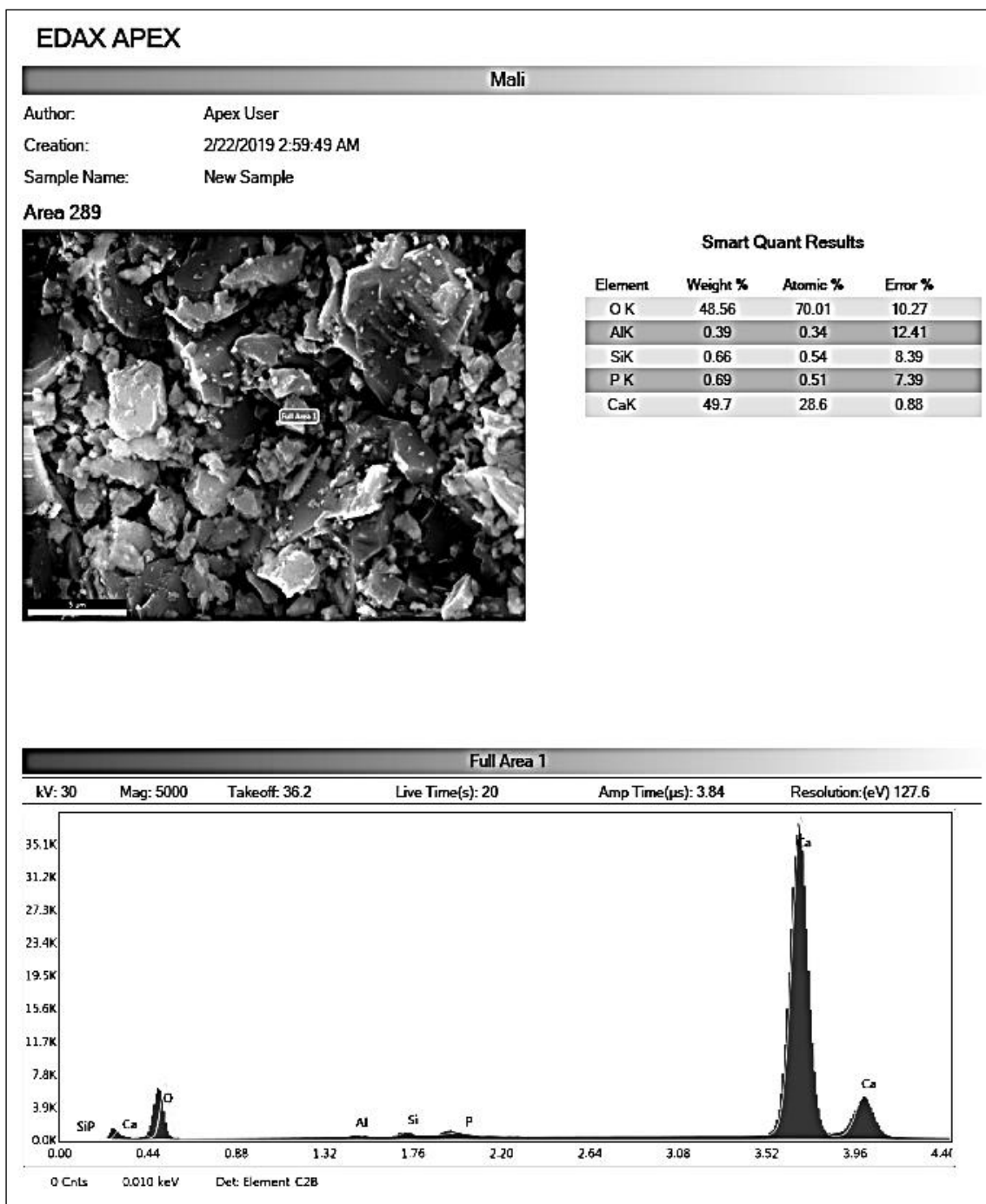
- Yavuz, C. I., Vaizoğlu, S. A. ve Güler, Ç., 2013, Aluminium in Drinking Water, *TAF Preventive Medicine Bulletin*, 12 (5), 589-596.
- Yigezu, B. S., Mahapatra, M. M. ve Jha, P. K., 2013, Influence of reinforcement type on microstructure, hardness, and tensile properties of an aluminum alloy metal matrix composite, *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, 1 (04), 124.
- Zdravkov, B. D., Čermák, J. J., Šefara, M. ve Janků, J., 2007, Pore classification in the characterization of porous materials: A perspective, *Central European Journal of Chemistry*, 5 (2), 385-395.
- Zeybek, Z., 2006, Akgöl'deki (Karaman-Konya) bazı su kalitesi parametrelerinin araştırılması, *Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- Zhou, H. ve Smith, D. W., 2002, Advanced technologies in water and wastewater treatment, *Journal of Environmental Engineering and Science*, 1 (4), 247-264.
- Zwain, H. M., Vakili, M. ve Dahlan, I., 2014, Waste Material Adsorbents for Zinc Removal from Wastewater: A Comprehensive Review, *International Journal of Chemical Engineering*, 2014 (...), 13.

## EKLER

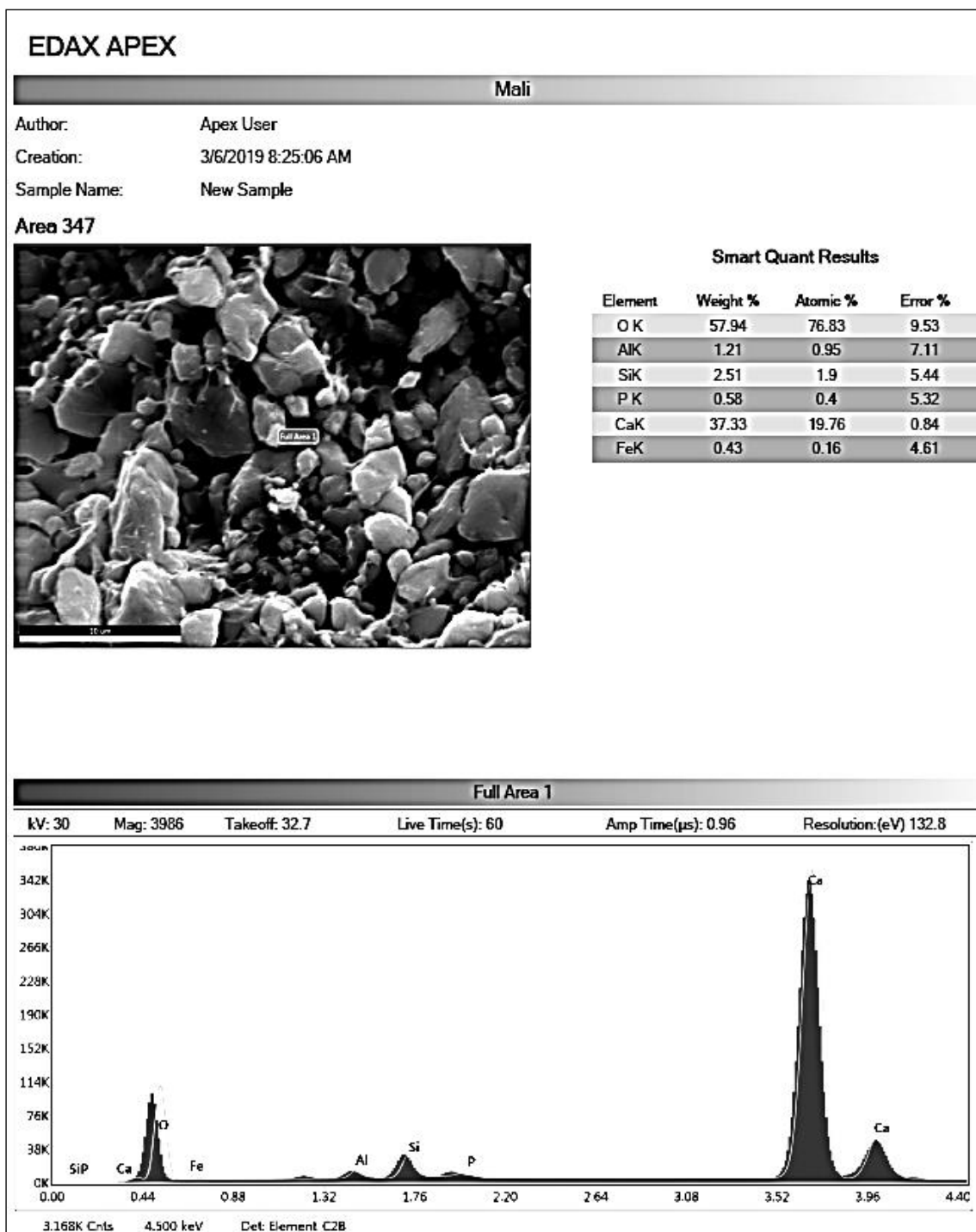
## EK-1: T Adsorbantı Area 288



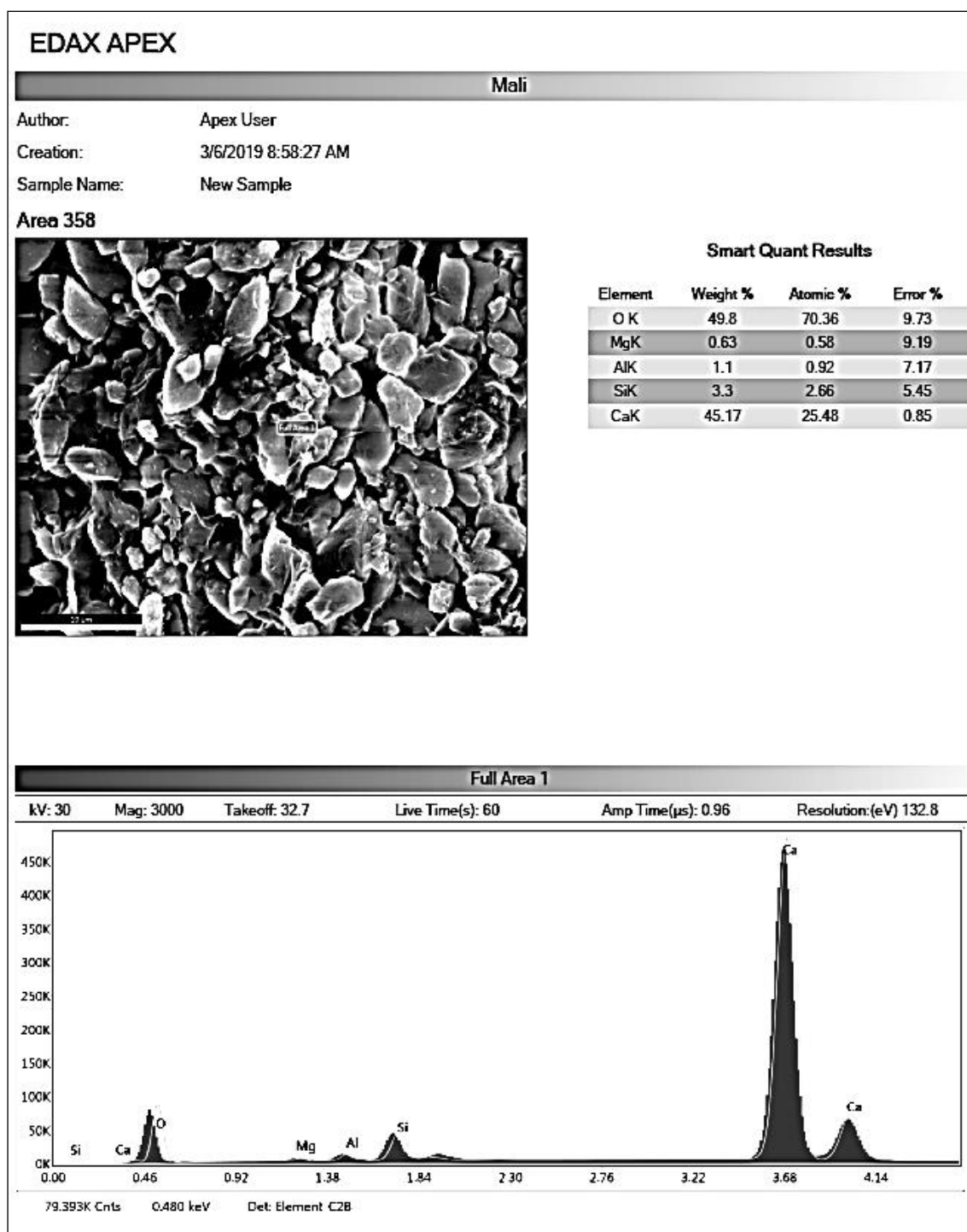
**EK-2: T Adsorbantı Area 289**



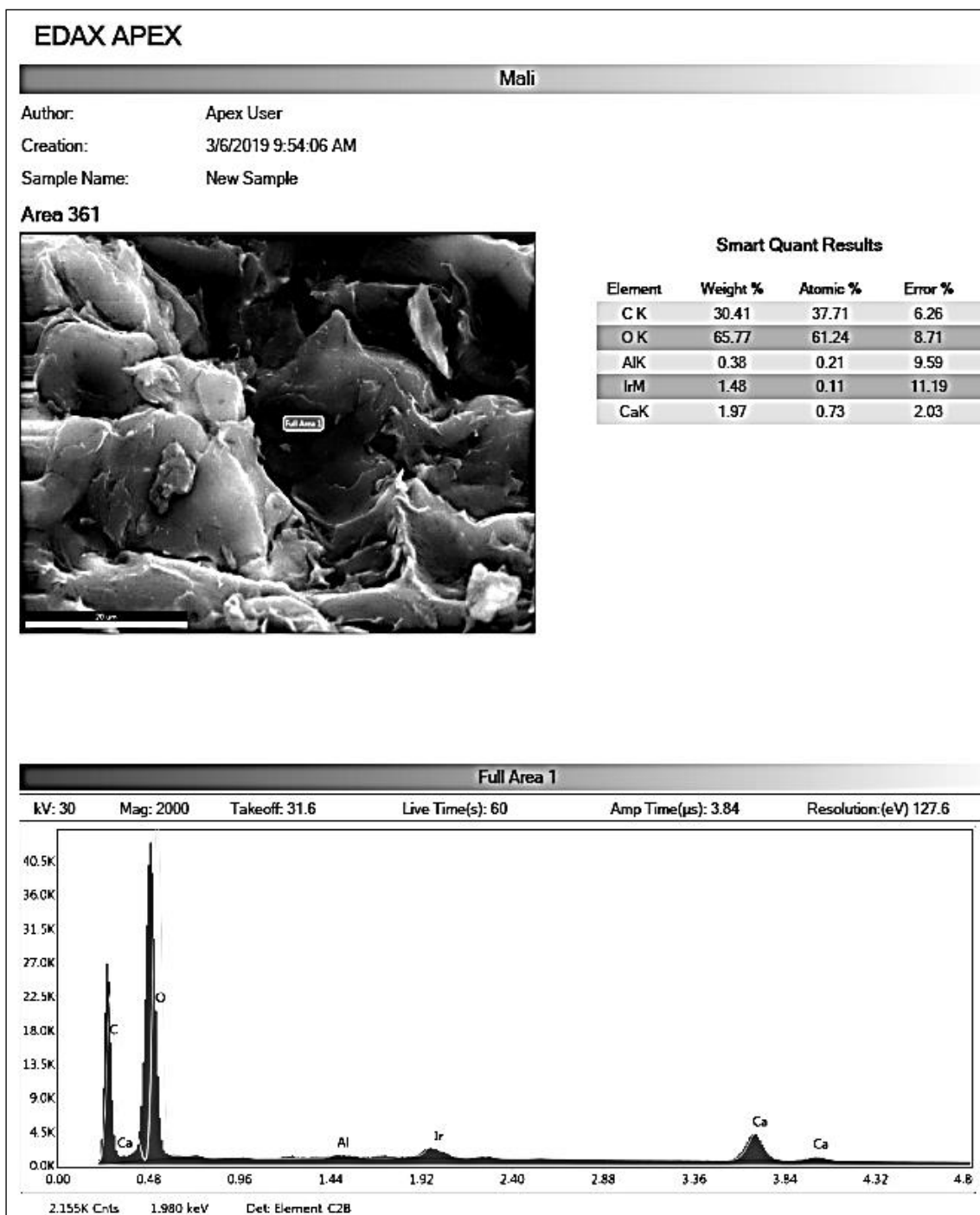
**EK-3: PT Adsorbantı Area 347**



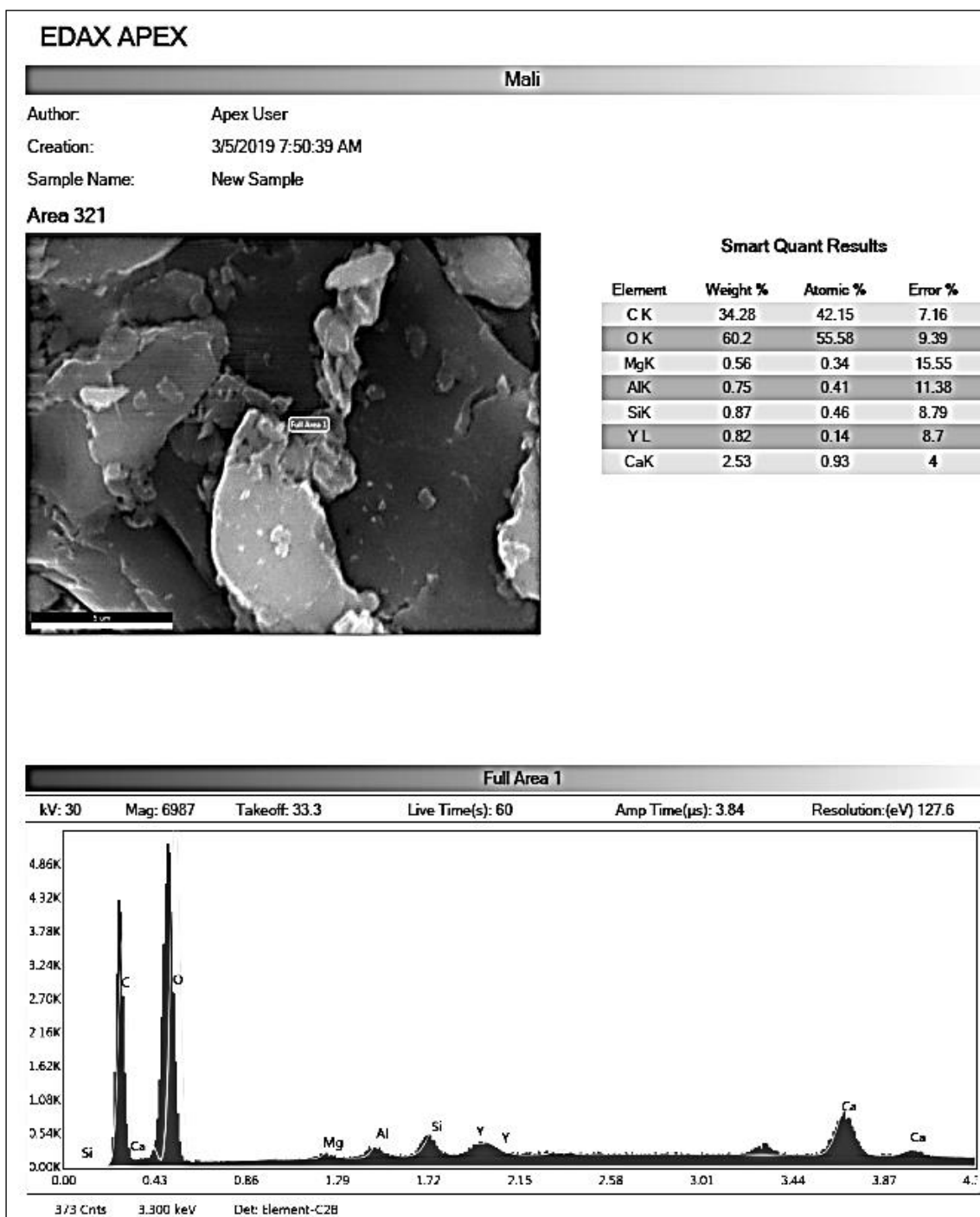
## EK-4: PT Adsorbantı Area 358



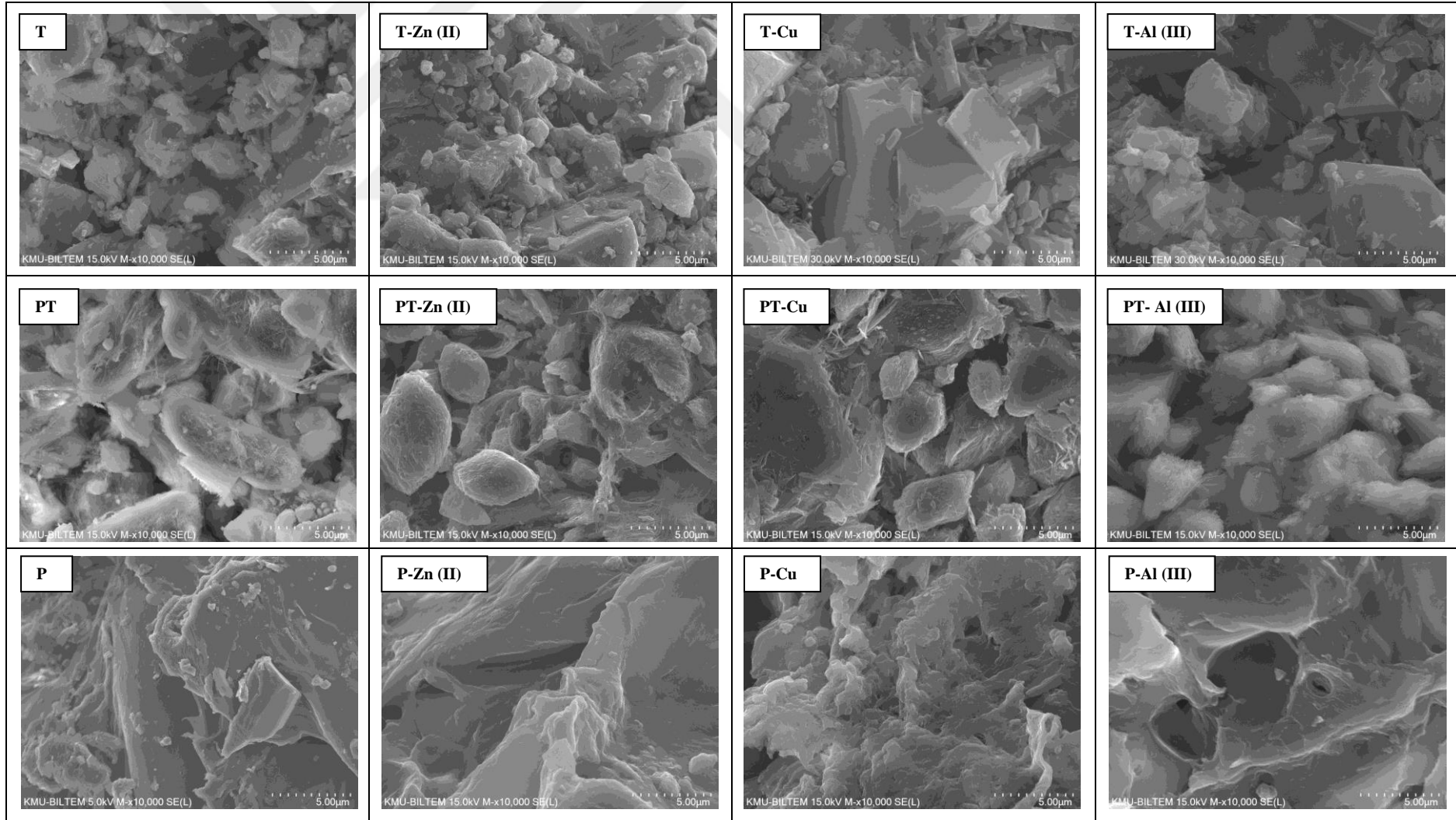
## EK-5: P Adsorbantı Area 361



## EK-6: P Adsorbant Area 321



**EK-7:** Adsorbanların ham hali ve kirletici metallere adsorpsiyonu sonrasında 5µ boyutlu SEM görüntüleri





## ÖZGEÇMİŞ

### KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Zafer ZEYBEK  
 Uyruğu : T.C.  
 Doğum Yeri ve Tarihi: Karaman-1974  
 Telefon : 505-436 2331  
 Faks : .....  
 e-mail : zaferzeybek70@hotmail.com

### EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise :	Atatürk Sağlık Meslek Lisesi / KONYA	1993
Üniversite :	Anadolu Üniv.Müh. Mim.Fak. Kimya Müh. Böl./ ESKİŞEHİR	1997
Yüksek Lisans :	Selçuk Üniv. Fen Bilimleri Ens. Çevre Müh. A.B.D./ KONYA	2006
Doktora :	Konya Teknik Üniv. Lisansüstü Eğt. Ens. Çevre Müh. A.B.D./ KONYA	2019

### İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2018-Devam	Aydın Halk Sağlığı Laboratuvarı	Kimya Mühendisi
2017-2018	Karaman Halk Sağlığı/Sağlık Müdürlüğü	Proje Birim Koordinatörü
2012-2018	Karaman Halk Sağlığı Laboratuvarı	Halk Sağ.Lab.Sorumlusu
2004-2011	Karaman Halk Sağlığı Laboratuvarı Müdürlüğü	Müdür
2001-2004	Karaman Halk Sağlığı Laboratuvarı Müdürlüğü	Kimya Mühendisi
2000-2001	Karaman 7 Nolu Sağlık Ocağı	Sağlık Memuru
1999-2000	Eskişehir 13 Nolu Sağlık Ocağı SSB	Sağlık Memuru
1998-1999	Kars 13. Mknz.Tug. Topçu Taburu	Yedek Subay
1995-1998	Eskişehir 13 Nolu Sağlık Ocağı SSB	Sağlık Memuru
1993-1995	Eskişehir 2 Nolu Sağlık Ocağı SSB	Sağlık Memuru

### UZMANLIK ALANI

Su kirliliği ve çevre kimyası  
 Enstrumental analizler (HPLC, IC)

### YABANCI DİLLER

İngilizce

### BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

Doğal arıtım teknolojileri ve biyoteknoloji ilgi duyduğum alanlar, sağlık-çevre ilişkisi ve sağlık yönetimi

## YAYINLAR

Zeybek, Z., Dursun, S. (2019). Investigation of Cu metal adsorption using acorn caps obtained by *Quercus robur* L., Int. J. Environmental Pollution & Environmental Modelling, Vol. 2(4):xx-xx (in press)

Zeybek,Z., Karagöz,S. (2010). Karaman İli Kırsal Bölgelerdeki İçme Suyu Kalitesinin Değerlendirilmesi. USAYS Uluslararası Sürdürülebilir Su ve Atık Su Yönetimi Sempozyumu, 26-28 Ekim 2010, KONYA, Bildiriler Kitabı, Cilt 1, 399-408.

Zeybek,Z.,Gür,K. (2009). Evaluation of Water Quality of Akgöl Lake Wetland Karaman-Konya/TURKEY. Alblakes 09, International Conference on Lakes and Nutrient Loads, Pogradec-Tirana/ALBANIA, 24-25 April. Proceedings, 142-151. (Yüksek Lisans tezinden yapılmıştır)

Zeybek,Z.,Gür,K. (2008). Akgöl Sulak Alanında (Karaman-Konya), Su Kalitesini Belirleyen Kimyasal Parametreler. BIES Blacksea International Enviromental Symposium, August 25-29,2008, Giresun-Turkey, Proceeding Book, Vol III, 397-406. (Yüksek Lisans tezinden yapılmıştır)

Zeybek, Z. (2006). Akgöl'deki (Karaman-Konya) Bazı Su Kalitesi Parametrelerinin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, KONYA