

Cu^{2+} ve Zn^{2+} Adsorpsiyonu için Kitosan ile İmmobilize Edilmiş Alünitin Kullanımı ve
Önderiştirme Potansiyelinin Araştırılması

Dilek Tunç

DOKTORA TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Ağustos 2020

Use of Chitosan Immobilized Alunite for the Adsorption of Cu²⁺ and Zn²⁺ and
Investigation of Preconcentration Potential

Dilek Tunç

DOCTORAL THESIS

Department of Chemistry

August 2020

Cu^{2+} ve Zn^{2+} Adsorpsiyonu için Kitosan ile İmmobilize Edilmiş Alüminin Kullanımı ve
Önderiştirme Potansiyelinin Araştırılması

Dilek Tunç

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Anabilim Dalı
Analitik Bilim Dalında
DOKTORA TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman: Prof. Dr. Sibel Akar

Ağustos 2020

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kılavuzuna göre, Prof. Dr. Sibel Akar danışmanlığında hazırlamış olduğum “Cu²⁺ ve Zn²⁺ Adsorpsiyonu için Kitosan ile İmmobilize Edilmiş Alüminin Kullanımı ve Önderiştirme Potansiyelinin Araştırılması” başlıklı Doktora tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ve kurallarına uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları etik ilke kurallara göre sunduğumu beyan ederim.
27/08/2020

Dilek Tunç
İmza

ÖZET

Bu çalışmada, Cu^{2+} ve Zn^{2+} adsorpsiyon ve önderiştirme potansiyellerinin incelenmesi için alünit minerali kitosan ile immobilize edilmiştir. Birinci aşamada, Cu^{2+} ve Zn^{2+} adsorpsiyonu için kesikli sistemde pH, adsorban miktarı, karıştırma hızı, ortam sıcaklığı, karıştırma süresi ve başlangıç Cu^{2+} ve Zn^{2+} derişimi optimize edilmiştir. Ayrıca, sürekli sistemde adsorban miktarı ve akış hızı parametreleri incelenmiştir. Zamana bağlı veriler yalancı-ikinci-dereceden kinetik modeli ile uyum göstermiştir. Denge adsorpsiyon verileri farklı izoterm modelleri ile değerlendirilmiş ve deney sonuçları en iyi Langmuir izoterm modeli ile uyum sağlamıştır. Cu^{2+} ve Zn^{2+} için tek tabakalı maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 58,14 mg/g ve 30,20 mg/g olarak hesaplanmıştır. Sürekli sistemde desorpsiyon-tekrar kullanılabilirlik çalışmaları için farklı derişimlerde geri alma çözeltileri kullanılmıştır. Gerçek atıksu ortamında immobilize adsorban ile Cu^{2+} ve Zn^{2+} adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir.

Çalışmanın ikinci aşamasında, Immobilize adsorban ile Cu^{2+} önderiştirmesine etki eden geri alma ve örnek çözeltilisinin türü, derişimi ve hacmi araştırılmıştır. Cu^{2+} önderiştirmesine etki eden yabancı iyon etkisi de incelenmiştir. % 95 güven seviyesinde geri alma verimi $99,97 \pm 0,02$, % BSS 0,07 olarak elde edilmiştir. Önderiştirme metodu için LOD 16,81 ng/g ve LOQ 56,00 ng/g olarak bulunmuştur. Metodun doğruluğu ve geçerliliği sertifikalı standart referans maddeler ve gerçek sular kullanılarak test edilmiştir. Immobilize adsorban zeta potansiyeli ölçümleri, IR ve SEM/EDS analizleriyle karakterize edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Alünit, kitosan, immobilize adsorban, adsorpsiyon, önderiştirme.

SUMMARY

In this study, calcinated alunite was immobilized with chitosan to examine its adsorption and preconcentration potential for Cu^{2+} and Zn^{2+} ions. Firstly, pH, adsorbent amount, stirring speed, temperature, contact time and initial Cu^{2+} and Zn^{2+} concentration were optimized in a batch mode. On the other hand, the effects of adsorbent amount and flow rate on Cu^{2+} and Zn^{2+} adsorption by chitosan immobilized alunite were also determined in a continuous system. Time-dependent data fitted the pseudo-second-order kinetic model. Equilibrium adsorption data were evaluated by some well-known isotherm models and Langmuir model indicated the best fitting by the experimental results. The maximum monolayer adsorption capacity values for Cu^{2+} and Zn^{2+} ions were calculated as 58.14 mg/g and 30.20 mg/g, respectively. Desorption and reusability studies were carried out using different reagents at various concentrations. Immobilized alunite was also tested for its Cu^{2+} and Zn^{2+} adsorption potential in real wastewater conditions.

In the second stage of this study, the preconcentration of Cu^{2+} ions by immobilized alunite was investigated in order to optimize the type, concentration and volume of eluent and sample volume. The effect of foreign ions on the preconcentration and performance of Cu^{2+} was also examined. Recovery yield was obtained as 99.97 ± 0.02 % and RSD was 0.07 % at predetermined optimum conditions and 95 % confidence level. LOD and LOQ of suggested preconcentration method were 16.81 and 56.00. Accuracy and applicability of the method were tested using certified Standard material and real water samples. Immobilized alunite was characterized by zeta potential measurement, IR and SEM/EDX analysis.

Key Words: Alunite, chitosan, immobilized adsorbent, adsorption, preconcentration

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım süresince tez danışmanlığımı üstlenerek, bu konu üzerinde bana çalışma fırsatı tanıyan, çalışmalarımın her aşamasında bilgi ve tecrübesi ile yol gösterici olarak çalışmalarına ışık tutan, hiçbir zaman ilgi ve desteğini esirgemeyerek bana kendimi değerli hissettiren Danışman Hocam Sayın Prof. Dr. Sibel AKAR'a,

Doktora tez çalışmalarım süresince beni maddi olarak destekleyen TÜBİTAK'a,

Tezimin deneysel aşamalarında benimle, bilgi ve tecrübelerini içtenlikle paylaşan saygıdeğer hocalarım Prof. Dr. Orhan Murat KALFA ve Prof. Dr. Tufan GÜRAY'a

Çalışmalarım boyunca bilgisini ve dostluğuyla her zaman iyi hissettiren Dr. Öğr. Üyesi Sema ÇELİK'e

Çalışmalarım sırasında ihtiyaç duyduğum anda hep yanımda olup ilgilerini, desteklerini, yardımlarını ve dostluklarını esirgemeyen Hilal YENER ve ailesine,

Tez yazım aşamamda gösterdikleri ilgi ve özveri için İrem ÖZDEMİR ve Serkan ÖZDEMİR'e,

Maddi ve manevi olarak beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan, benim için her türlü fedakârlığı gösteren, bana olan güven ve inancını hiç kaybetmeyerek varlığıyla bana her zaman güç veren eşim Gülali TUNÇ'a,

Çalışmalarımı gerçekleştirirken çoğu zaman yalnız bıraktığım biricik oğlum Ali Kerim TUNÇ'a,

Sevgi, minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

Dilek TUNÇ

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	vi
SUMMARY	vii
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xvi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xx
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	4
3. ADSORPSİYON	12
3.1. Adsorpsiyon Türleri.....	12
3.1.1. Fiziksel adsorpsiyon.....	12
3.1.2. Kimyasal adsorpsiyon.....	12
3.1.3. Elektrostatik adsorpsiyon.....	13
3.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler.....	13
3.2.1. Adsorbanın özellikleri.....	13
3.2.2. Adsorbatın özellikleri.....	14
3.2.3. pH.....	14
3.2.4. Karıştırma hızı.....	14
3.2.5. Sıcaklık.....	15
3.2.6. Yüzey gerilimi.....	15
3.2.7. Temas yüzeyi.....	15
3.3. Adsorpsiyon Kinetiği.....	15
3.3.1. Yalancı–birinci–dereceden kinetik modeli.....	16
3.3.2. Yalancı–ikinci–dereceden kinetik modeli.....	16
3.4. Adsorpsiyon İzotermi.....	17
3.4.1. Langmuir izoterm modeli.....	17
3.4.2. Freundlich izoterm modeli.....	18

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
3.4.3. Dubinin–Radiskovich (D–R) izoterm modeli	19
3.5. Adsorpsiyon ile İlgili Yapılan Çalışmalar.....	19
4. ÖNDERİŞTİRME.....	22
4.1. Geri kazanım Verimi.....	22
4.2. Önderiştirme Katsayısı.....	23
4.3. Örnek Miktarı.....	23
4.4. Önderiştirme Yöntemleri.....	24
4.4.1. Buharlaştırma	24
4.4.2. İyon değiştirme	24
4.4.3. Birlikte çöktürme	25
4.4.4. Flotasyon.....	25
4.4.5 Uçuculuk.....	26
4.4.6. Elektrolitik biriktirme.....	26
4.4.7. Sıvı–sıvı ekstraksiyo (SPE).....	26
4.4.8. Katı faz ekstraksiyon (SPE).....	27
4.4.8.1. <u>Katı faz ekstraksiyonuna etki eden parametreler</u>	28
4.5. Önderiştirme ile İlgili Yapılan Çalışmalar.....	30
5. BAKIRIN GENEL ÖZELLİKLERİ.....	32
5.1. Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	32
5.2. Yararlı Etkileri	32
5.3. Kullanım Alanları.....	33
5.4. Zararlı Etkileri.....	34
6. ÇİNKONUN GENEL ÖZELLİKLERİ.....	35
6.1. Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	35
6.2. Yararlı Etkileri.....	35
6.3. Kullanım Alanları.....	36
6.4. Zararlı Etkileri.....	37

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
7. ALÜNİT VE ÖZELLİKLERİ	38
7.1. Alünitin Yapısı.....	38
7.2. Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	38
7.3. Termal Bozunması.....	40
7.4. Alünitten Elde Edilen Ürünlerin Kullanım Alanları.....	41
7.4.1. Potasyum sülfat.....	41
7.4.2. Alüminyum sülfat.....	42
7.4.3. Şap.....	42
7.4.4. Alümina üretimi.....	44
7.4.5. Çimento üretimi.....	45
7.4.6. Gübre üretimi.....	45
7.4.7. Galyum üretimi.....	45
7.4.8. Refrakter malzeme üretimi.....	46
7.4.9. Koagülant üretimi.....	46
7.4.10. Gözenekli malzeme üretimi.....	46
7.5. Alünit ile Yapılan Çalışmalar.....	46
8. ALEVLİ ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ	49
8.1. AAS Cihazı.....	49
8.1.1. Işık Kaynakları.....	50
8.1.1.1. <u>Oyuk katot lambası</u>	50
8.1.1.2. <u>Elektrotsuz boşalım lambaları</u>	51
8.1.2. Atomlaştırıcılar.....	52
8.1.2.1. <u>Alevli atomlaştırıcılar</u>	52
8.1.2.2. <u>Elektrotermal atomlaştırıcılar</u>	52
8.1.3. Monokromatör.....	54
8.1.4. Dedektör.....	54
8.2. AAS'de Girişimler.....	54
8.2.1. Spektral girişimler.....	54

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
8.2.2. Kimyasal girişimler.....	55
8.2.3. Fiziksel girişimler.....	55
8.2.4. Zemin girişimleri.....	56
8.2.5. İyonlaşma girişimleri.....	56
8.3. AAS ile Elementlerin Tayini.....	56
8.3.1. Kalibrasyon yöntemi.....	57
8.3.2. Standart ekleme yöntemi.....	57
8.4. AAS Uygulamaları için Bazı Analitik Terimler.....	57
8.4.1. Ortalama.....	58
8.4.2. Standart sapma.....	58
8.4.3. Bağlı standart sapma.....	58
8.4.4. Duyarlılık.....	58
8.4.5. Kesinlik.....	58
8.4.6. Doğruluk.....	59
8.4.7. Gözlenebilme sınırı.....	59
8.4.8. Tayin sınırı.....	59
9. MATERYAL VE YÖNTEM	60
9.1. Materyal.....	60
9.1.1. Kullanılan cihazlar.....	60
9.1.1.1. <u>FAAS</u>	60
9.1.1.2. <u>pH metre</u>	60
9.1.1.3. <u>Analitik hassas terazi</u>	60
9.1.1.4. <u>Etüv</u>	60
9.1.1.5. <u>Peristaltik pompa</u>	61
9.1.1.6. <u>Öğütücü</u>	61
9.1.1.7. <u>Mini adsorpsiyon kolonları</u>	61
9.1.1.8. <u>Manyetik karıştırıcı</u>	61
9.1.1.9. <u>Deiyonize su cihazı</u>	61

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

9.1.1.10. <u>Zeta potansiyeli ölçümleri</u>	61
9.1.1.11. <u>Infrared spektrofotometresi (IR)</u>	62
9.1.1.12. <u>Taramalı elektron mikroskobu (SEM)</u>	62
9.1.1.13. <u>Enerji dağılımlı X-ışını analizi (EDS)</u>	62
9.1.2. Kullanılan kimyasal maddeler.....	62
9.1.2.1. <u>Kitosan</u>	62
9.1.2.2. <u>Alünit</u>	62
9.1.3. Kullanılan çözeltiler.....	63
9.1.3.1. <u>%5'lik CH₃COOH çözeltisi</u>	63
9.1.3.2. <u>0,5 M NaOH çözeltisi</u>	63
9.1.3.3. <u>0,5 M HCl çözeltisi</u>	63
9.1.3.4. <u>0,5 M HNO₃ çözeltisi</u>	63
9.1.3.5. <u>0,5 M EDTA çözeltisi</u>	64
9.1.3.6. <u>Cu²⁺ stok çözeltisi</u>	64
9.1.3.7. <u>Zn²⁺ stok çözeltisi</u>	64
9.1.3.8. <u>Cd²⁺ stok çözeltisi</u>	64
9.1.3.9. <u>Ni²⁺ stok çözeltisi</u>	64
9.1.3.10. <u>Pb²⁺ stok çözeltisi</u>	64
9.1.3.11. <u>Co²⁺ stok çözeltisi</u>	64
9.1.3.12. <u>Mn²⁺ stok çözeltisi</u>	65
9.1.3.13. <u>Cr³⁺ stok çözeltisi</u>	65
9.1.3.14. <u>Na⁺ stok çözeltisi</u>	65
9.1.3.15. <u>K⁺ stok çözeltisi</u>	65
9.1.3.16. <u>Ca²⁺ stok çözeltisi</u>	65
9.1.4. Adsorbanın hazırlanması.....	66
9.1.4.1. <u>Kalsine alünitin eldesi</u>	66
9.1.4.2. <u>Alünitin kitosan ile immobilizasyonu</u>	66

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
9.2. Yöntem.....	66
9.2.1. Karakterizasyon çalışmaları.....	66
9.2.1.1. <u>Zeta potansiyeli ölçümü</u>	66
9.2.1.2. <u>IR analizleri</u>	67
9.2.1.3. <u>SEM ve EDS analizleri</u>	67
9.2.2. Adsorpsiyon deneyleri.....	67
9.2.2.1. <u>Kesikli sistem adsorpsiyon deneyleri</u>	67
9.2.2.2. <u>Sürekli sistem adsorpsiyon deneyleri</u>	68
9.2.3. Önderiştirme deneyleri.....	70
10. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA.....	73
10.1. Karakterizasyon.....	73
10.1.1. Zeta potansiyeli ölçümü.....	73
10.1.2. IR analizi.....	74
10.1.3. SEM-EDS analizleri.....	75
10.2. En Uygun Adsorban ve Adsorbatın Seçimi.....	81
10.3. Adsorpsiyon Çalışmaları.....	87
10.3.1. Kesikli sistem adsorpsiyon deneyleri	87
10.3.1.1. <u>Cu²⁺ ve Zn²⁺ adsorpsiyonuna başlangıç pH'nın etkisi</u>	87
10.3.1.2. <u>Adsorban miktarının Cu²⁺ ve Zn²⁺ adsorpsiyonuna etkisi</u>	89
10.3.1.3. <u>Karıştırma hızının Cu²⁺ ve Zn²⁺ adsorpsiyonuna etkisi</u>	90
10.3.1.4. <u>Ortam sıcaklığının Cu²⁺ ve Zn²⁺ adsorpsiyonuna etkisi</u>	92
10.3.1.5. <u>Karıştırma süresinin Cu²⁺ ve Zn²⁺ adsorpsiyonuna etkisi</u>	93
10.3.1.6. <u>Cu²⁺ ve Zn²⁺ adsorpsiyonunun kinetik değerlendirmesi</u>	95
10.3.1.7. <u>Cu²⁺ ve Zn²⁺ adsorpsiyonu için izoterm modellemesi</u>	99
10.3.2. Sürekli sistem adsorpsiyon deneyleri.....	108
10.3.2.1. <u>Adsorban miktarının Cu²⁺ ve Zn²⁺ adsorpsiyonuna etkisi</u>	108
10.3.2.2. <u>Akış hızının Cu²⁺ ve Zn²⁺ adsorpsiyonuna etkisi</u>	109

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
10.3.2.3. <u>Tekrar kullanılabilirlik ve desorpsiyon</u>	111
10.3.2.4. Gerçek atıksu uygulamaları.....	114
10.4. Önderiştirme Deneyleri.....	115
10.4.1. Cu^{2+} iyonlarının önderiştirilmesi.....	115
10.4.1.1. <u>Cu^{2+} için kalibrasyon grafiği</u>	115
10.4.1.2. <u>Cu^{2+} geri alma verimine geri alma çözeltisinin türü ile derişiminin etkisi</u>	116
10.4.1.3. <u>Cu^{2+} geri alma verimine geri alma çözeltisi hacminin etkisi</u>	117
10.4.1.4. <u>Cu^{2+} geri alma verimine örnek çözeltisi hacminin etkisi</u>	118
10.4.1.5. <u>Cu^{2+} geri alma verimine yabancı iyon etkisi</u>	119
10.4.1.6. <u>FAAS ile Cu^{2+} tayini için yöntemin kesinliğı</u>	120
10.4.1.7. <u>FAAS ile Cu^{2+} tayini için gözlenebilme sınırı ve tayin sınırı</u>	121
10.4.1.8. <u>FAAS ile Cu^{2+} tayini için yöntemin doğruluğı</u>	121
11. SONUÇ VE ÖNERİLER	124
KAYNAKLAR DİZİNİ	127
ÖZGEÇMİŞ	146

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
7.1. a) Alüminin Polihedral Koordinasyonu b) Alüminyum Oktahedral Bağ Uzunlukları ve Açıları.....	38
8.1. AAS cihazının temel bileşenleri	49
8.2. Oyuk katot lambası	50
8.3. Elektrotsuz boşalım lambaları	51
8.4. Alevli atomlaştırıcı.....	52
8.5. Grafit tüp.....	53
8.6. Grafit fırını.....	53
10.1. Adsorbanların deiyonize su, Cu^{2+} ve Zn^{2+} çözeltilerindeki zeta potansiyeli değerleri.....	73
10.2. Kalsine alünite ait SEM görüntüsü.....	75
10.3. Kitosana ait SEM görüntüsü.....	76
10.4. KAK'e ait Sem görüntüsü.....	76
10.5. Cu^{2+} yüklü KAK'e SEM görüntüsü.....	77
10.6. Zn^{2+} yüklü KAK'e SEM görüntüsü.....	77
10.7. Kalsine alünite ait EDS spektrumu.....	78
10.8. Kitosana ait EDS spektrumu.....	79
10.9. KAK'e ait EDS spektrumu.....	79
10.10. Cu^{2+} yüklü KAK'e ait EDS spektrumu.....	80
10.11. Zn^{2+} yüklü KAK'e ait EDS spektrumu.....	80
10.12. Farklı sıcaklıklardaki kalsine alünit ve KAK'in Cu^{2+} adsorpsiyon verimleri.....	82
10.13. Farklı sıcaklıklardaki kalsine alünit ve KAK'in Zn^{2+} adsorpsiyon verimleri.....	83
10.14. Farklı sıcaklıklardaki kalsine alünit ve KAK'in Pb^{2+} adsorpsiyon verimleri.....	83
10.15. Farklı sıcaklıklardaki kalsine alünit ve KAK'in Ni^{2+} adsorpsiyon verimleri.....	84
10.16. Farklı sıcaklıklardaki kalsine alünit ve KAK'in Cd^{2+} adsorpsiyon verimleri.....	84
10.17. Farklı sıcaklıklardaki kalsine alünit ve KAK'in Co^{2+} adsorpsiyon verimleri.....	85

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
10.18. Farklı sıcaklıklardaki kalsine alünit ve KAK'in Mn^{2+} adsorpsiyon verimleri.....	85
10.29. Farklı sıcaklıklardaki kalsine alünit ve KAK'in Cr^{3+} adsorpsiyon verimleri.....	86
10.20. Kalsine alünit, kitosan ve KAK ile Cu^{2+} adsorpsiyonuna başlangıç pH'nın etkisi.....	87
10.21. Kalsine alünit, kitosan ve KAK ile Zn^{2+} adsorpsiyonuna başlangıç pH'nın etkisi.....	88
10.22. Kalsine alünit, kitosan ve KAK ile Cu^{2+} adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi.....	89
10.23. Kalsine alünit, kitosan ve KAK ile Zn^{2+} adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi.....	90
10.24. Karıştırma hızının KAK ile Cu^{2+} adsorpsiyonuna etkisi.....	91
10.25. Karıştırma hızının KAK ile Zn^{2+} adsorpsiyonuna etkisi.....	91
10.26. Ortam sıcaklığının KAK ile Cu^{2+} adsorpsiyonuna etkisi.....	92
10.27. Ortam sıcaklığının KAK ile Zn^{2+} adsorpsiyonuna etkisi.....	93
10.28. Karıştırma süresinin KAK ile Cu^{2+} adsorpsiyonuna etkisi.....	94
10.29. Karıştırma süresinin KAK ile Zn^{2+} adsorpsiyonuna etkisi.....	94
10.30. Farklı ortam sıcaklıklarında KAK ile Cu^{2+} adsorpsiyonu için yalancı–birinci–dereceden kinetik grafikleri.....	95
10.31. Farklı ortam sıcaklıklarında KAK ile Cu^{2+} adsorpsiyonu için yalancı–ikinci–dereceden kinetik grafikleri.....	96
10.32. KAK ile Zn^{2+} adsorpsiyonu için yalancı–birinci–dereceden kinetik grafiği.....	96
10.33. KAK ile Zn^{2+} adsorpsiyonu için yalancı–ikinci–dereceden kinetik grafiği.....	97
10.34. Farklı sıcaklıklarda KAK ile Cu^{2+} adsorpsiyonuna başlangıç derişiminin etkisi.....	99
10.35. KAK ile Zn^{2+} adsorpsiyonuna başlangıç derişiminin etkisi.....	100

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
10.36. Farklı sıcaklıklarda KAK ile Cu^{2+} adsorpsiyonuna ait Langmuir izoterm grafikleri.....	101
10.37. Farklı sıcaklıklarda KAK ile Cu^{2+} adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm grafikleri.....	102
10.38. Farklı sıcaklıklarda KAK ile Cu^{2+} adsorpsiyonuna ait D–R izoterm grafikleri.....	102
10.39. KAK ile Zn^{2+} adsorpsiyonuna ait Langmuir izoterm grafiği.....	103
10.40. KAK ile Zn^{2+} adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm grafiği.....	103
10.41. KAK ile Zn^{2+} adsorpsiyonuna ait D–R izoterm grafiği.....	104
10.42. Adsorban miktarının sürekli sistemde KAK ile Cu^{2+} adsorpsiyonuna etkisi.....	108
10.43. Adsorban miktarının sürekli sistemde KAK ile Zn^{2+} adsorpsiyonuna etkisi.....	109
10.44. Akış hızının KAK ile Cu^{2+} adsorpsiyonuna etkisi.....	110
10.45. Akış hızının KAK ile Zn^{2+} adsorpsiyonuna etkisi.....	110
10.46. KAK ile Cu^{2+} giderimi için farklı geri alma çözeltilerine ait adsorpsiyon–desorpsiyon döngüsü.....	111
10.47. KAK ile Zn^{2+} giderimi için farklı geri alma çözeltilerine ait adsorpsiyon–desorpsiyon döngüsü.....	112
10.48. KAK ile Cu^{2+} giderimi için 0,1 M HNO_3 çözletisi ile adsorpsiyon–desorpsiyon döngüsü.....	113
10.49. KAK ile Cu^{2+} giderimi için 0,1 M HNO_3 çözletisi ile adsorpsiyon–desorpsiyon döngüsü.....	113
10.50. KAK ile Zn^{2+} giderimi için farklı geri alma çözeltileri ile adsorpsiyon–desorpsiyon döngüsü.....	114
10.51. FAAS ile Cu^{2+} tayini için kalibrasyon grafiği.....	116
10.52. KAK dolgulu kolonda 0,01 M, 0,1 M ve 0,5 M reaktifler ile Cu^{2+} geri alma verimleri.....	117

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)**Şekil****Sayfa**

10.53. KAK dolgulu kolonda Cu^{2+} iyonlarının geri alma verimine geri alma çözeltisi hacminin etkisi.....	118
10.54. KAK dolgulu kolonda Cu^{2+} geri alma verimine örnek çözeltisi hacminin etkisi.....	119



ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
5.1. Bakır metalinin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	32
6.1. Çinko metalinin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	35
7.1. Şap mineralleri.....	39
7.2. Farklı bölgelerdeki alünitlerin kimyasal bileşimi	39
9.1. Cu^{2+} ve Zn^{2+} iyonları için deneysel parametreler.....	60
9.2. Atıksu örneğinin kimyasal bileşimi	70
10.1. Kalsine alünit, kitosan, KAK, Cu^{2+} yüklü KAK ve Zn^{2+} yüklü KAK'ın elementel bileşimi.....	81
10.2. KAK ile Cu^{2+} adsorpsiyonu için kinetik parametreler.....	98
10.3. KAK ile Zn^{2+} adsorpsiyonu için kinetik parametreler.....	98
10.4. Farklı sıcaklıklarda KAK ile Cu^{2+} adsorpsiyonuna ait izoterm parametreleri.....	105
10.5. Farklı sıcaklıklarda KAK ile Zn^{2+} adsorpsiyonuna ait izoterm parametreleri.....	105
10.6. Cu^{2+} adsorpsiyonu için literatürde kullanılan bazı adsorbanlar ile KAK karşılaştırması.....	106
10.7. Zn^{2+} adsorpsiyonu için literatürde kullanılan bazı adsorbanlar ile KAK karşılaştırılması.....	107
10.8. KAK ile gerçek atıksudan Cu^{2+} ve Zn^{2+} adsorpsiyonu için kesikli ve sürekli sistem performansları.....	115
10.9. FAAS ile Cu^{2+} tayini için doğrusal aralık, doğru denklemi ve R^2 değeri.....	116
10.10. KAK ile Cu^{2+} iyonlarının geri alma verimine farklı iyonların etkisi.....	120
10.11. KAK ile Cu^{2+} iyonlarının önderiştirilerek tayini için geliştirilen yöntemin kesinliği.....	121
10.12. KAK ile Cu^{2+} iyonlarının önderiştirilerek tayini için gözlenebilme sınırı ve tayin sınırı.....	121
10.13. Gerçek örneklerde Cu^{2+} tayini.....	122
10.14. Sertifikalı referans maddelerde Cu^{2+} tayini.....	123

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
°C	Santigrat derece
C_0	Maddenin çözeltideki başlangıç derişimi (mg/L)
C_d	Dengede çözeltide kalan maddenin derişimi (mg/L)
E	Biyosorpsiyonun ortalama serbest enerjisi
k_1	Yalancı birinci dereceden hız sabiti (1/dk)
k_2	Yalancı ikinci dereceden hız sabiti (g mg/dk)
K_F	Freundlich izoterm sabiti (L/g)
K_L	Langmuir izoterm sabiti (L/mg)
B	Ortalama serbest enerji ile ilgili D–R sabiti (mol^2/J^2)
n	Freundlich izoterm sabiti (birimsiz)
pH	Çözeltideki hidrojen iyonu molar derişiminin eksi logaritması
q_d	Dengedeki birim biyosorbent üzerine biyosorplanan madde miktarı (mol/g)
q_{mak}	Maksimum tek tabakalı biyosorpsiyon kapasitesi (mol/g)
R_L	Ayırma faktörü (birimsiz)
T	Sıcaklık (K)
t	Zaman (dk)
ΔG°	Serbest enerji değişimi (j)
ΔH°	Entalpi değişimi (kJ/mol)
ΔS°	Entropi değişimi (kJ/mol K)
μm	Mikrometre
dk	Dakika
IR	Infrared Spektroskopisi
KAK	Kitosan–alünit kompozit
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
EDS	Enerji Dağılımlı X–ışını Analizi
L	Litre
g	Gram

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
m	Kütle (g)
M	Molar (mol/L)
mg	Miligram (mg)
mL	Mililitre (mL)
mm	Milimetre (mm)
ε	Polanyi potansiyeli (mol/kJ)
Q_M	Önderiştirmeden sonraki matriks miktarı (mg/L)
Q_M^o	Önderiştirmeden önceki matriks miktarı (mg/L)
R_T	Geri kazanım verimi
Q_T	Önderiştirmeden sonraki tayin edilen element miktarı (mg/L)
Q_T^o	Önderiştirmeden önceki tayin edilen element miktarı (mg/L)
SPE	Katı faz ekstraksiyonu
LOD	Gözlenebilme sınırı (ng/L)
QOD	Tayin sınırı (ng/L)
AAS	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
D-R	Dubinın-Radushkevich
WHO	Dünya Sağlık Örgütü
FTIR	Fouirer Transform Infrared Spektrofotometresi
DTA	Diferansiyal Termal Analiz
TGA	Termogravimetrik Analiz
XPS	X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	X-Işını Kırınımı
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
et. all	ve diğerleri
vd.	ve diğerleri

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Dünyadaki su kaynaklarının % 97,6'lık kısmını okyanuslar ile denizler oluştururken, % 1,9'u kutuplar ve buzullardan oluşmuştur. Akarsular, göller ve yer altı suları ile birlikte kullanılabilir su kaynakları göz önüne alındığında, insanlığın kullanabileceği su oranı sadece % 0,5 gibi çok az bir miktardır. 2020 yılı itibari ile dünya nüfusunun 778 milyara ulaşacağı varsayılmaktadır. Dünya nüfusu hızla artarken yaklaşık 1,2 milyar insan su sıkıntısı çeken yerlerde yaşamakta, 1,6 milyar insan ise alt yapı ve maddi yetersizlikten dolayı kaliteli suya ulaşmamaktadır (Faures, 2007; UN Water, 2013). Türkiye'nin nüfusu ise yaklaşık 83 milyon olmakla birlikte, bu sayının 2030 yılında 100 milyona ulaşması beklenmektedir. Bunun sonucu olarak ise kişi başına düşen su miktarının 1,1 m³/yıl olması öngörülmektedir. Mevcut su kaynakları düşünüldüğünde; gelişen ekonomisi, büyüyen kentleri ve artan nüfusu ile birlikte Türkiye su fakiri bir ülke olma yolunda hızla ilerlemektedir. Bu durum, sadece su kıtlığı çeken yerlerin değil, aynı zamanda üretim sürecini etkilediği için dünyanın önemli bir sorunu olmaktadır. Tüm sorunlar göz önüne alındığında, var olan su kaynaklarının korunması ve sayısının artırılması sosyal, çevresel ve ekonomik faaliyetler açısından kritik öneme sahiptir (Uyduranoğlu ve Aksoy, 2014).

Kullanılabilir su kaynaklarını artırmak için deniz ve buzullardan içme suyu elde edilmeye çalışılmakta fakat maliyetin çok fazla ve sürecin uzun olmasından dolayı kullanılan yöntemler sınırlı kalmaktadır. Tatlı su kaynakları artırılmadığı gibi, son zamanlarda mevcut su kaynakları da kirlenmeye başlamaktadır. Bu kirliliğin asıl etkenleri; tekstil, kimyasal madde, kağıt, çelik, gıda, boya, gübre, çimento endüstrileri; atık çamur arıtım ve işleme tesisleri; atık yağlar, lağımalar gibi evsel atıklar; maden ocakları, petrol sondajları, cevher biriktirme alanları; çöp gömme, zararlı atık yok etme bölgeleri; toprak geliştirme, otoban yapımı; orman yol yapımı-işletilmesi-yangınları şeklinde sıralanabilmektedir (Erb, 1997; Güler ve Çobanoğlu, 1994; Botkin, 1995; Brass vd.,1977; Brown vd., 1984).

Suların kirlenmesiyle birlikte tifo, dizanteri, kolera, bağırsak enfeksiyonu, çocuk felci gibi birçok hastalık da gün yüzüne çıkmaktadır. "Akan su kir tutmaz" gibi yanlış bir inanç, toplumun bilinçlendirilmesiyle ortadan kaldırılmalı ve hastalıkların önüne

geçilmelidir. Herkesin evde basitçe yapabileceği kaynatma, klorlama ve çeşitli dezenfeksiyon yöntemlerinin önemi kavratılmalı ve insanlara öğretilmelidir. Küreselleşen dünya ile birlikte endüstri sektörü de hızla gelişmekte ve bunun sonucu olarak da ağır metaller gibi katyonik kirleticileri içeren atıksuların çevreye bilinçli veya bilinçsiz olarak salınması temiz su kaynaklarını tehdit edecek boyutlara ulaşmaktadır. Bu ağır metaller, biyolojik olarak indirgenemedikleri için, su mikroorganizmalarına, hayvanlara ve bitkilere kadar sayısız canlıya çeşitli zarar vermektedir. Ağır metaller, besin zinciri ile insanlara ulaşp, kan vasıtası ile karaciğere taşınır. Burada proteinlerle kompleks oluşturarak böbreklerden kalbe ve beyine kadar bir çok hayati organa yayılıp bir çok sağlık problemlerine neden olmaktadır. (Güler ve Çobanoğlu, 1994).

Sulardaki ağır metaller gibi kirleticilerin uzaklaştırılabilmesi için kimyasal çöktürme, ultrafiltrasyon, ters osmoz, iyon değiştirme, adsorpsiyon, solvent ekstraksiyonu ve biyolojik süreçler gibi çeşitli yöntemler uygulanmaktadır. Bu yöntemlerin birçoğunun yüksek yatırım, işletme maliyeti, fazla enerji tüketimi, karmaşık süreç aşamaları ve kullanışlı olmamaları gibi dezavantajları olmasından dolayı, kirleticilerin sulardan uzaklaştırılmasında daha ekonomik yöntemlerin tasarlanması gerekmektedir. Arıtım işlemleri için kullanılan yöntemler arasında adsorpsiyon, diğer yöntemlere oranla yüksek giderimi verim elde edilebilmesi ve kullanışlı olmasından dolayı son zamanlarda çok fazla tercih edilmektedir (Uysal, 2010).

Bazı sulu çözeltilerdeki düşük metal iyonu derişimi ve analit dışındaki matrikslerin girişimi, sulardan uzaklaştırılmak istenen ağır metalin analizi için farklı yöntemlerin geliştirilmesini zorunlu hale getirmektedir. Çeşitli önderiştirme ve ayırma işlemleri ile sulardan uzaklaştırılmak istenen ağır metal iyonunun derişimi artırılıp çeşitli teknikler ile bu metal iyonlarının analizi yapılabilmektedir. Katı faz ekstraksiyonu ile önderiştirme yöntemi, önderiştirme katsayısının yüksek olması, matriks girişiminin az olması, çevreyi daha az kirletmesi, katı fazın tekrar tekrar kullanılabilmesi, zaman ve maliyet bakımından ekonomik olması gibi özelliklerinden dolayı ağır metal iyonlarının ayrılması ve tayin edilmesinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Divrikli vd., 2007; He vd., 2007; Kara vd., 2009).

Sulardaki ağır metal iyonlarının belli bir derişim değerinin üzerinde olması zararlı etkilere neden olduğundan tayinlerinin hassas bir şekilde yapılması oldukça önem arz

etmektedir. Bu nedenle, bu tez çalışmasının birinci aşamasında Cu^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının sulu ortamdan uzaklaştırılmasında uygun adsorban geliştirilmesi ve sulu ortamdan giderimi öncelikli amaç olarak belirlenmiştir. Bu amaç doğrultusunda kesikli sistemde ortam pH'ı, adsorban miktarı, karıştırma hızı, sıcaklık, etkileşim süresi ve başlangıç metal iyonu derişimi; sürekli sistemde ise adsorban miktarı, akış hızı ve tekrar kullanılabilirlik parametreleri incelenmiştir. Ayrıca optimum koşullar altında kesikli ve sürekli sistemde gerçek atıksu uygulamaları yapılmıştır.

Çalışmanın ikinci aşamasında ise, alüminitten hazırlanan adsorbanın Cu^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının önderiştirme ile tayin potansiyelinin araştırılması hedeflenmiştir. Geri alma çözeltilisinin türü, derişimi, hacmi, metal iyonu çözeltilisinin hacmi ve yabancı iyon etkisi gibi parametreler incelenmiştir. Ayrıca yöntemin yöntemin doğruluğu, kesinliği, gözlenebilme ve tayin sınırı gibi analitik parametreler belirlenmiştir. Gerçek örnek ve referans maddeler kullanılarak yöntemin geçerliliği test edilmiştir.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Li vd. (2020) tarafından yapılan bir çalışmada, silisyum kumlu nişasta kompoziti kullanarak adsorpsiyon yöntemiyle sulu çözeltilerden Cu^{2+} iyonu giderimini araştırmışlardır. Bu amaçla gerçekleştirdikleri deneylerden elde ettikleri verileri çeşitli izoterm ve kinetik modelleri ile incelemişlerdir. Deneysel veriler, yalancı-ikinci-dereceden kinetik ve Langmuir modelleri ile uyum sağlamış ve Cu^{2+} adsorpsiyon kapasitesini 383,08 mg/g olarak elde etmişlerdir.

2019 yılında yapılan başka bir çalışmada, adsorpsiyon yöntemi ile sulu çözeltilerden Cu^{2+} giderimi için talaş hidrokömürüyle çalışılmıştır. Adsorban karakterizasyonu için SEM, FTIR ve XPS yöntemleri kullanılmıştır. Kesikli sistemde Cu^{2+} adsorpsiyonu için pH, etkileşim süresi, sorban miktarı ve başlangıç Cu^{2+} derişimi parametrelerini inceleyerek Cu^{2+} adsorpsiyon kapasitesini 298,86 mg/g olarak bulmuşlardır (Deng vd., 2019).

Zhang vd. (2019), kitosan/sodyum aljinat ile bentonit/karboksümetil kullanarak yeni bir adsorban geliştirmişlerdir. Bu adsorbana manyetik özellik kazandırarak sulu çözeltilerden Cu^{2+} iyonlarının giderimini incelemişlerdir. SEM, FTIR, XPS, TGA, VSM analizleri ve Zeta potansiyeli ölçümleri ile geliştirdikleri adsorbanın özelliklerini incelemişlerdir. Adsorban miktarı, adsorpsiyon denge süresi, pH, sıcaklık ve başlangıç Cu^{2+} iyonu derişiminin adsorpsiyon sürecine etkilerini araştırmışlardır. Adsorpsiyon denge süresi 90 dk, adsorpsiyon verimi ve adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla % 92,62 ve 56,79 mg/g olarak bulunmuştur.

Fosfoalçı, fosforik asidin üretimi sırasında elde edilen atık bir üründür. Bu atık ürünün depolanması ise çevre kirliliğine neden olmaktadır. Bu yüzden Zhao vd. (2020), fosfoalçıyı sodyum dodesil sülfanat ile modifiye ederek, Cu^{2+} adsorpsiyonunda adsorban olarak kullanmışlardır. Cu^{2+} giderimi için optimum, Cu^{2+} derişimi 10 mg/L, adsorban miktarı 0,04 g, pH 6,0 ve etkileşim süresi 60 dk olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda Cu^{2+}

adsorpsiyon verimi % 99,23 olarak bulmuştur. Sonuç olarak, Cu^{2+} giderimi için etkili bir adsorban geliştirmişlerdir.

Akar ve Tunalı (2005), *Botrytis cinerea* (*B. cinerea*) fungal biyosorban ile Cd^{2+} ve Cu^{2+} sorpsiyonuna etki eden başlangıç metal iyonu derişimi, etkileşim süresi ve başlangıç pH'ı gibi parametreleri kesikli sistemde incelemişlerdir. Cd^{2+} ve Cu^{2+} iyonları için Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri kullanılarak maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla $17,03 \pm 0,76$ mg/g ve $9,23 \pm 0,64$ mg/g olarak elde edilmiştir. Sürekli sismede sorbanın tekrar kullanılabilirliği incelenmiş ve sorpsiyon–desorpsiyon döngüsü 5 kez tekrarlanmıştır. Geri alma çözeltisi olarak 0,5 M HCl çözeltisi kullanılmışlar ve desorpsiyon verimini % 96 bulmuşlardır. Sorpsiyon mekanizması FTIR, SEM ve X–ray analizleri ile belirlenmiştir.

Ozcan vd. (2005) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, *Capsicum annuum* sorbanı kullanılarak, Cu^{2+} iyonları sulu ortamlardan giderilmiştir. Optimum koşulların belirlenmesi amacıyla pH, etkileşim süresi, ve Cu^{2+} derişimi ve sıcaklık parametreleri incelenmiştir. Metal yüklenmemiş ve yüklenmiş sorbanlar FTIR ile analiz edilmiştir. Cu^{2+} sorpsiyonunun dengeye gelme süresi 60 dk olarak bulunmuş ve zamana bağlı veriler yalancı–ikinci–dereceden kinetik modeli ile uyum göstermiştir. Denge verileri Langmuir, Freundlich ve Dubinin–Radushkevich (D–R) izotermi ile değerlendirilmiş ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi $4,47 \times 10^{-4}$ mol/g olarak hesaplanmıştır.

Başka bir çalışmada, Pb^{2+} ve Cu^{2+} iyonlarının *Aspergillus flavus* fungal biyosorbanı ile karakterizasyonu araştırılmıştır. Bu amaçla; pH, etkileşim süresi ve izoterm gibi sorpsiyon sürecini etkileyen parametreler incelenmiştir. En uygun pH 5,0 ve denge süresi 2 saat olarak bulunmuştur. Freundlich izoterm modelinden elde edilen maksimum izoterm kapasiteleri ise Pb^{2+} için $13,46 \pm 0,99$ mg/g, Cu^{2+} için ise $10,82 \pm 1,46$ mg/g olarak elde edilmiştir. Sonuç olarak, *A. flavus* sorbanının Pb^{2+} ve Cu^{2+} 'nin sulu çözeltilerden gideriminde etkili olduğunu bulmuşlardır (Akar ve Tunalı, 2006).

Montmorillonit minerali ile immobilize edilen *Trametes versicolor* fungalı kullanılarak atıksulardan Cu^{2+} iyonlarının giderimi incelenmiştir. Sorpsiyon parametresine

etki eden pH, sorban miktarı, etkileşim süresi ve sıcaklık parametreleri çalışılmıştır. Optimum sorpsiyon koşulları olarak belirlenen 20°C sıcaklıkta, pH 2,0 ve 0,03 g sorban ile adsorpsiyon kapasitesi 62,80 mg/g olarak bulunmuştur. İmmobilize sorbanın karakterizasyonu için Zeta potansiyeli (pH 2,0–8,0) ölçümleri, SEM ve FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre immobilize sorbanın sentetik atıksulardan Cu²⁺ gideriminde etkili olduğu görülmüştür (Tunali Akar vd., 2009).

Başka bir çalışmada, sulu çözeltilerden Cu²⁺ iyonlarının giderimi için yer fıstığı kabuğu kullanılmıştır. Bunun için etkileşim süresi, patikül büyüklüğü, sorban miktarı, başlangıç pH'ı, çözelti sıcaklığı ve başlangıç Cu²⁺ iyonu derişimi kesikli sistemde incelenmiştir. Optimum sorpsiyon koşulları pH 4,1, sıcaklık 25°C, karıştırma hızı 150 rpm, etkileşim süresi 1 saat, sorban partikül büyüklüğü 250 mikron, başlangıç Cu²⁺ iyonu derişimi 150 mg/L, sorpsiyon kapasitesi 14,13 mg/g olarak bulunmuştur. Sonuç olarak, yer fıstığı sulu çözeltilerden Cu²⁺ iyonlarının gideriminde alternatif, etkili, ekonomik ve çevre dostu bir sorban olarak literatüre kazandırılmıştır (Rehab vd., 2016).

Zhang vd. (2018), *Flammulina velutipes*, *Auricularia polytricha*, *Pleurotus eryngii* ve *Pleurotus ostreatus*, sorbanlarını kullanarak Cu²⁺, Zn²⁺ ve Hg²⁺ iyonlarının sorpsiyon karakterizasyonu üzerine çalışmışlardır. Sorpsiyon deneyleri 25°C ortam sıcaklığında 0,05 g sorban kullanarak 250 mL'lik erlenlerde 25 mL metal iyonu çözeltileri ile gerçekleştirilmiştir. Sorpsiyon süreçleri yalancı–ikinci–dereceden kinetik ve Langmuir izoterm modeli ile uyum göstermiştir. Cu²⁺, Zn²⁺ ve Hg²⁺ iyonlarının atıksu ortamından gideriminde en etkili sorban *F. velutipes* olarak belirlenmiştir ve sorpsiyon verimleri sırasıyla % 73,11; % 66,67 ve % 69,35 olarak bulunmuştur. Ayrıca, sorpsiyon mekanizmasının aydınlatılabilmesi için SEM ve FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir.

Slimani vd. (2017), hayvan kemiklerini kalsine ederek Cu²⁺ ve Zn²⁺ giderimine etki eden pH, etkileşim süresi, sıcaklık ve adsorban miktarı gibi parametreleri kesikli sistemde incelemiştir. Çözeltilerdeki metal iyonları derişimleri, FAAS ile tayin edilmiştir. Adsorbanın karakterizasyonu için FTIR, SEM, XRD ve BET analizleri gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon kinetiği yalancı–ikinci–dereceden kinetik modeli ile uyum göstermiş, buradan Cu²⁺ ve Zn²⁺ iyonları için elde edilen adsorpsiyon kapasitesi değerleri sırasıyla

27,25 mg/g ve 20,88 mg/g olarak belirlenmiştir. Cu^{2+} ve Zn^{2+} iyonları için termodinamik parametreler (ΔG° , ΔS° ve ΔH°) de incelenerek, adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden, endotermik ve düzensiz olduğu sonucuna varılmıştır.

Telkapalliwar ve Shivankar, *Acacia nilotica bark* kullanılarak aktif karbon elde etmişlerdir. Bu adsorban, Zn^{2+} iyonlarının sulu çözeltilerden giderimi için kesikli sistem adsorpsiyon deneylerinde kullanılmıştır. Adsorpsiyona etki eden pH, etkileşim süresi, sorban miktarı, sıcaklık gibi parametreler araştırılmıştır. Denge verileri Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri, zamana bağlı veriler ise yalancı–birinci–dereceden kinetik ve yalancı–ikinci–dereceden–kinetik modelleri ile değerlendirilmiştir. Ayrıca ΔG° , ΔS° ve ΔH° gibi termodinamik parametreler de incelenmiştir (Telkapalliwar ve Shivankar, 2018).

2019 yılında yapılan başka bir çalışmada, sulu çözeltilerden Zn^{2+} iyonlarının giderimi kesikli sistemde karbon nanotüpler kullanılarak incelenmiştir. Box–Behnken dizaynı ile adsorban miktarı 0,05 g, pH 6,0, etkileşim süresi 60 dk, karıştırma hızı 125 rpm olarak belirlenmiş ve Zn^{2+} giderim verimi % 99,50 olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon denge verileri Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri ile değerlendirilmiş ve Langmuir izoterm modelinin daha uygun olduğu bulunmuştur. Adsorpsiyon kapasitesi ise 0,164 mg/g olarak elde edilmiştir. Kinetik değerlendirmeler ise, yalancı–ikinci–dereceden kinetik modelinin deneysel verilerle uyumlu olduğunu göstermiştir (Aliyu, 2019).

Başka bir çalışmada, ucuz ve etkili bir adsorban olması nedeniyle, palmye çekirdeği kabuğundan aktif karbon hazırlanmış ve atıksularından Zn^{2+} gideriminde kullanılmıştır. pH, etkileşim süresi, adsorban miktarı, sıcaklık gibi Zn^{2+} adsorpsiyonuna etki eden parametreler Yüzey cevap metodu ile deneysel tasarım yapılarak gerçekleştirilmiştir. Optimum koşullar pH 5,0, sıcaklık 40°C, adsorban miktarı 15,5 g/L, etkileşim süresi 53,2 dk, başlangıç metal iyonu derişimi 44,8 mg/L olarak bulunmuş ve % 90 adsorpsiyon verimi elde edilmiştir (Karri ve Sahu, 2018).

2011 yılında yapılan bir çalışmada, sulu çözeltilerden Zn^{2+} giderimi için bentonit kullanılmış ve adsorpsiyon sürecine etki eden çözelti pH'ı, etkileşim süresi başlangıç Zn^{2+} iyonu derişimi, adsorban miktarı ve sıcaklık gibi parametreler incelenmiştir. Elde edilen

sonuçlar farklı kinetik ve izoterm modelleri ile değerlendirilmiş ve sonuçların yalancı–ikinci–dereceden kinetik ve Langmuir izoterm modelleri ile uyum gösterdiği bulunmuştur. En yüksek adsorpsiyon kapasitesi 68,49 mg/g olarak elde edilmiştir. Ayrıca termodinamik parametreler de incelenmiş ve negatif ΔG° , ΔH° ve ΔS° değerleri Zn^{2+} adsorpsiyonunun kendiliğinden, ekzotermik ve düzenli bir şekilde gerçekleştiğini göstermiştir (Sen ve Gomez, 2011).

Adebisi vd. (2017), palmiye yağı atığından hazırladıkları aktif karbon ile Pb^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Elde edilen aktif karbonun karakterizasyonu FTIR, SEM, EDS ve BET analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Pb^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının adsorpsiyon sürecine adsorban miktarı, etkileşim süresi ve sıcaklık parametrelerini incelemişlerdir. Elde edilen veriler, farklı kinetik ve izoterm modelleri ile değerlendirilmiştir. $30^\circ C$ 'de Pb^{2+} ve Zn^{2+} iyonları için Langmuir izoterminden elde edilen adsorpsiyon kapasitesi değerleri sırasıyla 69,44 mg/g ve 59,88 mg/g olarak bulunmuştur.

Hawari vd. (2009), zeytinyağı atıklarını kullanarak sulu zeltilerden Zn^{2+} iyonlarının adsorpsiyonuna etki eden, adsorban gözenek boyutu, adsorban miktarı, pH, etkileşim süresi, sıcaklık etkisi ve başlangıç Zn^{2+} iyonlarının derişimi parametrelerini incelemişlerdir. Elde edilen kinetik veriler yalancı–ikinci–dereceden kinetik modeli ile uyum sağlamıştır. Langmuir izoterm modelinden $25^\circ C$ 'de 5,63 mg/g, $35^\circ C$ 'de 6,46 mg/g, $45^\circ C$ 'de 7,11 mg/g adsorpsiyon kapasite değerlerine ulaşılmıştır. Zn^{2+} adsorpsiyonu için entropi (ΔS°) -1419 kJ/kg K ve entalpi (ΔH°) 4,7 kJ/kg olarak hesaplanmıştır.

Zwain vd. (2018), pirinç kabuğu, palmiye yağı ve kömür kullanarak sol–jel modifikasyon metodu ile yeni bir kompozit adsorban sentezlemişlerdir. Bu adsorban kullanılarak Zn^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının sulu çözeltilerden giderimi için kesikli sistemde pH, adsorban miktarı, etkileşim süresi gibi parametrelerin optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Optimum adsorpsiyon koşulları, adsorban miktarı 0,25 g, etkileşim süresi 60 dk, pH 7,0 olarak bulunmuştur. Zn^{2+} ve Ni^{2+} iyonları için yüzde giderim değerleri sırasıyla % 81 ve % 61; adsorpsiyon kapasite değerleri ise 21,74 mg/g ve 17,85 mg/g olarak elde edilmiştir.

Mirzaee vd. (2018), silika jel adsorbantı kullanarak sulu çözeltilerden Zn^{2+} ve Mn^{2+} iyonlarını adsorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırmaya çalışmışlardır. Adsorpsiyon sürecine ait kinetik, izoterm ve termodinamik modellerini incelemişlerdir. Langmuir izoterm modelinden elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri Zn^{2+} ve Mn^{2+} iyonları için sırasıyla 90,24 mg/g ve 73,07 mg/g olarak bulunmuştur. Kinetik verileri ise, yalancı-ikinci-dereceden-kinetik modelinin deneysel veriler ile uyumlu olduğunu göstermiştir.

Biswass vd. (2019), hazırladıkları Ca-aljinat biyokömürünü FTIR, SEM ve X-ray analizleri ile karakterize ederek sulu çözeltilerden Zn^{2+} iyonlarının gideriminde kullanmışlardır. Tanecik içi difüzyon, yalancı-birinci-dereceden ve yalancı-ikinci-dereceden kinetik modelleri ile Zn^{2+} adsorpsiyon mekanizmasını belirlemeye çalışılmıştır. Adsorpsiyon süreci Langmuir izoterm modeli ile tanımlanmıştır. Termodinamik parametreler sentezlenen adsorbant ile Zn^{2+} adsorpsiyonunun kendiliğinden, endotermik ve geri dönüşümsüz olarak gerçekleştiğini göstermiştir.

Toor vd. (2019), silika jel tabanlı bir adsorbant sentezleyerek Zn^{2+} iyonlarını sulu çözeltilerden gidermeye çalışmışlardır. Kesikli sistemde adsorpsiyon sürecine etki eden pH, adsorbant miktarı, etkileşim süresi gibi parametreleri incelemişlerdir. Optimum pH 7,0, adsorbant miktarı 0,1 g/L ve denge süresi 2 saat olarak belirlenmiştir.

2017 yılında yapılan bir çalışmada, metakaolen jeopolimeri kullanılarak Zn^{2+} ve Ni^{2+} iyonları sulu çözeltilerden uzaklaştırılmıştır. Başlangıç pH'ı, adsorbant miktarı, etkileşim süresi, başlangıç metal iyonu derişimi parametreleri çalışılmıştır. Kesikli sistemde yapılan adsorpsiyon çalışmalarında, Zn^{2+} ve Ni^{2+} iyonları için başlangıç pH'ı sırasıyla 6,39 ve 7,25 olarak bulunmuştur. Langmuir izoterm modelinden elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri ise sırasıyla 1.79×10^{-3} mol/g ve 3.38×10^{-4} mol/g olarak elde edilmiştir (Kara vd., 2017).

Tunali ve Akar, etkili ve yeni bir biosorbant olan *Botrytis cinerea* kullanarak sulu çözeltilerden Zn^{2+} iyonlarının uzaklaştırılması için optimum sorpsiyon koşullarını

araştırmışlardır. Kesikli sistemde pH, etkileşim süresi ve başlangıç Zn^{2+} iyonu derişimi; sürekli sistemde ise sorban miktarı, akış hızı ve tekrar kullanılabilirlik parametreleri incelenmiştir. Kesikli sistemde 100 mg/L derişiminde Zn^{2+} sorpsiyon kapasitesini 12,98 mg/g bulmuşlardır. Sürekli sistemde ise 0,01 M HCl geri alma çözeltisi kullanarak 5 kez sorpsiyon–desorpsiyon döngüsü gerçekleştirmişlerdir. (Tunali ve Akar, 2006).

Pourreza vd. (2014), 2–merkaptobenzotiazole ile nano– TiO_2 'i modifiye ederek elde ettikleri adsorbanı Cd^{2+} , Cu^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarının önderiştirilmesinde kullanmışlardır. Geri alma çözeltisi olarak nitrik asit kullanmışlar ve metal iyonlarının derişimlerini FAAS ile tayin etmişlerdir. Kalibrasyon eğrilerini Cd^{2+} , Cu^{2+} ve Pb^{2+} için sırasıyla 0,2–25,0; 0,2–20,0 ve 3,0–70,0 ng/mL aralığında elde etmişlerdir. Cd^{2+} , Cu^{2+} ve Pb^{2+} için sınır değerler ise sırasıyla 0,12; 0,15 ve 1,38 ng/mL olarak bulunmuştur. Sonuç olarak, geliştirilen katı faz ekstraksiyonu ile su ve diğer örnekler içindeki Cd^{2+} , Cu^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarının derişimleri belirlenebilmiştir.

Başka bir çalışmada 2,2'–iminodiasetik asit ile modifiye edilmiş grafen oksit adsorbanı kullanılarak mikro katı faz ekstraksiyonu yöntemiyle sulu çözeltilerdeki Cr^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarının derişimi Enerji Dağılımlı X–Işını Floresans Spektrometresi (EDXRF) ile belirlenmiştir. Optimum ön deriştirme koşulları Cr^{3+} ve Cu^{2+} için 1–200 ng/mL iken Zn^{2+} ve Pb^{2+} iyonları için sırasıyla, 1–140 ng/mL ve 1–00 ng/mL olarak belirlenmiştir. Cr^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} ve Pb^{2+} için gözlenebilme sınırları sırasıyla 0,11; 0,06; 0,07 ve 0,08 ng/L olarak bulunmuştur. 50 mL örnek hacimleri için zenginleştirme faktörü 450–1465 aralığında olup geliştirilen yöntem NIST 1640a sertifikalı referans madde ve gerçek numuneler üzerinde uygulanmıştır (Pytlakowska vd., 2018).

Naghizadeh vd. (2018), yumurta kabuğuna manyetik özellik kazandırarak yeni bir adsorban geliştirmişler ve bu adsorbanı Cu^{2+} ile Tl^+ iyonlarının katı faz ekstraksiyonu için kullanmışlardır. Elde edilen adsorbanın karakterizasyonu SEM, FTIR ve X–ray spektrometresi ile gerçekleştirilmiştir. Gözlenebilme sınırını Cu^{2+} için 0,96 ng/L, Tl^+ için 0,17 ng/L olarak bulunmuştur. Cu^{2+} ile Tl^+ için doğrusal aralıklar sırasıyla 0,020–0,420 ng/mL ve 0,005–0,065 ng/mL aralığında elde edilmiştir. Ayrıca manyetik adsorbanın Cu^{2+}

ile Tl^+ adsorpsiyonundan sonra tekrar kullanılabilirliği araştırılmış ve geri alma çözeltileri olarak HCl çözeltilerini kullanılmıştır.

Başka bir çalışmada, 2,2'-piridil-SBA-15 isimli mezogözenekli hibrit adsorban sentezlenmi ve Cu^{2+} iyonlarının önderiştirme parametreleri incelenmiştir. Bu amaçla pH, eluent hacmi, örnek akış hızı, yabancı iyon etkisi gibi parametreler incelenmiştir. Elüent olarak 1M HNO_3 kullanıldığında gözlenebilme sınırı 0,38 $\mu g/L$, zenginleştirme faktörü ise 66,6 olarak elde edilmiştir (Imran vd., 2019).

Ngeontae vd. (2009), amido amidoksim grupları içeren silika jele kimyasal modifikasyon işlemi uygulayarak elde ettikleri adsorbanı, Cu^{2+} iyonunun önderiştirildikten sonra FASS ile tayini amacıyla kullanılmıştır. pH 4,0-6,0 aralığında çözeltilerinde Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} ve Co^{2+} iyonları varlığında, modifiye adsorbanın Cu^{2+} iyonuna karşı yüksek seçicilik gösterdiği gözlenmiştir. Langmuir adsorpsiyon izoterminden elde edilen adsorpsiyon kapasite 0,0163 mmol/g'dır. 0,04 g adsorban kullanıldığı durumda, en yüksek geri kazanım verimi 4,0 mL/dk akış hızında elde edilmiştir. Geri alma çözeltileri olarak 5 mL % 1'lik HNO_3 kullanılmıştır. Geliştirilen yöntemin gerçek örneklere uygulanabilirliği musluk suyu, havuz suyu ve deniz suyu ile incelenmiş ve geri kazanım verimleri sırasıyla % 96, % 101 ve % 95 olarak bulunmuştur.

3. ADSORPSİYON

1785 yılında Lowitz'in bir gözlem yoluyla bulduğu adsorpsiyon, doymamış ve dengesiz moleküller ile katı bir yüzey arasında gerçekleşmektedir. Katı yüzey, sıvı veya gaz fazındaki bir madde ile temas ettirildiği zaman, katı yüzey molekülleri ile diğer moleküllerin atom ve iyonları arasında bir etkileşim olmaktadır. Bu etkileşim sonucu ortamdaki uzaklaştırılmak istenen kirletici, katı yüzeyine bağlanarak ortamdaki uzaklaştırılabilmektedir (Zahoor, 2011). Adsorban, üzerinde adsorpsiyon olayının gerçekleştiği madde; adsorbat ise adsorplanan (adsorban üzerinde biriken) madde olarak tanımlanmaktadır (Noll vd., 1992).

3.1. Adsorpsiyon Türleri

Adsorban ile adsorbat arasındaki çekim kuvvetlerine ve etkileşime bağlı olarak üç farklı adsorpsiyon türü söz konusudur. Tek bir süreçte birden fazla adsorpsiyon türü görülebilmektedir. Sürecin tek bir adsorpsiyon türü ile açıklanması oldukça zordur.

3.1.1. Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon; adsorban ile adsorbat arasında Van der Waals kuvvetlerinin etkileşimi sonucu meydana gelen adsorpsiyon türüdür. Adsorpsiyon ısı -20 kJ/mol civarında olup, adsorpsiyon tersinir, adsorplanma tek veya çok tabakalı gerçekleşmektedir. Adsorbat, adsorban yüzeyinde birikir ve gevşek bir tabaka oluşturarak sabit bir yere bağlanmaz. Bu şekilde adsorbat, adsorbanın tüm yüzeyine yayılarak ideal bir adsorplama işlemi gerçekleştirmektedir (Gregg ve Sing, 1982; Özer, 2000; Sarıkaya, 2000).

3.1.2. Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon; adsorban ile adsorbat arasında iyonik veya kovalent bağların kopması veya oluşması sonucu meydana gelen etkileşimdir. Adsorpsiyon ısı $10-50$ kJ/mol olup adsorpsiyon tersinmez, adsorplanma tek tabakalı gerçekleşmektedir. Adsorbat, adsorban yüzeyine kimyasal bağlarla bağlandığı için hareket edemez.

Adsorbanın adsorplama kapasitesi düşer. Bundan dolayı, kullanılan adsorbanın veya adsorbatın geri kazanılması mümkün olmamaktadır (Sarıkaya, 2003; Beler Baykal, 2010; Güneren, 2010; Noll vd., 1991).

3.1.3. Elektrostatik adsorpsiyon

Elektrostatik adsorpsiyon; zıt yüklere sahip adsorban ile adsorbat moleküllerinin birbirini çekmesi sonucu meydana gelen etkileşimdir. Bu etkileşim türünde, iyon yükleri ve adsorbanın gözenek yapısı önemli olmaktadır. Bu tür adsorpsiyonda, yükü fazla ve çapı küçük olan adsorbat iyonu adsorban yüzeyine daha iyi tutunmaktadır. Eğer iyonların yükü eşit ise bu durumda çapı küçük olan iyon daha iyi adsorbe olmaktadır (Belers Baykal, 2010; Güneren, 2010).

3.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

3.2.1. Adsorbanın özellikleri

Adsorpsiyon veriminin yüksek olması adsorbanın spesifik yüzey alanının büyüklüğüne bağlıdır. Yüzey alanı ise, adsorbanın gözenekli yapıda olması yani tanecik boyutu ile ilişkilidir. adsorbat molekülleri büyük ise gözenek boyutu büyük olan adsorban üzerine tutunabilme şansları artmakta, küçük ise adsorpsiyon süreci hızlanmaktadır (Kayacan, 2007; Etcı, 2008).

Uluslar Arası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (International Union of Pure and Applied Chemistry–IUPAC) tarafından adsorban olarak kullanılacak maddeler, gözenek boyutları bakımından dört gruba ayrılmıştır.

- 0,4 nm'den küçük olanlar submikro gözenekli,
- 1 ile 0,4 nm arasında olanlar mikro gözenekli,
- 25 ile 1 nm arasında olanlar mezo gözenekli,
- 25 nm'den büyük olanlar makro gözeneklidir.

Adsorpsiyon sırasında, adsorbat molekülleri makro gözenekli adsorbanların içine girmekte, mezo gözenekli adsorbanların iç bölgelerine ilerlemekte, mikro gözenekli adsorbanların yüzeyinde tutunmaktadır (Gerhartz, 1986).

3.2.2. Adsorbatın özellikleri

Bir adsorpsiyon olayında adsorbatın çözeltilerden ayrılarak adsorban üzerinde tutunması gerekmektedir. İyi çözünen bileşikler, hidrofilik yapılarından dolayı hidrofobik olanlara göre adsorban yüzeyinde daha az tutunurlar. Bazı adsorpsiyon süreçlerinde, suda kolay çözünebilir bileşikler adsorbana kolaylıkla tutunurken, suda az çözünenler ise kolay kolay adsorplanamamaktadır. Adsorbatın suda az çözünmesi ya da çok çözünmesi, adsorpsiyon sürecinde farklı sonuçlar ortaya çıkarabilmektedir (Mustafaoğlu, 2011).

3.2.3. pH

Hidrojen ve hidroksit iyonları adsorban yüzeyine iyi adsorplandıkları için diğer iyonların adsorpsiyonu ortam pH'ından etkilenmektedir (Weber, 1972). Ortamın pH değeri arttığında veya azaldığında, hidrojen ve hidroksit iyonları ile adsorbat molekülleri arasında yüzeye bağlanma yarışı meydana gelmektedir. Çözeltilerin nötr olduğu pH değerlerinde, hidrojen ve hidroksitin etkisi azaldığı için adsorbatın adsorpsiyon hızları artmaktadır (Kayacan, 2007; Etcı, 2008).

3.2.4. Karıştırma hızı

Adsorpsiyon süreçlerinin fiziksel veya kimyasal olma durumuna bağlı olarak karıştırma hızının etkisi değişmektedir. Genellikle karıştırma hızı arttıkça adsorban ile adsorbatın etkileşimi daha fazla olacağı için adsorpsiyon hızı artabilmektedir. Bazen karıştırma hızının çok yüksek olması adsorban ile adsorbat arasındaki bağı bozabilmekte ve karıştırma esnasında çözeltilerde kayıplar meydana gelebilmektedir (Mustafaoğlu, 2011).

3.2.5. Sıcaklık

Adsorpsiyon hızını ve verimini etkileyen parametrelerden biri de sıcaklıktır. Adsorpsiyon süreçleri genellikle ekzotermik olmakla birlikte difüzyon işlemleri ise endotermiktir. Bundan dolayı ısı artışı ile birlikte adsorpsiyon hızı artarken adsorpsiyon kapasitesi düşebilmektedir (Mall vd., 2006).

3.2.6. Yüzey gerilimi

Adsorpsiyon süreci boyunca yüzey gerilimi azaltıldığında yüzey genişlemektedir. Yüzey gerilimi, çözeltinin sıcaklık artışı ve çözeltiliye ilave edilecek uçucu olmayan bir katı ile azaltılabilmektedir. Gerilim azaldığı için sıvı fazı oluşturan moleküller arası mevcut bağlar kopup yeni bağlar oluşabilmektedir. Bu sayede de adsorban ile adsorbat arasında daha iyi bir etkileşim gerçekleşebilmektedir (Kayacan, 2007; Etcı, 2008).

3.2.7. Temas yüzeyi

Adsorban ile adsorbat arasındaki temas süresi adsorpsiyon sürecine etki eden önemli bir parametredir. Adsorpsiyonun ilk aşamasında, adsorbanın yüzey alanı fazla olduğunda adsorbat molekülleri rahatlıkla yüzeye bağlanabilmektedir. Temas süresi ilerledikçe, bağlanma olayı azalmakta ve adsorplama oranı düşmeye başlamaktadır. Gözenek boyutunun çok küçük olduğu adsorbanlarda denge noktasına kısa sürede ulaşılırken, gözenek boyutu fazla ya da büyük olan adsorbanlarda denge noktasına daha geç ulaşılmaktadır (Mall vd., 2006).

3.3. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon mekanizması ve kinetiğinin bilinmesi, adsorpsiyon süreçlerinin aydınlatılabilmesi için çok önemlidir. Adsorpsiyonun kinetiği; pH, temas süresi, sıcaklık, karıştırma hızı, yüzey alanı gibi parametrelere bağlı olarak değişiklik gösterebilmektedir. Başlangıç adsorbat derişiminin, adsorban miktarı ve temas süresi değerleri kullanılarak bir adsorpsiyon sürecine ait kinetik parametreler hesaplanabilmektedir (Li vd., 2008; Rao vd., 2009). Bu şekilde elde edilen bilgilerle su arıtımında kesikli sistemlerin optimum koşulları

belirlenebilmektedir (Li vd., 2008; Özcan vd., 2009). Adsorpsiyon kinetiği ve mekanizmalarının belirlenebilmesi için birçok kinetik modeli geliştirilmiş ve geliştirilmektedir. Yalancı–birinci–dereceden kinetik modeli ve yalancı–ikinci–dereceden kinetik modeli bu kinetik modellerinin başında gelmektedir (Lewinsky, 2007).

3.3.1. Yalancı–birinci–dereceden kinetik modeli

1898 yılında Lagergren tarafından önerilen yalancı–birinci–dereceden kinetik modeli ile katı–sıvı sistemleri için adsorban kapasitesinin zamanla değişimi ifade edilmektedir. Lagergren kinetik modeline ait doğrusal olmayan ve doğrusal ifadeler Eşitlik 3.1 ve Eşitlik 3.2’de gösterilmiştir

$$q_t = q_d [1 - \exp(-k_1 t)] \quad (3.1)$$

$$\ln(q_d - q_t) = \ln q_d - k_1 t \quad (3.2)$$

Burada;

t : Zaman (dk),

k_1 : Yalancı–birinci–dereceden hız sabiti (1/dk),

q_d : Dengedeki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g),

q_t : Herhangi bir zamandaki adsorbat miktarını (mg/g) göstermektedir (Lagergren, 1898).

3.3.2. Yalancı–ikinci–dereceden kinetik modeli

Ho ve McKay tarafından geliştirilen yalancı–ikinci–dereceden kinetik modeline göre adsorban ile adsorbat arasında kimyasal bir etkileşim söz konusudur. Yalancı–ikinci–dereceden kinetik modeline ait doğrusal olmayan ve doğrusal ifadeler Eşitlik 3.3 ve Eşitlik 3.4’te verilmiştir.

$$q_t = \frac{k_2 q_d^2 t}{1 + k_2 q_d t} \quad (3.3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_d^2} + \frac{1}{q_d} t \quad (3.4)$$

Burada;

k_2 : Yalancı-ikinci-dereceden hız sabiti (g/mg dk) (Ho and McKay 1998).

3.4. Adsorpsiyon İzotermi

Sabit sıcaklıkta, adsorplanan madde miktarının başlangıç derişimi ile değişimini veren grafiklere adsorpsiyon izotermi denilmektedir. Birim adsorban kütlesi başına adsorplanan adsorbat miktarı ile derişim arasındaki ilişkiyi belirleyebilmek için adsorpsiyon izotermlerinden yararlanılmaktadır. Kısaca matematiksel olarak denge, adsorpsiyon izotermi ile açıklanmaya çalışılmaktadır (Sarıkaya, 2000). Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modelleri ile birlikte adsorpsiyon çalışmalarında pek çok izoterm modeli kullanılmaktadır.

3.4.1. Langmuir izoterm modeli

1916 yılında Langmuir tarafından kimyasal adsorpsiyon süreci için çok basit bir denklem elde edilmiştir. Bu denkleme göre; adsorban üzerinde belirli bağlanma bölgeleri vardır. Bu bölgelere sadece bir molekül tutunabilmekte ve farklı bölgelere bağlanmış moleküller arasında da hiç bir etkileşim olmamaktadır. Ayrıca bağlanan moleküller adsorban üzerinde hareket etmemektedirler. Sonuç olarak Langmuir izoterm modeline göre adsorpsiyon; tek tabakalı, homojen, fiziksel bir süreç olarak gerçekleşmektedir (Aksu ve Yener, 2001; Ho ve Wang, 2003).

Langmuir izoterm modeline ait doğrusal olmayan ve doğrusal eşitlikleri Eşitlik 3.5 ve Eşitlik 3.6'da gösterilmiştir (Langmuir, 1918).

$$q_d = \frac{q_{mak} K_L C_d}{1 + K_L C_d} \quad (3.5)$$

$$\frac{1}{q_d} = \frac{1}{q_{mak}} + \left(\frac{1}{q_{mak} K_L} \right) \frac{1}{C_d} \quad (3.6)$$

Burada;

q_d : Dengedeki birim adsorban üzerine adsorplanan adsorbat miktarı (mg/g),

q_{mak} : Maksimum tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesi (mg/g),

C_d : Dengede çözültide kalan maddenin derişimi (mg/L)

K_L : Langmuir izoterm sabitidir (L/mg)

Adsorpsiyonun istemli olup olmadığını belirlemek için ayırma faktörü veya denge parametresi olarak tanımlanan ve aşağıdaki eşitlikte verilen R_L değeri hesaplanmaktadır (Hall, et al., 1966).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_d} \quad (3.7)$$

Burada;

C_d : Maddenin çözültideki başlangıç derişimidir (mg/L).

3.4.2. Freundlich izoterm modeli

Başlangıçta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı hızlı bir şekilde artmakta ve belirli bir süreden sonra ise adsorban yüzeyinin doygunluğa ulaşmasıyla yavaş yavaş azalmaktadır.

Freundlich izoterm modelinin doğrusal olmayan ve doğrusal eşitlikleri Eşitlik 3.8 ve Eşitlik 3.9'da verilmiştir.

$$q_d = K_F C_d^{\frac{1}{n}} \quad (3.8)$$

$$\ln q_d = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_d \quad (3.9)$$

Burada;

K_F : (L/g) ve n (birimsiz) Freundlich izoterm sabitleridir (Freundlich, 1906).

3.4.3. Dubinin–Radushkevich (D–R) izoterm modeli

Bu izoterm modeli, düşük derişim aralığında homojen ve heterojen yüzeylerde gerçekleşen adsorpsiyonlar için kullanılmaktadır.

D–R izoterm modelinin doğrusal olmayan ve doğrusal eşitlikleri Eşitlik 3.10 ve Eşitlik.11’da gösterilmiştir (Dubinin and Radushkevich, 1947).

$$q_d = (q_m) \exp(-\beta_\varepsilon^2) \quad (3.10)$$

$$\ln q_d = \ln q_m - \beta_\varepsilon^2 \quad (3.11)$$

Burada;

β : Adsorbatın 1 molü başına adsorpsiyon ortalama serbest enerjisiyle ilgili sabit (mol^2/J^2),

q_d : Dengede adsorplanan madde miktarı (mol/g),

q_m : Teorik doygunluk kapasitesi (mol/g),

ε : Polanyi potansiyelidir (mol/kJ).

Polanyi potansiyelini tanımlayan eşitlik ise aşağıda verilmektedir:

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_d} \right) \quad (3.12)$$

Bu formülde;

R: İdeal gaz sabiti (J/mol K),

T: Mutlak sıcaklıktır (K).

3.5. Adsorpsiyon İle İlgili Yapılan Çalışmalar

Pb^{2+} , Cd^{2+} ile Cu^{2+} iyonlarının kitosan temelli sorban ile gideriminde optimum pH 5,5 ve denge süresi 1440 dk olarak belirlenmiştir (Paulino vd., 2011).

Cu^{2+} iyonu giderimi için kitosan/poliakrilik sorbanı kullanılarak 50 dk gibi bir sürede adsorpsiyon kapasitesi 177 mg/g ulaşmış ve hazırlanan sorban ile tekrar kullanılabilirlik parametreleri incelenmiştir (Yan vd., 2012).

Pb^{2+} ve N^{2+} iyonlarının gideriminde pH 6,0'da ayarlanarak manyetik kitosan sorbanı ile sırasıyla % 75,1 ve % 90,5 giderim verimleri ve 52,6 mg/g ve 63,3 mg/g sorpsiyon kapasitesi değerleri elde edilmiştir (Tran vd., 2010).

Cd^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının sorpsiyon özellikleri bentonit kullanılarak incelenmiştir. pH 5,0'de 1440 dklık bir denge süresinde adsorpsiyon kapasiteleri her bir iyon için sırasıyla 63,3 mg/g ve 27,9 mg/g olarak belirlenmiştir (Mockovciakova vd. 2010).

Huang vd. (2009), Cu^{2+} iyonu için manyetik kitosan sorbanı pH 6,0'da 60 dk'lık bir sürede 78,1 mg/g lık bir sorpsiyon kapasitesine ulaşmışlardır.

Zn^{2+} ve Cu^{2+} iyonlarının kitosan sorbanı ile sorpsiyon süreçleri incelenmiş ve optimum şartlar pH 5,0 ve 60 dk olarak belirlenmiştir (Monier, 2012).

Ngomsik vd. (2006) tarafından yapılan bir çalışmada, Ni^{2+} giderimi için kullanılan manyetik sorban ile pH 8'de 2880 dklık bir denge süresi sonucunda 24,7 mg/g'lık bir adsorpsiyon kapasitesi elde edilmiştir.

Cu^{2+} ve Ni^{2+} sorpsiyonu için kitosan ile modifiye edilmiş sorban kullanılarak sorpsiyon koşulları incelenmiştir. Cu^{2+} iyonu için 66,7 mg/g, Ni^{2+} iyonu için 15,3 mg/g adsorpsiyon kapasiteleri elde edilmiştir. En az 5 döngü boyunca adsorbanın tekrar kullanılabilirliği belirlenmiştir (Zhou vd., 2009).

Kara vd. (2018), metakaolen esaslı bir jeopolimer ile Mn^{2+} ve Co^{2+} iyonlarını sulu çözeltilerden uzaklaştırmışlardır. Adsorpsiyon sürecine etki eden başlangıç pH'ı, adsorban miktarı, etkileşim süresi, başlangıç metal iyonu derişimi gibi parametreleri incelemişlerdir. Mn^{2+} ve Co^{2+} iyonlarının yalancı-ikinci-dereceden kinetik modeline uyduğu görülürken,

Langmuir izoterm modelinden elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri ise sırasıyla 72,34 mg/g ve 69,23 mg/g olarak elde edilmiştir.

Çelik vd. (2017) tarafından yapılan bir çalışmada, Cd²⁺ iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için *Thamnidium elegans* hücreleri/polimer kompoziti adsorban olarak kullanılmıştır. Adsorpsiyon deneyleri, kesikli ve sürekli sistemde ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon koşulları için sırasıyla kesikli sistemde pH, adsorban miktarı, etkileşim süresi, başlangıç metal iyonu derişimi, sürekli sistemde ise akış hızı ve tekrar kullanılabilirlik potansiyeli incelenmiştir. Elde edilen verilerin yalancı-ikinci-dereceden kinetik modeli ve Langmuir izoterm modeli ile uyumlu olduğu bulunmuştur. Adsorpsiyon kapasitesi ise 123,76 mg/g olarak elde edilmiştir.

Tunali Akar vd. (2006), *Cephalosporium aphidicola* biyosorbanı kullanarak Pb²⁺ sorpsiyonu üzerine pH, etkileşim süresi, başlangıç Pb²⁺ derişimi, sıcaklık ve sorban miktarının etkisini incelenmiştir. Sorpsiyon denge süresi 30 dk olarak bulunmuş ve veriler yalancı-ikinci-dereceden kinetik modeli ile tanımlanmıştır. En yüksek sorpsiyon kapasitesi $4,46 \times 10^{-4}$ mol/g olarak bulunmuştur.

4. ÖNDERİŞTİRME

Elementlerin tayini esnasında tayin edilecek elementten, cihazdan ve yöntemden kaynaklanan bazı problemler oluşabilmektedir. Eser düzeydeki elementlerin tayininde oluşabilecek problemlerin çözülmesi ve daha yüksek verime ulaşabilmesi için, analizden önce matriks bileşenlerinin uzaklaştırılması ve eser elementin derişiminin artırılması gerekmektedir. Tayin edilemeyecek derişimlerdeki elementleri ölçülebilecek seviyeye getirmek için yapılan işlemlerin geneline “önderiştirme” denmektedir (Koluman, 2014).

4.1. Geri Kazanım Verimi

Geri kazanım verimi Eşitlik 4.1’deki gibi hesaplanmaktadır.

$$R_T = \frac{Q_T}{Q_T^o} \times 100 \quad (4.1)$$

Burada;

R_T : Geri kazanım verimi

Q_T : Önderiştirmeden sonraki tayin edilen element miktarı (mg/L)

Q_T^o : Önderiştirmeden önceki tayin edilen element miktarı (mg/L) (Mertz, 1987).

İdeal bir ayırmada, tayin edilecek elementin geri kazanım verimi %100 olmalıdır. Teorikte %100 verim olması beklenirken, uygulamada %99’dan daha yüksek bir verime ulaşmak çoğu zaman mümkün olmamaktadır. Bunun nedenleri şu şekilde sıralanabilmektedir:

- Çözme ve önderiştirme esnasında çözeltinin buharlaşması,
- Ayırma işlemi esnasında kayıplar,
- Kullanılan kaplardan kaynaklanan hatalar,
- Kullanılan cihazlardan kaynaklanan hatalar,
- Deney esnasında dikkatsizlik,
- Örnek hacminin ve derişiminin çok küçük olması (Zolotov, 1978).

4.2. Önderiştirme Katsayısı

Tayin edilen elementin zenginleştirme katsayısı/faktörü veya önderiştirme katsayısı/faktörü Eşitlik 4.2’de verilmektedir.

$$F = \frac{\frac{Q_T}{Q_M}}{\frac{Q_T^o}{Q_M^o}} \quad (4.2)$$

Burda;

Q_M : Önderiştirmeden sonraki matriks miktarı (mg/L)

Q_M^o : Önderiştirmeden önceki matriks miktarı (mg/L)

Önderiştirme katsayısı, tayin edilecek elementin derişimine ve kullanılacak tayin yöntemine bağlıdır. Önderiştirme yöntemlerinde 10^5 ’ten daha büyük bir önderiştirme katsayısına ulaşılacak istenmekle birlikte, çoğu inorganik tayin 10^2 – 10^4 ’lük bir önderiştirme katsayısı yeterli olabilmektedir (Seyfi, 2014).

4.3. Örnek Miktarı

0,1–10 g aralığındaki katı örnekler ile 10–100 mL aralığındaki sıvı örnekler, ppm veya ppb’den daha düşük miktarlardaki eser elementlerin önderiştirilmesi için kullanılır. Teorik olarak sonsuz büyüklükteki örnek hacmi ile sonsuz küçüklükteki örnek derişiminin, önderiştirme yöntemleriyle tayini mümkün olsa da, gerçekte bu bilgi geçersiz olmaktadır. Alınacak örnek hacmi 2 önemli faktöre bağlıdır:

- Tayin edilecek elementin derişimi,
- Kullanılan yöntemin gözlenebilme sınırı (LOD)

Düşük derişimlerdeki tayin seviyeleri kayıp, kirlenme ve girişimlerle sınırlanmaktadır. Bu sınırlılıktan dolayı, örnek hacminin artırılması ile gözlenebilme sınırı genişletilememektedir. Çoğu zaman önderiştirme için çok büyük örnek hacmi kullanılması, zaman kaybına neden olabilmektedir. Ayrıca saf metal ve metal bileşikleri, bazı örneklerle

birlikte doğal ve yapay maddeler bazen çok pahalı olabilmekte bazen ise çok küçük miktarlarda temin edilebildiği için büyük örnek hacimleri ile çalışmak imkansız olabilmektedir (Er, 2011).

4.4. Öderiştirme Yöntemleri

Eser element tayinlerinde kullanılan önderiştirme yöntemleri; buharlaştırma, iyon değiştirme, birlikte çöktürme, flotasyon, uçuculuk, elektrolitik biriktirme, sıvı-sıvı ekstraksiyonu ve katı faz ekstraksiyonu (SPE) sıralanabilmektedir.

4.4.1. Buharlaştırma

Buharlaştırma, yaygın bir şekilde kullanılan bir önderiştirme yöntemidir. Bu yöntemde göre uçuculuğu yüksek olmayan metallerin çözeltileri kaynatılır ve çözücü uzaklaştırılarak metaller deriştirilir. Yöntemin iki tane dezavantajı bulunmaktadır. Bunlar;

- Uçuculuğu yüksek olan metallere uygulanamaması,
- Önderiştirme esnasında metallerle birlikte ortamda bulunan yabancı maddelerin de önderiştirilmesidir (Topuz, 2010).

4.4.2. İyon değiştirme

İyon değiştirme yöntemi, çalışmada kullanılacak katı maddenin yapısındaki iyonlar ile, çözelti içerisindeki aynı cins iyonların yerdeğiştirme esasına dayanmaktadır. Bu yöntemde göre, büyük hacimli örnek çözeltileri, katı madde üzerinden geçirilmekte ve uygun bir geri alma çözeltisi ile geri alınarak önderiştirme işlemi gerçekleştirilmektedir. Elde edilen önderiştirme katsayısı ise 10^3 ile 10^5 aralığında elde edilmektedir.

Kullanılan katı maddeler, organik ve inorganik olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. İyon değiştirici olarak kullanılan organik katı maddeler, 1937 yıllarından beri kullanılmaktadır. Bu organik maddeler yapılarında birden fazla iyon ile fonksiyonel grup bulunduran büyük moleküllü maddelerdir. İnorganik maddeler ise yaklaşık olarak simya döneminden beri bilinmekte olan kil ve zeolit türü doğal minerallerdir. İyon değiştirici

olarak kullanılacak katılarda dikkat edilmesi gerekenler, değiştirme kapasitesi, rejenerasyon, fonksiyonel grup seğimliliği ve değiştirme hızı şeklinde sıralanabilmektedir (Kantürer, 2012).

4.4.3. Birlikte çöktürme

Organik veya inorganik özelliklere sahip ve yüzey alanı büyük çökelekler oluşturularak, tayin edilecek element veya elementler bu çökelek üzerinde adsorplanmaktadır. Tayin edilecek elementler, ayrı ayrı ayrılabildeği gibi bileşenler halinde de ayrılabilir. Ortamın pH'ı ayarlanarak çöktürmede seğimlilik sağlanabilmektedir (Hazer, 2003).

Bu yöntem ile eser elementlerin ayrılmasında kullanılan taşıyıcılara kolektör adı verilmektedir. Taşıyıcıların adsorplama özelliğinden faydalanılarak, tayin edilecek elementler bileşenlerinden ayrılmaktadır. Girişim yapabilecek iyonların engellenmesinde, için 50–200 mL örnek hacimleri için 5–10 mg taşıyıcı kullanılmaktadır. Çöktürme işleminin bitince, çökelek ve çözelti birbirinden ayrılarak tayin edilecek elementler analiz edilmektedir.

Birlikte çöktürme yöntemi, ucuz bir teknik olmasının yanı sıra, adsorpsiyonla birlikte mekanik sürüklenme ve hapsolme gibi olayların da gerçekleşebilmesinden dolayı çeşitli dezavantajlara sahiptir (Çolak, 2013).

4.4.4. Flotasyon

Flotasyon; diğer ismi ile yüzdürme yöntemi, çözelti içerisinde bulunan kolloidlerin, çökeleğin ve katı taneciklerin gaz kabarcıkları kullanılarak çözelti yüzeyinde toplanmasıdır. Bu yöntemde, hidrofobik ve hidrofilik maddeler ayrılabilir. Hidrofobik maddeler, gaz kabarcıkları ile kolaylıkla yüzeyde toplanabilirken hidrofilik maddeler ise ilk olarak yüzey aktif madde kullanılarak hidrofobik özellik kazandırılmakta ve ardından yüzeyde toplanabilmektedirler.

Ortam pH'ı, sıcaklık, çözelti derişimi, iyonik şiddet ve gaz akış hızı gibi parametreler flotasyon yöntemini etkilemektedir. Yaygın olarak kullanılan inorganik çöktürücüler $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ve $\text{Al}(\text{OH})_3$; organik çöktürücüler ile tiyoanilidin, 1-nitroso-2-naftanol, ditizon, 2-merkaptobenzimidazol; yüzey aktif maddeler ise sodyumoleat, dodesilamin, sodyum dodesil sülfonat ve okta desilamindir (Alfassi ve Wai, 1992; Zolotov ve Kuzmın, 1990).

4.4.5. Uçuculuk

Uçuculuk, uçuculuğu yüksek veya kolaylıkla uçucu hale getirilebilecek bazı elementler için kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemde, matriks ile tayin edilecek element arasındaki uçuculuk farkının yüksek olması gerekmektedir. Uçuculuk yöntemiyle önderiştirme işlemi 2 farklı şekilde yapılabilmektedir. Birinci yöntemde, sadece tayin edilecek element, ikinci yöntemde ise hem matriks hem de tayin edilecek element uçurulabilmektedir. Bu yöntemin iki dezavantajı vardır;

- İnorganik analizlerde kullanımı pek yaygın değildir.
- Büyük hacimlerdeki örnek hacimleri için kullanışlı değildir (Şahan, 2006).

4.4.6. Elektrolitik biriktirme

Çeşitli çözeltilerden ağır metallerin önderiştirilmesinde yaygın olarak kullanılan önderiştirme yöntemlerinden biri de elektrolitik zenginleştirmedir. Elektrolitik zenginleştirmede, potansiyel kontrollü elektroliz ile sıyırma yöntemleri kullanılmaktadır. Tayin edilecek elementin elektrolitik zenginleştirilmesinde elektrolit ile numune bileşimi, elektroliz hücresi, elektrot türü ve şekli gibi parametreler önemli rol oynamaktadır (Kılınç, 2001).

4.4.7. Sıvı-sıvı ekstraksiyon

Sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemi, organik ve inorganik bileşenlerin saflaştırılmasında, ayrılmasında ve önderiştirilmesinde basit, geniş ve hızlı olmakla birlikte kimyasal ayırma yöntemleri arasında en eski zamanlardan beri kullanılmaktadır (Alizadeh,

2002; Hirayama, 2005). Bu yöntemin temel prensibi, birbiriyle karışmayan iki farklı sıvı içerisinde tayin edilecek element ve bileşenlerinin çözünürlüklerinin farklı olmasıdır (Marczenko, 1986; Zolotov, 1990).

4.4.8. Katı faz ekstraksiyonu (SPE)

Katı faz ekstraksiyonu, tayin edilecek elementin çözelti ortamından kolon, tüp veya disk kullanılarak katı bir yüzeye ekstrakte edilip, daha sonra katı yüzeyinden de geri alma çözeltisi ile çok küçük hacimde toplanmasıdır. Tayin edilecek elementin katı yüzeyinde toplanmasına adsorpsiyon, geri alma çözeltisi ile çözelti ortamına alınmasına desorpsiyon adı verilmektedir.

Katı faz ekstraksiyonu üç aşamada gerçekleştirilmektedir. Bunlar;

- **Yükleme:** Uygun bir pompa ile hacim, süre ve akış hızı ayarlanarak katı faz üzerinden numune çözeltisinin geçirilmesidir.
- **Yıkama:** Katı faz üzerinden uygun bir çözücü geçirilerek ortamdaki makriks bileşenlerinin katı faz üzerinden uzaklaştırılma işlemidir.
- **Geri alma:** Katı faz üzerinde tutulan analitin uygun bir çözücü kullanılarak çözelti ortamına alınmasıdır (Camel, 2003).

Katı faz ekstraksiyonu ile önderiştirmenin diğer önderiştirme yöntemlerine göre daha fazla uygulanabilir olması ve tercih edilmesinin sebepleri şunlardır:

- Analiz için geçen sürenin kısa olması ve daha hızlı sonuç alınması,
- Basit bir laboratuvar ortamında bile uygulanabilir olması,
- Kullanılan çözücü miktarının az olması,
- Küçük miktarlardaki geri kazanma çözeltileri ile yüksek geri kazanım verimi elde edilmesi,
- Doğruluğun yüksek olması,
- Emülsiyon oluşma probleminin olmaması,

- Düşük hacimli örnek ve çözeltilerle çalışıldığı için çevreyi kirlileme riskinin düşük olması,
- Tekrarlanabilirliğin yüksek olmasıdır (Soylak vd., 2001; Preetha vd., 2002; Yavuz ve Aksoy, 2006; He vd., 2007).

4.4.8.1. Katı faz ekstraksiyonuna etki eden parametreler

a. Şartlandırma (Yıkama)

- **Yıkama basamağı:** Katı faz olarak kullanılacak adsorban, eser düzeyde bazı matriksleri içerebilmektedir. Önderiştirme sürecinin etkilenmemesi için yıkama işlemi birkaç defa tekrarlanmalıdır.
- **Çözücü şartlandırması:** Adsorbanın üzerindeki kirliliklerin ve havanın uzaklaştırılması için bu basamak titizlikle uygulanmalıdır. Bunun için fonksiyonel grupların işlevselliği açısından koşullandırma çözeltilisinin seçimi adsorbanın yapısına uygun olmalıdır.

b. Yükleme

- **Numune hacmi:** Önderiştirmede kullanılacak örnek hacmi, adsorban miktarı, adsorbanın yapısı, tayin edilecek elementin yapısı ve derişimine bağlı olarak değişiklik gösterebilmektedir. Ayrıca önderiştirme katsayısının büyüklüğü örnek hacmi ile doğru orantılı olarak değişmektedir.
- **Numune pH'ı:** Katı faz, ortam pH'ından önemli derecede etkilenmektedir. Numune çözeltilisinin pH'ı ayarlanarak tayin edilecek elementin adsorban üzerine seçici olarak tutunması sağlanmakta ve yüksek bir geri kazanma verimine ulaşılabilir.
- **Numune akış hızı:** Akış hızı, tayini gerçekleştirilecek element ile adsorbanın etkileşim süresinin ayarlanarak analitin adsorban üzerinde tutunmasını kolaylaştıran önemli bir parametredir (Camel, 2003).

- **Numune matriksi:** Tayin edilecek elementin ayrılması ve önderiştirilmesinde, matriks bileşenleri önemli bir yere sahiptir. Numune içerisinde ligantların bulunmasıyla, analitin adsorban üzerinde tutunması kolaylaşmakta ve matriks etkileri azalmaktadır. Ayrıca, ligantların varlığı kullanılan önderiştirme yöntemine seçicilik kazandırmaktadır.

c. Geri alma

- **Geri alma çözeltisi yapısı:** Kullanılan yöntemle uyumluluk, seçicilik ve verimlilik özellikleri açısından geri alma çözeltisinin yapısı, önderiştirme sürecini etkilemektedir. Ayrıca, kullanılacak geri alma çözeltisi, seçicilik ve kullanılan analiz tekniği ile uyumlu olduğu zaman, geri kazanma verimi o oranda yüksek olmaktadır. Önderiştirme çalışmalarında yaygın olarak kullanılan geri alma çözeltileri; inorganik asitler, aseton ve alkollerdir (Madrakian vd., 2008; Ghaedi vd., 2009).
- **Geri alma çözeltisinin pH'ı:** Adsorban üzerinde tutunan analitin yüksek bir verimlilikle geri kazanımı için geri alma çözeltisi ortamın pH'ına uygun olmalıdır.
- **Geri alma çözeltisinin hacmi:** Geri alma çözeltisinin hacmi ne kadar küçük olursa geri kazanma yüzdesi o oranda yüksek olmaktadır. Ayrıca geri kazanma çözeltisinin hacmi ve derişimi arttıkça, FAAS ile gerçekleştirilen analizlerde problem oluşabilmektedir.
- **Geri alma çözeltisinin akış hızı:** Tayin edilecek analitin geri kazanımı için düşük, aşırı duraklamayı önlemek için de akış hızının yüksek olması gerekmektedir. Aradaki bu dengenin sağlanabilmesi için, akış hızının optimizasyonu yapılmalıdır (Camel, 2003).

4.5. Önderiştirme ile İlgili Yapılan Çalışmalar

Kalfa vd. (2009), nano boyutta diboron trioksit/titanyum dioksit kompoziti adsorbanı sentezleyerek Cd^{2+} iyonlarının çeşitli sulardan uzaklaştırılması ve önderiştirilmesi üzerinde çalışmışlardır. Sentezlenen katı fazın yüzey analizleri TEM, SEM ve X-ray difraktometre ile gerçekleştirilmiş ve gözenek boyutu $3,4 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak bulunmuştur. Katı faz ekstraksiyonunu etkileyen örnek çözeltisinin pH'ı, örnek hacmi, akış hızı, geri alma çözeltisinin derişimi ve hacmi gibi çeşitli parametreleri araştırmışlardır. Ayrıca yaygın olarak bulunan matriks iyonlarının etkisini de incelemişler ve Cd^{2+} iyonunun önderiştirme performansının matriks iyonlarından etkilenmediğini bulmuşlardır. Yöntemin doğruluğunu Çay yaprakları GBW-07605 sertifikalı referans materyal ile test etmişlerdir. Optimum koşulları belirledikten sonra, önderiştirme katsayısını 50 ve gözlenebilme sınırını $1,14 \text{ g/L}$ olarak elde etmişlerdir.

2011 yılında yapılan bir çalışmada, nano hibrit ($ZrO_2-B_2O_3$) katı fazı sentezlenerek sularda bulunan Co^{2+} , Cu^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının uzaklaştırılması ve katı faz ekstraksiyonu ile önderiştirilmesi incelenmiştir. Önderiştirme sonrası iyonların analizi FAAS ile gerçekleştirilmiştir. TEM, SEM ve X-ışını difraktometre analizleri kullanılarak sentezlenen katı fazın yüzey özellikleri incelenmiştir. Co^{2+} , Cu^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının kantitatif tayinlerine etki eden başlangıç pH'ı, geri alma çözeltisi türü ve hacmi, örnek çözeltisinin akış hızı ve iyonik şiddet parametreleri araştırılmıştır. Co^{2+} , Cu^{2+} ve Cd^{2+} iyonları için gözlenebilme sınırı değerleri sırasıyla $3,8$; $3,3$ ve $3,1 \text{ g/L}$ olarak bulunmuştur. Co^{2+} , Cu^{2+} ve Cd^{2+} iyonları için adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla $32,2$; $46,5$ ve $109,9 \text{ mg/g}$; adsorpsiyon verimleri ise sırasıyla % 96, % 95 ve % 95 olarak elde edilmiştir (Yalçınkaya vd., 2011).

Bir diğer çalışmada, dimetilgliksim ile modifiye edilen silikajel, Cu^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının sulu çözeltilerden ayrılması ve önderiştirilmesi amacıyla katı faz olarak kullanmıştır. Katı faz ekstraksiyonuna etki eden adsorban miktarı, örnek pH'ı, örnek hacmi, akış hızı, geri alma çözeltisi türü, derişimi ve hacmi ile matriks etkisi parametreleri incelenerek optimum koşullar belirlenmiştir. % 95 güven seviyesinde, Cu^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının geri kazanım verimleri sırasıyla, % 98 ve % 99; gözlenebilme sınırı değerleri

ise sırasıyla 6 ng/mL ve 16,8 ng/mL olarak elde edilmiştir. Kesikli sistemde gerçekleştirilen adsorpsiyon deneyleri sonucunda Cu^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 71,37 ve 68,49 mg/g olarak bulunmuştur (Anılan, 2009)

2014 yılında yapılan bir çalışmada, XAD-761 polimeri, adsorban olarak kullanılmış ve çeşitli su örneklerindeki krom iyonunun ayrılması ve önderiştirilmesi için katı faz ekstraksiyon yöntemi geliştirilmiştir. Önderiştirme sürecine etki eden örnek çözeltisinin pH'ı, örnek çözeltisinin hacmi, akış hızı, geri alma çözeltisi türü, derişimi ve hacmi gibi parametreler optimize edilmiştir. Optimum koşullar belirlendikten sonra 0,2-1,6 mg/L doğrusal çalışma aralığında gözlenebilme sınırı değeri 1,4 µg/L ve zenginleştirme faktörü 83,3 olarak tespit edilmiştir. Geliştirilen yöntemin geçerliliği, doğruluğu ve kesinliği referans maddeler ile tayin edilmiştir (Seyfi, 2014).

Ahmad vd. (2019), polietileni grafen oksit ile immobilize ederek polistiren polimerini sentezlemişler ve bu polimeri atıksu ortamından kolon tekniği ile Pb^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının önderiştirilmesinde kullanmışlardır. Pb^{2+} ve Cd^{2+} iyonları için optimum çözelti pH'ı 6,0 ve 8,0'de önderiştirme katsayıları sırasıyla 833 ve 900 iken, gözlenebilme sınırları sırasıyla 1,5 ng/L ve 1,8 ng/L olarak bulunmuştur. Geliştirilen önderiştirme yöntemi nehir suyu, endüstriyel atıksu ve musluk suyu örneklerine uygulanmış ve Pb^{2+} miktarı sırasıyla 3,8; 28,6 ve 1,2 ng/mL iken, Cd^{2+} miktarı 5,6; 2,2 ve 3,2 ng/mL olarak elde edilmiştir.

5. BAKIRIN GENEL ÖZELLİKLERİ

Bakır; elektrik malzemeleri, endüstri makine parçaları, inşaat, taşıma başta olmak üzere oldukça geniş bir kullanım alanı olan bir metaldir. Günümüzde günlük tüketimi 13 milyonun üzerinde olan bakır metali, bu özelliğiyle dünya çapında en çok kullanılan ikinci metaldir. Ülkelerin endüstriyel gelişmişliğine bağlı olarak, bakır metaline talep her geçen gün daha da artmaktadır (Lemos vd., 2012). Bakır metali, bazı bozulmalar sonucunda sülfidler, oksitler ve silikatlardan serbest kalarak toprağa ve sulara karışabildiği için jeokimya da önemli bir yere sahiptir (Sabermahani vd., 2011).

5.1. Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Doğada 200'den fazla bakır minerali bulunmakla beraber, sadece 20 tanesi bakır cevheri (sülfürleri, oksitleri, kompleks yapıları) olarak değerlendirilebilmektedir (Kamalak, 2006). Bakır metalinin fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Bakır metalinin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Sembolü	Cu	Kaynama Noktası	2595°C
Atom Kütlesi	63,54 g/mL	Erime Noktası	1083°C
Atom Numarası	29	Grubu–Fiziksel Hali	IB–Katı
Elektron Dağılımı	4s ¹ 3d ¹⁰	Yoğunluğu	8,93 g/cm ³
Elektrik İletkenliği (S/m)	5,9.10 ⁷	Sertliği	2,5–3,0 Mohs

5.2. Yararlı Etkileri

Bakır; bitkiler, hayvanlar ve özellikle de insanların hayati fonksiyonlarının devamlılığı için oldukça önemli bir metaldir. İnsan vücudundaki pek çok organın çalışması, enzimlerin üretilmesi için çok düşük düzeylerde de olsa gereklidir. İnsanlar için bakır metalinin yararları şu şekilde özetlenebilir:

- Histaminaz enziminin fonksiyonlarının yerine getirilmesinde,

- Kırık kemiklerin kaynamasında,
- Protein sentezinde,
- Enerji üretiminde,
- Beyin, sinir ve bağ dokusunun gelişiminde,
- Alyuvarların oluşumunda,
- Vücut dokusunun yenilenmesinde,
- Saç ve deri sağlığında,
- Çinko ve C vitamininin kullanılmasında,
- Kalbin çalışmasının düzenlenmesinde,
- Birçok enzimin fonksiyonlarının yerine getirilmesinde bakır metale ihtiyac vardır.

Bakır eksikliği; zayıflık, kemiklerde hassaslık, sinir sisteminde bozukluk gibi birçok hastalığa yol açmaktadır. Bu elementin vücut tarafından emilimi zor olduğu için, besinlerdeki bakırın yaklaşık %5'i kullanılabilir. Bu yüzden; pekmez, portakal, ciğer, fındık, badem, ceviz, bezelye, brokoli, pancar gibi yiyecekler bol bol tüketilmelidir (Kılavuz, 1988).

5.3. Kullanım Alanları

Bakır metalinin elektrik iletkenliği çok yüksek olduğu için, elektrik–elektronik endüstrisinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Ayrıca ısı iletkenliği de yüksek olduğundan dolayı mutfak takımları ve kazan gibi eşyaların yapımında bakır metalinden yararlanılmaktadır. Atmosfer koşullarına karşı dayanıklılığından dolayı ise, çatı kaplama ve kanalizasyon gibi yerlerde kullanılabilir (Erdik, 1993).

Endüstride çeşitli amaçlar için kullanılan bakır alaşımları; bronz, alüminyumlu bronz, alman gümüşü, berilyumlu bronz, kromlu bakır, silisyumlu bakır ve pirinç şeklinde sıralanabilmektedir.

Kullanılan bakır atıklarının birçoğu suya ve toprağa bırakılmakta, bu da çevrede ağır metal kirliliğine sebep olmaktadır. Bakır atığı üreten endüstri kolları aşağıdaki gibi sıralanabilmektedir:

- Plastik endüstrisi,
- Çelik endüstrisi,
- Patlama ocakları,
- Bakır madeni çıkarımı,
- Maden işleyen ve eriten fabrikalar,
- Yem sanayi,
- Organik kimya endüstrisi,
- Anorganik kimya endüstrisi (Kantürer, 2012).

5.4. Zararlı Etkileri

1991 yılında Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı, içme sularında bakır iyonu derişimi 1,3 mg/L olarak belirlerken Dünya Sağlık Örgütü (WHO) ise bakırın sınır değerini 2 mg/L olarak belirlemiştir (Rosen, 2004; World Health Organization, 2004).

Bakır başta olmak üzere birçok ağır metal biyolojik fonksiyonlarından dolayı vazgeçilmez olmakla birlikte her şeyde olduğu gibi bunların da fazlası zararlıdır. İçme sularının taşınmasında kullanılan bakır içerikli sıhhi tesisatlar, korozyona sebep olabilmektedir. Bunun sonucu olarak ise, içme sularının içerdiği bakır iyonu miktarı \leq 0,005 mg/L ve 30 mg/L aralığında değişebilmektedir. İçme sularında 4 mg/L üzerinde bakır bulunması, çeşitli rahatsızlıklara yol açabilmektedir. Bu rahatsızlıklar karaciğer–böbrek bozuklukları, hemoliz hasarları, depresyon, akciğer kanseri, baş ağrıları, karın ağrıları, kusma, ishal, göz–burun tahrişi şeklinde sıralanabilmektedir. Bazı bilimsel makalelere göre ise, uzun süre bakıra maruz kalmak zeka geriliğine neden olabilmektedir (Ayala–Cebrera vd., 2016).

6. ÇİNKONUN GENEL ÖZELLİKLERİ

Çinko metali, 1746 yılında Andreas Maggrat tarafından keşfedilmiştir (Deveci, 2012). Türkiye’de yıllık 60.000 ton civarında çinko metali tüketilmektedir. Bu tüketim miktarının önümüzdeki yıllar içerisinde %4 oranında artması beklenmektedir. Rize’de Çayeli Bakır İşletmeleri’nde 10 milyon sülfür çinko rezervi bulunmakta ve Türkiye’nin en büyük cevherini barındırmaktadır. Türkiye’nin Kayseri Zamantı bölgesindeki çinko rezervleri artan tüketimi karşılayamadığı için İran’dan ithal edilmektedir. Çinko metali, çinko oksidin karbon monoksit ile indirgenmesinden elde edilirken, çok fazla kayıplar olduğu için son zamanlarda ZnSO₄ bileşiğinin elektrolizi ile saf olarak elde edilmektedir (Kolodynska vd., 2009).

6.1. Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Rengi parlak açık gri olup, bileşiklerinde (+2) yükseltgenme basamağına sahiptir. Halojenürler, amin, siyanür ve amonyak türevleri ile kompleks bileşik oluşturabilmektedir (Deveci, 2012). Çinko metalinin fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 6.1’de verilmiştir.

Çizelge 6.1. Çinko metalinin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Sembölü	Zn	Kaynama Noktası	907°C
Atom Kütlesi	65,41 g/mol	Erime Noktası	420°C
Atom Numarası	30	Grubu–Fiziksek	IIB–Katı
		Hali	
Elektron Dağılımı	4s ² 3d ¹⁰	Yoğunluğu	7,14 g/cm ³
Elektrik İletkenliği (S/m)	1,69.10 ⁷	Sertliği	2,5 Mohs

6.2. Yararlı Etkileri

Çinko insan vücudunun ihtiyaç duyduğu önemli bir element olmakla birlikte, insanların günlük alımı 10 ile 20 mg düzeyindedir (Plum vd., 2010). Bazı enzimlerin aktivasyonu için çinko elementi çok önemlidir. Çünkü çinko elementi, karbonik anhidraz,

alkol ve laktat dehidrogenaz enzimlerinin fonksiyonları için gereklidir. İnsan vücudunda pankreasta, kemik, adele ve karaciğerde çinko bulunmaktadır (Sarıkaya, 2003).

Çinko, insan vücuduna gerekli miktarlarda alınmadığı zaman tat–koku kaybı, bağışıklık sisteminde zayıflama, büyüme sorunları, deri sorunları, bebeklerde doğum esnasında ve sonrasında sağlık sorunları, iştah kaybı ve yaraların geç iyileşmesi gibi sorunlar meydana gelebilmektedir (Kawamura, 1997).

6.3. Kullanım Alanları

Çinko, çok aktif bir metal olduğu ve kolay bir şekilde alaşım oluşturabildiği için endüstride yaygın bir kullanım alanına sahiptir. Elektropozitif özelliğinden dolayı demir çelik endüstrisinde, üretilen malzemelerin korozyona karşı korunması için galvanizleme amaçlı kullanılmaktadır. İnşaat sektöründe konstrüksiyon malzeme ve galvanizli sac üretiminde çinkodan yararlanılmaktadır. Otomotiv sektöründe pirinç alaşımı ile döküm kalıplarının yapımında çinko metali kullanılmaktadır (Eroğlu, 2002; Ford, 1992; Cooke ve Poole, 2000).

Erime noktası düşük olduğu için, pirinç alaşımının oluşturulmasında ve kompleks bileşenlerle basınçlı kalıp yapımında çinko metali çok gereklidir (Dinçer, 2007).

ZnO, çinko beyazı olarak bilinmektedir ve plastik, yağlı boya, kauçuk, sabun, lastik, yazıcı mürekkebi, tıbbi ilaçlarda, güneş koruyucu kremlerde ve yazıcı mürekkeplerinde kullanılmaktadır.

ZnS, parlak kadranların yapımında, televizyon ekranlarının yapımında, floresan ışıklarda ve kol saatlerinde floresans özelliğinden dolayı kullanılmaktadır.

ZnCl₂, ahşap koruyucularda ve deodorantlarda kullanılmaktadır (Cooke ve Poole, 2000; Eroğlu, 2002).

6.4. Zararlı Etkileri

1958 yılında WHO tarafından içme sularındaki çinko derişimi 15 mg/L olarak belirlenmiştir. Fakat 1984 yılında İçme Suyu Kalite Yönetmeliği'ne göre suyun tat özellikleri de hesaba katılarak içme sularındaki çinko derişiminin 5 mg/L olması gerektiği belirtilmiştir. İçme Kalite Yönetmeliği'nin 1993 yılındaki baskısında ise, insanlar üzerinde yapılan çalışmalar sonucu, çinko değerinin değişmesine gerek olmadığı ifade edilmiştir (Temelli, 2006).

Çevre Koruma Örgütü (EPA) tarafından yapılan açıklamaya göre, arıtımı yapılan sularda çinko derişimi 2 mg/L olmalıdır. Çinko, EPA'nın toksik ve zararlı maddeler listesinde yer almaktadır (Resmi gazete, 1991).

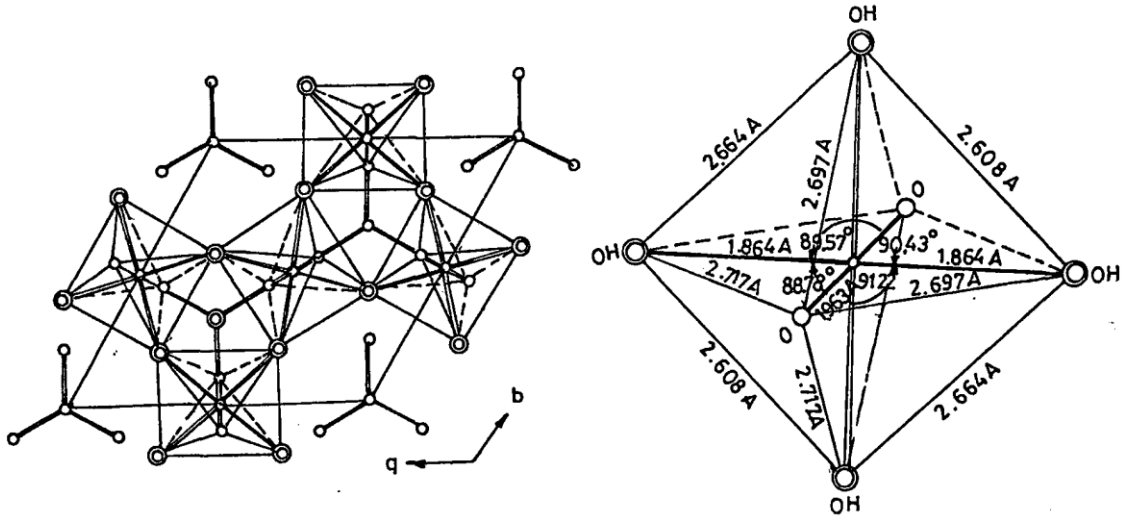
İnsanlar çinkoya; havayı tenefüs ederek, deri ve ağız yoluyla maruz kalabilirler. Galvanizleme endüstrilerinde çinko dumanı çevreye verildiğinde, insanlar bu dumanı tenefüs ederler. Bunun en büyük belirtileri ateş, yorgunluk, kas-göğüs ağrısı, öksürük, nefes alamama ve mide bulantısıdır. Bu belirtiler, maruz kalmadan birkaç saat sonra görülmeye başlanmaktadır (Haase, 2008).

Yiyecek ve içeceklerden ağız yoluyla çinkonun alımı, yetişkin bir insan için ortalama 8-11 mg/gün iken, çocuklar için 5-9 mg/gün, bebekler için 2-3 mg/gün'dür. Alınması gerekenden fazla miktarda çinko alımından sonra uyuşukluk, mide bulantısı, karın ağrısı, baş dönmesi ve kusma semptomları görülebilmektedir (Trumbo, 2001).

7. ALÜNİT VE ÖZELLİKLERİ

7.1. Alünitin Yapısı

Alünit, 1937 yılında Hendricks tarafından kristal yapısı analiz edilmiş olan, rombohedral yapıda bir mineraldir. 1947 yılında Pabst tarafından hegzagonal hücre boyutları ortaya çıkarılmıştır. Wang vd. (1965) tarafından ise X-ışını difraksiyonu ile bağ açıları ve uzunlukları düzeltilip kristal boyutları belirlenmiştir (Vaughan, 1955). Şekil 7.1'de bağ uzunlukları verilmektedir (Özdemir, 1995).



Şekil 7.1. a) Alünitin Polihedral Koordinasyonu b) Alüminyum Oktahedral Bağ Uzunlukları ve Açıları

7.2. Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Şap taşı olarak bilinen alünit minerali, çok eski zamanlardan beri bilinmekte olup formülü $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$ veya $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 6H_2O$ olan potasyum alüminyum silikattır. Saf haldeki alünitin bileşiminde Al_2O_3 : %37,0; K_2O : %11,4; SO_3 : %38,6; H_2O : %13,0 bulunmaktadır. Bazı alünit minerallerinin içinde ise Mn, Pb, Ga, Ti, V, Cu, Ca, Ba, ve Ni gibi elementler de eser düzeyde bulunabilmektedir (Gülensoy ve Sengil, 1969).

Alünit minerali dasit, andezit, riyolit türü volkanik kayaların hidrotermal değişimi ile meydana gelip kayalar içinde yer almaktadır. Taneli, lifsi formda olduğu gibi beyaz, kırmızı toprak tonlarında renklere sahip olabilmektedir. Kristal yapıda olanlar, parlak ve camsı bir görünüme sahiptir (Karayazıcı vd., 1990).

Alünit dışındaki önemli şap mineralleri ise Çizelge 7.1’de verilmiştir.

Çizelge 7.1. Şap mineralleri (Gülensoy ve Sengil, 1969)

Loewigite	$KAl_3(SO_4)_2(OH)_6 \cdot 1,5 H_2O$
Natroalünit	$NaAl_3(SO_4)_2(OH)_6$
Jarosit	$KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$
Natro jarosit	$NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6$
Plumbo jarosit	$PbFe_3(SO_4)_4(OH)_{12}$
Argento jarosit	$AgFe_3(SO_4)_2(OH)_6$
Ammonia jarosit	$NH_4Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$

Farklı bölgelerdeki alünitlerin kimyasal bileşimi değerleri Çizelge 7.2.’de gösterilmektedir.

Çizelge 7.2. Farklı bölgelerdeki alünitlerin kimyasal bileşimi (Karayazıcı vd., 1990)

Ülke	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	Na_2O	SO_3	SiO_2	H_2O	P_2O_5	Diğer
Çin	33,65	0,57	8,64	0,36	28,86	18,00	10,00	–	0,22
Kore-1	36,77	–	10,20	0,94	38,05	1,04	13,00	–	–
Kore-2	20,71	1,35	3,07	–	13,29	54,63	6,95	–	–
İtalya	36,0	70,63	4,30	3,51	36,80	2,57	15,26	–	0,39
Macaristan-1	39,58	0,62	4,18	–	14,23	19,99	22,93	–	0,30
Maceristan-2	37,80	0,12	8,06	–	27,44	0,66	27,80	–	0,08
Çekoslovakya	35,29	0,73	9,72	–	37,46	1,37	13,42	1,26	0,75
ABD	30,70	0,90	6,30	0,54	35,00	12,00	13,60	–	0,96
Arjantin	26,51	–	5,30	1,57	25,49	29,34	11,79	–	–
Türkiye (Şebinkarahisar)	26,83	0,43	6,95	0,60	24,47	32,20	8,54	–	–
Türkiye (Kütahya)	18,21	0,81	3,23	–	13,73	56,96	7,07	–	–

Alünit doğada, potasyum ya da sodyum içeren şekilde bulunmaktadır. IR analizlerinde, potasyum ve sodyum alünitlerine bağlı sülfat ve hidroksit gruplarının koordinasyon yaptığı bulunmuştur. Sülfat grupları ile hidroksit grupları oksijen atomları ile alünitlere bağlanmaktadır (Tunalı, 1999). Alünitler içerdikleri sülfat grupları sayesinde suda kolay çözünmezler. Fakat 500°C'nin üzerinde kalsine edildikleri zaman yapısal özelliklerinden dolayı sülfürik asit çözeltilerinde çözünebilmektedirler (Gedikbey, 1985; Gülensoy ve Sengil, 1969).

7.3. Termal Bozunması

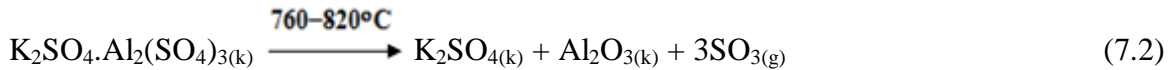
Alünit mineralinden potasyum sülfat, alüminyum sülfat ve alüminyum oksit gibi bileşenlerin ayrılabilmesi için kalsinasyon işlemleri yapılmaktadır. Ülkelerin alünit yapılarındaki farklılıklara bağlı olarak kalsinasyon ürünleri değişebilmektedir (Tunalı, 1999).

Alünitin termal bozunması Diferansiyal Termik Analiz (DTA) ve Termogravimetrik Analiz (TGA) yöntemleri ile incelenebilmektedir.

DTA çalışmalarında 490–550°C'de alünit mineralinden yapı suyu ayrılarak, şap ve alümina oluşumuna ait endotermik bir pik gözlenmektedir. Bu bozunma tepkimesi, Eşitlik 7.1'de verilmektedir.



760–820°C'de alüminyum sülfattan kükürt trioksit (SO₃) oluşmakta ve Eşitlik 7.2'deki tepkime gereği endotermik ikinci pik gözlenmektedir.



735–740°C'de Eşitlik 7.3'de verilen amorf alümina γ-alüminaya dönüşmekte ve ekzotermik bir pik gözlenmektedir.



1100–1250°C’de potasyum sülfat potasyum oksit (K₂O) ve kükürt trioksite (SO₃); SO₃ ise kükürt dioksit (SO₂) ile oksijen gazına (O₂) bozunmaktadır. Bu bozunma tepkimeleri, Eşitlik 7.4 ve Eşitlik 7.5’te gösterilmektedir (Gülensoy, 1971).



7.4. Alünitten Elde Edilen Ürünlerin Kullanım Alanları

7.4.1. Potasyum sülfat

Potasyum klorür, kieserit, schoenit, langbaynt ve alünit gibi maddeler hammadde olarak kullanılıp, potasyum sülfat elde edilmektedir. Dünya çapında en çok tercih edilen ise schoenit ya da langbaynt ile potasyum klorür reaksiyonundan potasyum sülfat üretimidir (Greer, 1982).

Potasyum sülfatın çok büyük bir kısmı zirai gübre eldesinde kullanılır. Bunun yanı sıra potasyum klorür, potasyum hidroksit, cam, sabun, boya, seramik, ilaç ve deterjan endüstrilerinde hammadde olarak değerlendirilmektedir (Endüstriyel Hammaddeler, 1992).

Artan dünya nüfusu potasyumlu gübrelere de ihtiyacı zorunlu kılmıştır. Oysa ülkemizde bugüne kadar yapılan araştırmalarda potasyum sülfat tuz yatakları bulunamamıştır. Bu yüzden, yapısında potasyum sülfat barındıran alünit mineralinde potasyum sülfat elde edilip gübre ihtiyacı karşılanmaktadır. Alünitten potasyum sülfat eldesi asidik–bazik, alkali metal klorür ile kalsinasyon ve alkali metal sülfür eritiş yöntemleri ile gerçekleştirilmektedir (Singer ve Singer, 1963).

7.4.2. Alüminyum sülfat

Kimyasal formülü $Al_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$ ile gösterilmekte ve yaklaşık 14–18 mol kristal suyu içermektedir. Nem çekici bir madde olup düşük sıcaklıklarda ısıtıldığı zaman ilk olarak kristal suyu uzaklaşmaktadır. Daha yüksek sıcaklıklara çıkıldığı zaman ise SO_3 ve alüminaya bozunmaktadır. Alüminyum sülfat eldesinde kullanılan hammadde ler alünit, kil, lösit ve boksittir.

Dünyada Dorr yöntemiyle yaygın bir şekilde alüminyum sülfat üretilmektedir. %55 dolaylarında alümina, %8 civarında silis ve az miktarda da demir içeren boksit, hammadde olarak bu yöntemde kullanılmaktadır (Çoşkuner, 1978). Türkiye’de ise Dostel firması tarafından şap ile birlikte 1975 yılından günümüze kadar üretilmeye devam etmektedir. Bu yöntemde, şap kristallendirildikten sonra geriye kalan çözeltinin deriştirilmesiyle alüminyum sülfat üretilmektedir (Şengil ve Gülensoy, 1984).

Alüminyum sülfat 1977 yılında KİMSA Alüminyum Sülfat Tesisleri, 1979 yılında ise ETİBANK Seydişehir Alüminyum Sülfat Tesislerinde üretilmeye başlanmıştır. Bu tesislerde, boksitten alüminyum hidroksit, alüminyum hidroksitten de alüminyum sülfat üretilmektedir (Türkiye Sınai Kalkınma Bankası Anonim Şirketi Araştırma Müdürlüğü, 1980).

Suların arıtılması, yağ, kağıt ve sabun endüstrisi, koku ve renk giderim prosesleri, saf alüminyum tuzlarının eldesi gibi alanlarda alüminyum sülfat kullanılmaktadır (Metev ve Kaynova, 1984).

7.4.3. Şap

$A_2(SO_4) \cdot B_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ genel formülüne sahip olan şapın, birden fazla türü vardır. A ile gösterilen yere sodyum, rubidyum, sezyum, potasyum; B ile gösterilen yere ise demir krom, alüminyum elementlerinden biri gelebilmektedir. Şap, $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ formülü ile ifade edilmekte ve simyacılar döneminden beri bilinip kullanılmaktadır. İçerisinde tek değerlikli katyon yerine çift değerlikli katyon kullanıldığında içerdiği çift

sülfatlar yalancı şapları meydana getirmektedirler. Bunun yanı sıra, sülfat yerine şelenat olduğu zaman bu şap türü şelenat şapı olarak ifade edilmektedir.

Alüminit, potas şapı, çermijit, mendozit, alünojen ve alünit başlıca şap mineralleridir. Şap mineralleri içerisinde suda çözünmeme özelliği ile en ekonomik ve kullanışlı doğal şap yataklarını alünit oluşturmaktadır.

İzmir–Foça bölgesinde bulunan şap, dünyada ilk üretilen şap olma özelliğine sahiptir. Üretim daha sonra İtalya ve İngiltere’de de gerçekleşmeye başlamıştır. Fakat 19. Yüzyıldan sonra İngiltere’de şaplı şist yerine alüminyumlu kil üretilmeye başlanmıştır. Alüminyumlu killer, önce ısıtılıp ardından da asitte çözülerek şap kristalleri elde edilmiştir. İtalya’da ilk aşamada potasyumlu şapın kırılması, elenmesi ve ayrılması işlemleri yapılmaktadır. Daha sonra oluşan lösitin, sülfürik asitte çözülerek şap kristalleri oluşturulmaktadır. ABD’de ise, boksit ya da kilin asitte çözünmesi ile elde edilen bir çözeltinin kristallendirme işlemlerinden sonra şap üretilmektedir.

Şap üretimi ülkeden ülkeye farklılık gösterse de, bu güne kadar alünit şap üretiminde kullanılan iki yöntem vardır. Birinci yöntemde alünit, 500–700°C’de ısıtılıp işleme maruz bırakılmakta ve potasyum sülfat ile alüminaya dönüştürülmektedir. İkinci yöntemde ise, ısıtılıp işleme görmüş alünit öğütülüp uygun bir elekten geçirildikten sonra sülfürik asitte çözünmektedir. Elde edilen çözeltinin kristallendirme işlemlerinden sonra şap elde edilmektedir (Türkiye Sınai Kalkınma Bankası Anonim Şirketi Araştırma Müdürlüğü, 1980).

Türkiye, şap hammaddeleri olan kaolin, kil, lösit, mika, boksit ve alünit bakımından zengin bir ülkedir. Fakat boksit içerisinde demir oksit oranı yüksek olduğu için bu mineralden şap üretimi yapılamamaktadır. 1975’den beri şap üretimi, Şaphane’deki alünit mineralinden Dostel firması tarafından yapılmaktadır. Alünit minerali önce küçük parçalar olacak şekilde kırılmakta, ardından uygun tanecik boyutuna getirilmek üzere öğütülmektedir. Daha sonra 680–720°C’de 30 dk boyunca ısıtılıp işleme tabi tutularak kalsine edilmektedir. Kalsinasyon işleminin ardından soğutulup tekrar öğütülmektedir. Belirli bir tanecik boyutuna getirilen alünit minerali, % 2,5’lik sülfürik asit çözeltisi ile muamele

edilmektedir. Son aşamada ise çözeltideki şap kristallendirilmektedir (Şengil ve Gülensoy, 1984).

Şapın kullanım alanları aşağıdaki gibidir.

- Tekstil endüstrisinde boya ve su geçirmez kumaş yapımı,
- Su arıtımı,
- Deri endüstrisinde derinin tabaklanması,
- Eczacılıkta birçok ilacın yapımı,
- Tıpta kanamayı önleme,
- Çelik üzerine yazı yazma,
- Yangın söndürme aletleri yapımı,
- Renk ve koku giderimi,
- Kabartma tozu yapımı,
- Mürekkep yapımı (Türkiye Sınai Kalkınma Bankası Anonim Şirketi Araştırma Müdürlüğü, 1980).

7.4.4. Alümina üretimi

Korendon olarak bilinen alümina doğada saf halde bulunur, α ve γ olmak üzere iki farklı kristali şeklinde bulunmaktadır. 500°C 'ye kadar alüminyum hidroksitin kalsinasyonu sonucu γ formu oluşurken, 1000°C 'nin üzerinde kalsinasyonu ile α formu elde edilmektedir. Daha yüksek sıcaklıkta kalsine edildiğinde içerisinde safsızlık bulunan alümina β formundadır (Singer ve Singer, 1963; Endüstriyel hammaddeler, 1992).

1887 yılında Kral Bayer tarafından ilk ticari alümina üretiminde izlenen basamaklar şu şekilde sıralanabilmektedir:

- Boksit, sodyum hidroksit ile yüksek sıcaklık ve basınçta çözülür.
- Sodyum alüminat, süzüntüden ayrılarak alınır ve hidroliz edilerek alüminyum hidroksit oluşturulur.
- Süzüntüye alüminyum hidrat ilave edilerek alüminyum hidroksit çöktürülür.

- Çöken karışıma kalsinasyon işlemi uygulanarak % 99,5 saflıkta alümina üretilmiş olur (Aydoğanlı vd., 1980).

Günümüzde alüminanın çok büyük bir kısmı Bayer metodu ile boksit cevherinden elde edilmektedir. Bu metotla elde edilen ürünler, erimiş alümina, aktif alümina ve alüminyum hidrat şeklinde sıralanabilmektedir. Alüminanın kullanım alanları ise; alüminyum üretimi, aşındırıcı, pigment, refrakter ve katalizör desteğidir (Singer ve Singer, 1963; Marstiller, 1979).

7.4.5. Çimento üretimi

Alünit cevherine ek olarak kalker, dolomit, magnezit ve barit ilave edilerek çeşitli yöntemlerle farklı özelliklere sahip çimentolar üretilmektedir. Üretilen çimentolar inşaat sektöründe ve yapı kimyasallarında kullanılmaktadır (Gülensoy ve Şengil, 1988).

7.4.6. Gübre üretimi

Gübre bakımından alünit cevheri, çok değerli bir kaynaktır. Bazen alünit cevheri kalsine edilip, oluşan ürün öğütüldükten sonra doğrudan toprağa atılmaktadır. Bazen ise, cevherdeki potasyum sülfat, farklı yöntemlerle ekstrakte edildikten sonra kullanılmaktadır. Bu yöntemlerden birincisinde, cevher 700°C'de kalsine edildikten sonra sülfürik asit ile fosfat kayası ilave edilir ve gübre oluşturulmaktadır. İkincisinde ise, cevher fosfat kayası ile karıştırılıp öğütüldükten sonra, %30'luk nitrik asit ilave edilerek karışımdan amonyak gazı geçirilmektedir. Elde edilen gübreler tarımda kullanılmaktadır (Gülensoy, 1968; Bozkurt, 1985).

7.4.7. Galyum elementi üretimi

Bazen alünit cevheri %0,03 oranında galyum elementi içermektedir. Galyum elementi içeren cevher, 600°C'de kalsine edilerek üzerine sulu nitrik asit ilave edilmektedir. Elde edilen katı, hidroklorik asit ilavesi ile çözelti haline getirilmektedir. Ekstraksiyon işlemlerinin ardından galyum tuzu elde edilmektedir (Gülensoy ve Şengil, 1988).

7.4.8. Refrakter malzeme üretimi

Alünit cevheri 900°C’ de kalsine edilip sülfatlar uzaklaştırıldıktan sonra, 1 saat 1600°C’de ısıtılıp mullit oluşturulmakta ve refrakter malzeme yapımında kullanılmaktadır (Gülensoy, 1968).

7.4.9. Koagülant üretimi

Alünit kavru olarak sülfürik asit ilave edilmekte ve koagülant elde edilmektedir. Bazen içerisine molekül ağırlığı büyük olan flokülantlar da ilave edilebilmektedir. Bu koagülantlar su arıtımında kullanılabilir (Şengil, 1982).

7.4.10. Gözenekli malzeme üretimi

% 55–57 oranlarında SiO₂ içeren alünit cevheri ile fosforlu erimiş cüruf karıştırılıp 1200–1380°C’de kavrulmaktadır. Elde edilen gözenekli malzeme izolasyon malzemesi olarak kullanılmaktadır. Ayrıca gözenekli malzeme adsorpsiyon işlemlerinde adsorban olarak ve mineral yağlarının rafinasyon işleminde değerlendirilebilmektedir (Gülensoy ve Şengil, 1989; Inouye vd., 1985).

7.5. Alünit Minerali ile ilgili Çalışmalar

1931 yılında Fink vd. alünit cevherinin Eşitlik 6.1 ve Eşitlik 6.2’deki reaksiyon gereği termal bozunmasını incelemiştir.

1932 yılında Ogburn ve Stere, 430°C’de alünit cevherinin termal bozunması sonucu cevherdeki ağırlık azalmasından yapı suyunun, 575–800°C’deki kalsinasyon ile de SO₃’ün uzaklaştığını göstermişlerdir.

1949 ve 1950 yıllarında çeşitli araştırmacılar tarafından yapılan çalışmalarda DTA eğrilerinde 550–600°C ve 820–870°C sıcaklık aralığında alünitin termal bozunmasına ait kuvvetli endotermik pikler elde edilmiştir (Knizek ve Fetter, 1949; Kulp ve Adler 1950; Gad, 1950).

1955 yılında Bayliss ve Koch, alünit cevherinin DTA ve TGA eğrilerini incelemiştir. Bu analizler sonucunda, 430–640°C’de yapı suyunun uzaklaştığı, 520°C’de susuz şap, 680–740°C’de γ -alümina oluştuğu, 740–860°C’de SO_3 ’in uzaklaştığı ve son olarak da 790°C’de glaserite–mullit– γ -alümina–potasyum sülfat içeren katı ürüne dönüştüğü bulunmuştur.

1989 yılında yapılan başka bir çalışmada ise, alünitin DTA ve TGA eğrilerinde 480–600°C aralığında endotermik birinci pik, 750°C–850°C aralığında endotermik ikinci pik, 1110–1240°C aralığında ise endotermik üçüncü pik gözlenmiştir (Gülensoy ve Şengil, 1989).

Tunali Akar vd. (2010), alünit mineralini ısıtılma tabii tutuktan sonra potasyum klorür ile muamale etmişlerdir. Elde ettikleri adsorbanı sulu çözeltilerden fosfat iyonu gideriminde kullanmışlardır. Adsorpsiyon için en uygun başlangıç pH’ı 4,0, adsorpsiyon denge süresi ise 40 dk olarak belirlenmiştir. 20, 30 ve 40°C’de elde edilen denge verilerinin Langmuir izoterm modeline uyduğu ve adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin sırasıyla 41,37; 43,01 ve 43,65 mg/g olduğu belirtilmiştir.

Dumanlı (2011) gerçekleştirilen bir çalışmada, 800°C’de kalsine edilen alünit minerali 0,1N HCl, 0,1N NaOH ve su ile ayrı ayrı yıkanarak hazırlanan adsorban ile sulu çözeltilerden Cd^{2+} , Pb^{2+} ve Cu^{2+} iyonlarının giderimi incelenmiştir. Bu amaçla, adsorpsiyon sürecine etki eden pH, adsorban miktarı, etkileşim süresi ve başlangıç metal iyonu derişimi gibi parametreler çalışılmıştır. Cd^{2+} , Pb^{2+} ve Cu^{2+} iyonlarının giderimi için en uygun pH değerleri sırasıyla 4,80; 4,41 ve 4,64 olarak belirlenmiştir. Freundlich izoterm modelinden elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri ise sırasıyla 53,150; 20,902 ve 0,565 mg/g olarak elde edilmiştir.

Akar vd. (2013), *Mucor plumbeus* ve alünit kullanarak yeni bir adsorban geliştirmişler ve bu adsorbanı atıksu ortamından Pb^{2+} iyonunu uzaklaştırmak için kullanmışlardır. Kesikli sistemde pH, etkileşim süresi, sorban miktarı ve başlangıç metal iyonu derişimi, sürekli sistemde ise akış hızınının adsorpsiyon performansına etkisi incelenmiştir. Geliştirilen adsorbanın karakterizasyonu için Zeta potansiyeli ölçümü, FTIR, SEM ve EDS analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, adsorpsiyon

sürecinin en iyi Langmuir izoterm modeli ve yalancı-ikinci-dereceden kinetik modeli ile açıklanabildiği belirtilmiştir.

Başka bir çalışmada, farklı sıcaklıklarda kalsine edilen alünit minerali adsorbanı kullanılarak, Asit Kırmızısı 88 (AK88) boyarmaddesinin sulu çözeltilerden adsorpsiyon süreci araştırılmıştır. Bu amaçla pH, adsorban miktarı, etkileşim süresi, başlangıç boyarmadde derişimi ve iyonik şiddet incelenmiştir. Adsorpsiyon sürecinin sıcaklıktan etkilenmediği ve kinetik verilerinin de yalancı-ikinci-dereceden kinetik modeli ile uyum sağladığı bulunmuştur. Langmuir izotermi ile yapılan değerlendirme sonucunda, kalsine alünit ile AK88 gideriminde adsorpsiyon kapasitesi 832,31 mg/g olarak elde edilmiştir (Tunali Akar vd., 2013).

Tunali Akar vd. (2016) tarafından yapılan bir çalışmada, kitosan ile immobilize edilen alünit kompoziti kullanılarak, sulu ortamdan Asit Kırmızısı 1 (AK1) ve Reaktif Kırmızısı 2 (RK2) boyarmaddelerinin adsorpsiyonu incelenmiştir. Adsorpsiyon koşullarının optimizasyonu gerçekleştirildikten sonra AK1 için 588,75 mg/g ve RK2 için 462,74 mg/g gibi yüksek adsorpsiyon kapasitesi değerlerine ulaşılmıştır.

Reaktif Turuncusu 13 (RT13) boyarmaddesinin sulu çözeltilerden gideriminde mangan (IV) oksit kaplı alünit minerali adsorban olarak kullanılmıştır. Kesikli sistemde başlangıç pH'ı, adsorban miktarı, etkileşim süresi ve başlangıç boyarmadde derişiminin adsorpsiyon sürecine etkisi incelenmiştir. RT13 boyarmaddesinin giderimi için en uygun koşullar pH 2,0, adsorban miktarı 0,02 g ve adsorpsiyon denge süresi 5 dk olacak şekilde belirlenmiştir. Bu koşullarda en yüksek adsorpsiyon verimi % 98,48, adsorpsiyon kapasitesi ise 443,78 mg/g olarak bulunmuştur (Tunali Akar vd., 2018).

8. ALEVLİ ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ

Alevli Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS) yöntemi, ışığın gaz halindeki atomlar tarafından absorpsiyonunun ölçülmesi prensibine dayanmaktadır. Analizi gerçekleştirilecek inorganik madde, uygun bir çözücü kullanılarak çözelti haline getirilir ve özel bir düzenek ile alevin içine püskürtülür. İnorganik madde, alev ile atomlarına ayrıştırıldıktan sonra, bir ışık kaynağından gönderilen kendine has dalga boyundaki ışın demetini absorplar. Absorplanan ve absorplanmadan kalan ışın demetinin arasındaki farkın ölçülmesi üzerine kurulu olan spektroskopik yöntem Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS), ölçümlerin gerçekleştirildiği cihaza ise Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi adı verilir (Kantürer, 2012).

1955 yılında Walsh, Alkemade ve Milatz'ın çalışmaları sonucunda analitik ölçümlerde AAS yönteminin kullanılmasını sağlamıştır. 1960 yılında ise ilk AAS cihazı piyasaya çıkarılmıştır. Bugün ise dünya genelinde 40.000'in üzerinde AAS cihazı kullanılmaktadır. AAS, 60 civarında metal ve yarı metalin kantitatif tayini hassas bir şekilde gerçekleştirebilmektedir. Ayrıca, analiz süresinin kısa ve kullanımın kolay olmasından dolayı eser elementlerin analizi için vazgeçilmez bir yöntemdir (Er, 2011; Çolak, 2013).

8.1. AAS Cihazı

AAS yönteminde kullanılan cihazın temel bileşenleri Şekil 8.1'de verilmektedir.



Şekil 8.1. AAS cihazının temel bileşenleri

8.1.1. Işık kaynakları

Işık kaynaklarının görevi, tayini gerçekleştirilecek elementlerin absorplayebileceği dalga boyundaki ışınları göndermektir. Absorpsiyon çizgileri yaklaşık olarak $0,02 \text{ \AA}$ genişliğinde olup çok dardır. Dar çizgiler, spektrum örtüşmesi sonucu oluşan girişimleri azalttığı için hem absorpsiyon hem de emisyon açısından büyük öneme sahiptir. Elementlerin dalga boyu çalışma aralığı çok dar olduğu için dar emisyon hattına sahip ışık kaynaklarının kullanılması gerekmektedir (Gündüz, 1993).

8.1.1.1. Oyuk katot lambaları

AAS'de en yaygın kullanılan ışık kaynakları oyuk katot lambalarıdır. Bu lambalar, düşük bir basınca sahip olan Ne veya Ar gibi asal bir gaz ile doldurulmuş silindirik bir görünüme sahiptir. Katot, analizi gerçekleştirilecek elementten ya da bu elementi içeren bir alaşımdan yapılırken; anot, titan, tantal, nikel ya da tungsten gibi metallere yapılır.

Katot ile anot arasına yaklaşık 600V kadarlık bir gerilim uygulandığı zaman, lambanın içerisinde bulunan asal gaz iyonlaşmaktadır. İyonlaşma sonucu ortamda iyon ve elektronlar oluşmaktadır. Oluşan iyonlar katoda çarpmakta ve yüzeyde bulunan metal atomlarını kopararak bu atomları uyarılmaktadır. Uyarılan atomlar ise yüksek enerji seviyesinden temel enerji seviyesine dönerken katot elementine özgü bir ışımaya uğurlanmaktadır (Kılıç vd., 1999). Şekil 8.2'de oyuk katot lambası sunulmuştur.



Şekil 8.2. Oyuk katot lambası

8.1.1.2. Elektrotsuz boşalım lambaları

Elektrotsuz boşalım lambaları, elektrot içermezler ve oyuk katot lambalarına göre daha büyük bir ışık şiddetine sahiptirler. Tayin edilecek element ile birlikte düşük basınçta doldurulmuş asal bir gaz içeren bu lambalar, kapalı kuvars bir tüpten oluşmuştur. Lambanın içindeki atomların uyarılması, radyo frekansı ya da mikrodalga ışını ile sağlanmaktadır. Önce lambanın içindeki asal gaz atomları iyonlaşmaktadır. Daha sonra bu iyonların, tayin edilecek elementin atomlarına çarpması sonucu, tayin edilecek elementin atomları uyarılmaktadır (Kantürer, 2012). Şekil 8.3’de oyuk katot lambası verilmiştir. Bu lambaların avantajları şunlardır:

- Yüksek ışık şiddeti,
- Kısa ısınma süresi,
- Yüksek kararlılıktır.

Dezavantajları ise şu şekilde sıralanabilmektedir:

- Sadece As, Se ve Sb gibi uçucu ve 200 nm’den daha kısa dalga boylarına sahip absorpsiyon ve emisyon yapan elementler için kullanılabilirler,
- Performansları oyuk katot lambalarından düşüktür (Oymak, 2003).



Şekil 8.3. Elektrotsuz boşalım lambası

8.1.2. Atomlaştırıcılar

Atomlaştırıcıların görevi, çözeltilerdeki tayini yapılacak elementin atom buharının oluşturulmasıdır. AAS’de analizin başarısı atomlaşmanın ne kadar iyi gerçekleştirildiğine, dolayısıyla atomlaştırıcıya bağlıdır.

8.1.2.1. Alevli atomlaştırıcılar

Tayini yapılacak elementi içeren çözelti, alev uygun bir sisleştirici ile püskürtülmekte ve çözücünün buharlaştırılması sağlanmaktadır. Buharlaşmanın hızı püskürtülen damlacıklar ile çözücünün türüne bağlıdır. Buharlaşmadan sonra oluşan gaz molekülleri, ısı ile atomlarına ayrıştırılmaktadır. Atomlaşma ise alev içerisinde gerçekleşmektedir (Özdemir, 1999). Analiz esnasında çözelti, kılcal bir boru ile alev sürekli gönderilmekte ve yaklaşık olarak 0,3–1,0 mL çözelti hacmi kullanılmaktadır. Şekil 8.4’te Alevli atomlaştırıcı sunulmuştur.



Şekil 8.4. Alevli atomlaştırıcı

8.1.2.2. Elektrotermal atomlaştırıcılar

Elektrotermal atomlaştırıcıların en yaygın kullanılanı grafit fırınlarıdır. Grafit fırınlarda 5–10 μ L çözelti hacmi, bir mikro pipet yardımıyla cihaza enjekte edilmektedir. Cihazdan geçen akım ayarlanarak istenilen sıcaklığa erişilebilmektedir. Şekil 8.5’te grafit tüp ve Şekil 8.6’da grafit fırını örnekleri verilmiştir.

Grafit fırınları yapımı zor olduğu için bu cihazlar pahalıdır ve büyük bir güç kaynağına ihtiyaç duyduklarından büyük bir alan kaplamaktadır. Alevli atomlaştırıcılara göre üstünlükleri şu şekilde sıralanabilmektedir:

- Daha küçük örnek hacmi ile çalışma imkanı sunması,
- Akıcılığı düşük sıvılarla da çalışabilmesi,
- Duyarlılığın daha yüksek olması,
- Katı örneklerin de analiz edilebilmesi,
- Atomik buharın daha iyi denetlenebilmesidir (Yıldız ve Genç, 1997).



Şekil 8.5. Grafit tüp



Şekil 8.6. Grafit fırını

8.1.3. Monokromatör

Monokromatörler, tek dalga boyunda ışın yayarak, tayin edilecek elementin rezonans hattını diğer hatlardan ayırmaktadırlar. AAS'de monokromatör olarak çeşitli prizmalar ve şebekeler kullanılmaktadır.

8.1.4. Dedektörler

Dedektörlerde fotoçoğaltıcı tüpler kullanılarak ışık enerjisi elektrik enerjisine çevirmektedir. Dedektörler, katot, sürekli bir potansiyel gösteren dinot ile anot içeren vakumlu bir fotosellerdir (Çolak, 2013).

8.2. AAS'de Girişimler

Girişim, analiz esnasında hata oluşmasına sebep olan etkenlerin tümüne denmektedir.

8.2.1. Spektral girişimler

Tayin edilecek olan elementin spektral hattının, ortamdaki olan başka bir elementin spektral hattı ile çakışması sonucu meydana gelen girişimlere spektral girişimler denir. Spektral girişimler 2 yolla meydana gelmektedir.

- Birincisi, analizde kullanılacak oyuk katot lambası, analize uygun olmayan bir element bileşiminden yapıldığında ya da birden fazla elementi içeren lambalar uygun yarık genişliğinde kullanılmadığı durumlarda oluşmaktadır.
- İkinci spektral girişim ise, tayin edilecek elementin dalga boyu ile çözelti ortamındaki başka bir elementin dalga boyu çakıştığında meydana gelebilmektedir (Aygün, 1988).

Spektral girişimler çoğu zaman sıcaklığın yükseltilmesi veya alevin yüksekliğinin ayarlanması ile giderilebilmektedir.

8.2.2. Kimyasal girişimler

Tayin edilecek olan elementin, analiz sırasında oluşan bileşikler tarafından atomlaşmasının önleendiği girişimlere kimyasal girişimler denir. Kimyasal girişimler iki farklı şekilde oluşabilmektedir.

- Serbest halde analiz ortamında dolaşan atomların, ortamda bulunan atom veya moleküller ile tepkimeye girmesi sonucu oksit, karbür, nitrür ve hidroksit tuzları oluşabilmektedir ve bunun sonucu olarak da alevde kimyasal girişim meydana gelmektedir.
- Çözelti ortamında, tayin edilecek elemente göre daha az ayrışan element veya moleküller oluşuyor ise tayin edilecek elementin derişimi düşük kalmakta ve sinyalin artmasına neden olmaktadır.

Kimyasal girişimler alev sıcaklığının yükseltilmesi, ortamın değiştirilmesi, girişim yapan iyonun standardının ortama ilave edilmesi ya da çözelti ortamının standart çözeltilere benzetilmesi ile giderilebilmektedir (Yıldız ve Genç, 1993).

8.2.3. Fiziksel girişimler

Çözeltiler ile örnek ve referans maddenin fiziksel özelliklerinin (yüzey gerilimi, viskozite, özgül ağırlık gibi) farklı olması sonucu oluşan girişimlere fiziksel girişimler denir. Fiziksel özelliklerdeki farklılıklar, damlacık boyutunu etkileyerek aleve ulaşan örnek miktarını azaltmakta ve çözeltilerin sisleşme verimini düşürmektedir. Çözelti ortamında su yerine organik çözücüler kullanıldığında aleve çözeltilerin püskürtülmesi kolaylaşarak daha az zamanda daha fazla örnek aleve ulaşabilmektedir. Örnek çözeltinin seyreltilmesi ya da standart çözeltinin uygun çözücü kullanılarak hazırlanması ile fiziksel farklılıklar ortadan kaldırılarak giderilebilmektedir.

8.2.4. Zemin girişimleri

Örnek çözeltide bulunan atomların ışığı absorplaması sonucu meydana gelen girişimlere zemin girişimleri denir. Zemin girişimleri sonucu absorbansta gerçek olmayan artışlar oluşmakta ve yanlış analizler meydana gelmektedir.

Çift hat yöntemi, Zeeman yöntemi ve sürekli ışık kaynağı kullanılarak ölçülen toplam absorbands değerinden girişim sonucu oluşan absorbands değeri çıkarılarak zemin girişimleri giderilebilmektedir (Aygün, 1988).

8.2.5. İyonlaşma girişimleri

Analiz sırasında yüksek sıcaklıklardaki alevde birçok elementin iyonlaşabilmesi ve toplam atom sayısının azalması ile birlikte duyarlılığın da azalması sonucu meydana gelen girişime iyonlaşma girişimi denir. İyonlaşma girişiminin giderilmesi için iki yöntem kullanılmaktadır.

- Atomlaşma işlemi daha düşük bir sıcaklıkta yapılarak iyonlaşma girişimi engellenebilmektedir. Fakat bu yöntem çoğu element için uygun değildir ve atomlaşma verimi azaldığı için kimyasal girişimler ortaya çıkabilmektedir.
- Örnek ve standart çözeltilisine kolay iyonlaşan sezyum ve potasyum gibi elementler eklenerek iyonlaşma girişimi giderilebilmektedir (Kılıç ve Köseoğlu, 1996).

8.3. AAS ile Elementlerin Tayini

AAS ile elementlerin nicel olarak tayininde, absorbandsın derişimle orantılı olduğu Lambert–Beer yasası kullanılmaktadır. Bu yasa, kalibrasyon ve standart ekleme yöntemi olmak üzere iki şekilde uygulanmaktadır.

8.3.1. Kalibrasyon yöntemi

Kalibrasyon yöntemi ile kalibrasyon eğrisinin elde edilebilmesi için tayin edilecek elementin stok standart çözeltisinden belirli derişimlerde kalibrasyon çözeltileri hazırlanmaktadır. Örnek ve kalibrasyon çözeltilerinin absorbansları ölçülerek çözeltilerin derişim değerleri bulunmaktadır. Elde edilen absorbans ve derişim değerleri grafiğe geçirildiğinde doğrusal bir grafik elde edilmekte ve bu grafiğe kalibrasyon grafiği denilmektedir. Kalibrasyon grafiği kullanılarak örneklerin bilinmeyen derişimleri bulunabilmektedir. Örnek çözeltilerin absorbans değerleri kalibrasyon grafiğinin içinde bir değer olacak şekilde ayarlanmalıdır. Bunun için çözeltiler ya seyreltilmeli ya da deriştirilmelidir.

8.3.2. Standart ekleme yöntemi

AAS'de örnek çözeltisindeki matriks iyonlarının oluşturduğu kimyasal girişimleri belirlemek için yaygın olarak kullanılan yöntem standart ekleme yöntemidir. Örnek miktarının çok ve karmaşık olduğu numuneler için standart ekleme yöntemi kullanılabilirken, örnek hacmi az ve analiz basamaklarındaki işlemlerin uzun olduğu durumlarda bu yöntemin kullanılması zorlaşmaktadır. Standart ekleme yöntemi iki farklı şekilde yapılabilir.

- Aynı miktarlarda alınan numunelerin üzerine artan oranlarda standart madde eklenmekte ve numuneler seyreltilerek AAS'de analiz edilmektedir.
- Örnek çözeltinin az olduğu durumda ise belirli bir miktarda numuneye artan oranlarda standart madde ilavesi yapılarak ölçümler gerçekleştirilmektedir (Sneddon, 1997).

8.4. AAS Uygulamaları için Bazı Analitik Terimler

IUPAC ve ISO'ya göre densesel çalışmalardan elde edilen veriler, belirli bir doğruluk ve güvenilirlik ile ifade edilmelidir.

8.4.1. Ortalama

Analiz sırasında ölçülen değerlerin toplamının analiz sayısına bölünmesi ile elde edilen değere ortalama denmektedir (Kılıç vd., 1999).

8.4.2. Standart sapma

Analiz sonunda elde edilen verilerin ortalama değer etrafında hangi yakınlıkta sıralandığını belirten değer standart sapma ile ifade edilmekte ve s harfi ile gösterilmektedir. Standart sapma değeri ne kadar küçük ise analiz verileri o kadar birbirine yakındır (Gündüz, 2003).

8.4.3. Bağlı standart sapma

Bağlı standart sapma, standart sapmanın ortalama değere bölünmesiyle elde edilmektedir. Bağlı standart sapmanın 100 ile çarpılması ise, yüzde bağlı standart sapma değerini vermektedir (Kılıç vd., 1999).

8.4.4. Duyarlılık

Kalibrasyon grafiğinin eğimi duyarlılık olarak tanımlanmaktadır. Duyarlılık, tayin edilecek elementin % 1'lik veya 0,0044'lük absorpsiyon değerlerine karşılık gelen derişimi ifade etmektedir. Alev sistemi, atomlaşma verimi ve ışık kaynağı gibi faktörler duyarlılığı etkilemektedir (Gündüz, 2003).

8.4.5. Kesinlik

Kesinlik, tayin edilecek elementin analiz sonuçlarının birbirine yakınlığını ifade etmek için kullanılan istatistik parametresidir. Standart sapma ve bağlı standart sapma ile ifade edilmektedir (Kılıç vd., 1999).

8.4.6. Doğruluk

Doğruluk, deneysel olarak elde edilen verilerin doğru ya da doğru kabul edilen değere yakınlığını belirtmede kullanılan bir parametredir. Deneylemlerden, elde edilen verilerin kesinliği belirlenebilirken, doğruluğunu belirleyebilmek her zaman mümkün olamamaktadır. Doğruluğu belirleyebilmek için standart referans maddeler ile ölçüm sonuçları kontrol edilmektedir (Gündüz, 2003).

8.4.7. Gözlenebilme sınırı

Spektroskopinin temel amacı, tayini gerçekleştirilecek elementle ilgili bir sinyal elde etmektir. Sinyali elde edilen elementin en küçük derişimi veya miktarını ifade eden istatistik değerine ölçüm sınırı yani gözlenebilme sınırı denmektedir. Gözlenebilme sınırı, belirli bir güven seviyesinde ifade edilmektedir. Gözlenebilme sınırının güven seviyesinin belirlenebilmesi için bir çözeltinin en az 10 kez analiz edilmesi ve analiz sonuçlarından elde edilen sinyallerin standart sapmasının 3 katının, kalibrasyon grafiğinin eğimi ile ifade edilen duyarlılığa bölünerek bir sayısal değer elde edilmesi gerekmektedir (Daniel, 1994).

8.4.8. Tayin sınırı

Analiz sırasında okunan sinyaldeki değışim sonucu tayin edilecek elementin derişiminde küçük bir değışme olması tayin duyarlılığı olarak ifade edilmektedir. Standart çözelti için ölçülen absorbansın standart sapmasının 10 katına denk gelen derişime ise tayin sınırı denmektedir (Kara, 2001).

9. MATERYAL VE YÖNTEM

9.1. Materyal

9.1.1. Kullanılan cihazlar

9.1.1.1. FAAS

Deneysel çalışmalar boyunca çözeltilerdeki Cu^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının tayinleri Perkin Elmer AAnalyst 400 model FAAS ile gerçekleştirilmiştir. Işık kaynağı olarak PerkinElmer marka oyuk katot lambası ile alev olarak hava/asetilen karışımı kullanılmıştır. Cu^{2+} ve Zn^{2+} iyonları için FAAS ile çalışma şartları Çizelge 9.1’de verilmiştir.

Çizelge 9.1. Cu^{2+} ve Zn^{2+} iyonları için deneysel parametreler

Metal iyonu	Dalga boyu (nm)	Slit aralığı (nm)	Lamba akımı (mA)
Cu^{2+}	324,75	2,7/0,8	30
Zn^{2+}	213,86	2,7/1,8	20

9.1.1.2. pH metre

Çözeltilerin pH değerlerinin ölçülmesi WTW Inolab 720 modeli pH metre kullanılmıştır.

9.1.1.3. Analitik terazi

Deneysel esnasında kullanılan kimyasallar ve adsorbanların tartımları Sartorius BP210S model analitik terazi ($d=0,0001$ g) ile yapılmıştır.

9.1.1.4. Etüv

Tez çalışması süresince kurutma işlemleri MMM Medcenter Ecocell model etüvde gerçekleştirilmiştir.

9.1.1.5. Peristaltik pompa

Sürekli sistem adsorpsiyon çalışmalarında değiştirilebilen akış hızına sahip Ismatec IP 8 model peristaltik pompa kullanılmıştır.

9.1.1.6. Öğütücü

Deneyselerde kullanılan adsorbanlar IKA A11 laboratuvar değirmeni ile öğütülerek belirli bir tanecik boyutuna getirilmiştir.

9.1.1.7. Mini adsorpsiyon kolonları

Sürekli sistem adsorpsiyon deneyleri ve önderiştirme işlemlerinde 14,5 mm iç çapına sahip cam kolonlar kullanılmıştır.

9.1.1.8. Manyetik karıştırıcı

Deneysel çalışmalar esnasında karıştırma işlemlerinde Variomag POLY 15 çoklu manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.

9.1.1.9. Deiyonize su cihazı

Deneyselerde kullanılan çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan su Labconco Water Pro PS modeline sahip ultra saf su cihazından temin edilmiştir.

9.1.1.10. Zeta potansiyeli ölçümleri

Tez çalışmasında kullanılan adsorbanların farklı pH değerlerindeki yüzey yükleri Malvern Zeatsizer nano ZS cihaz ile ölçülmüştür.

9.1.1.11. Infrared spektrofotometresi (IR)

Deneylerde kullanılan adsorbanların adsorpsiyon ve önderiştirme süreçlerinde etkili olabilecek fonksiyonel gruplarının belirlenebilmesi için Bruker Tensor 27 FTIR spektrofotometresi ile 400–4000 cm^{-1} bölgesinde IR spektrumları alınmıştır.

9.1.1.12. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Adsorbanların yüzey görüntüleri JEOL JSM 5600 SEM cihazı ile kaydedilerek, adsorpsiyon öncesi ve sonrası yüzeylerinde oluşan değişiklikler belirlenmeye çalışılmıştır.

9.1.1.13. Enerji dağılımlı X-ışını analizi (EDS)

Ağır metallerin adsorpsiyonu öncesi ve sonrası adsorbanın yarı-kantitatif elementel analizi Panalytical Zetium cihazı ile EDS spektrumları alınarak belirlenmiştir.

9.1.2. Kullanılan kimyasal maddeler

9.1.2.1. Kitosan

Tez çalışmasında kullanılan kitosan Sigma–Aldrich'ten (Ürün kodu: 9012-76-4) temin edilmiştir.

9.1.2.2. Alünit

Deneylerde adsorban olarak kullanılan alünit minerali Kütahya ili Şaphane bölgesinden temin edilmiştir.

9.1.3. Kullanılan çözeltiler

9.1.3.1. % 5'lik CH₃COOH çözeltisi

%5'lik CH₃COOH çözeltisi, yoğunluğu 1,05 g/mL olan %.100'lük CH₃COOH (Merck)'den seyreltme yoluyla hazırlanmıştır. Bu amaçla, derişik asitten 50,01 mL alınıp, hacmi seyreltme yoluyla 1000 mL'ye tamamlanmıştır.

9.1.3.2. 0,5 M NaOH çözeltisi

0,5 M'lık NaOH çözeltisi, katı NaOH (Merck)'den 20 g tartılıp deiyonize su ile çözüldükten sonra 1000 mL'ye tamamlanması ile elde edilmiştir.

9.1.3.3. 0,5 M HCl çözeltisi

0,5 M'lık HCl çözeltisi, yoğunluğu 1,18 g/mL olan %37'lik HCl (Merck) 41,81 mL alınıp, deiyonize su ile 1000 mL'ye seyreltilerek hazırlanmıştır. Sürekli sistem adsorpsiyon ve önderiştirme deneylerinde kullanılan 0,01 M ve 0,1 M HCl çözeltileri ise bu çözeltinin seyreltilmesi ile hazırlanmıştır.

9.1.3.4. 0,5 M HNO₃ çözeltisi

0,5 M'lık HNO₃ çözeltisinin hazırlanması için yoğunluğu 1,39 g/mL olan %65'lik HNO₃ (Merck) çözeltisinden 34,87 mL alınarak deiyonize su ile 1000 mL'ye seyreltilmiştir. Sürekli sistem adsorpsiyon ve önderiştirme deneylerinde kullanılan 0,01 M ve 0,1 M HNO₃ çözeltileri ise bu çözeltinin seyreltilmesi ile elde edilmiştir.

9.1.3.5. 0,5 M EDTA çözeltisi

186,12 g EDTA (C₁₀H₁₄N₂ Na₂O₈.2H₂O) (Merck) tartılarak deiyonize su ile çözüldükten sonra, 1000 mL'ye tamamlanarak 0,5 M stok çözelti elde edilmiştir. Sürekli sistem adsorpsiyon ve önderiştirme deneylerinde kullanılan 0,01 M ve 0,1 M EDTA çözeltileri ise bu çözeltinin seyreltilmesi ile hazırlanmıştır.

9.1.3.6. Cu²⁺ stok çözeltisi

CuSO₄.5H₂O (Riedel–de Haen) 3,93 g tartılıp deiyonize su ile çözüldükten sonra 1000 mL'ye tamamlanarak stok çözelti elde edilmiştir.

9.1.3.7. Zn²⁺ stok çözeltisi

ZnSO₄.7H₂O (Merck) 4,40 g tartılıp deiyonize su ile çözüldükten sonra 1000 mL'ye tamamlanarak stok çözelti hazırlanmıştır.

9.1.3.8. Cd²⁺ stok çözeltisi

Cd(NO₃)₂.4H₂O (Merck) 2,74 g tartılıp deiyonize su ile çözüldükten sonra 1000 mL'ye tamamlanarak stok çözelti elde edilmiştir.

9.1.3.9. Ni²⁺ stok çözeltisi

Ni(NO₃)₂.6H₂O (Merck) 4,58 g tartılıp deiyonize su ile çözüldükten sonra 1000 mL'ye tamamlanarak stok çözelti hazırlanmıştır.

9.1.3.10. Pb²⁺ stok çözeltisi

Pb(NO₃)₂ (Merck) 1,60 g tartılıp deiyonize su ile çözüldükten sonra 1000 mL'ye tamamlanarak stok çözelti elde edilmiştir.

9.1.3.11. Co²⁺ stok çözeltisi

Co(NO₃)₂.6H₂O (Merck) 4,94 g tartılıp deiyonize su ile çözüldükten sonra 1000 mL'ye tamamlanarak stok çözelti hazırlanmıştır.

9.1.3.12. Mn²⁺ stok çözeltisi

Mn(NO₃)₂.4H₂O (Merck) 4,57 g tartılıp deiyonize su ile çözüldükten sonra 1000 mL'ye tamamlanarak stok çözelti elde edilmiştir.

9.1.3.13. Cr³⁺ stok çözeltisi

Cr(NO₃)₃.9H₂O (Merck) 7,70 g tartılıp deiyonize su ile çözüldükten sonra 1000 mL'ye tamamlanarak stok çözelti hazırlanmıştır.

9.1.3.14. Na⁺ stok çözeltisi

NaCl (Merck) 2,54 g tartılıp deiyonize su ile çözüldükten sonra 1000 mL'ye tamamlanarak stok çözelti elde edilmiştir. Önderiştirme deneylerinde kullanılan 50–100–250 mg/L Na⁺ çözeltileri ise bu çözeltinin seyreltilmesi ile elde edilmiştir.

9.1.3.15. K⁺ stok çözeltisi

KCl (Merck) 1,91 g tartılıp deiyonize su ile çözülp 1000 mL'ye tamamlanarak stok çözelti elde edilmiştir. Önderiştirme deneylerinde kullanılan 50–100–250 mg/L K⁺ çözeltileri ise bu çözeltinin seyreltilmesi ile hazırlanmıştır.

9.1.3.16. Ca²⁺ stok çözeltisi

CaCl₂ (Merck) 5,89 g tartılıp deiyonize su ile çözülp 1000 mL'ye tamamlanarak stok çözelti elde edilmiştir. Önderiştirme deneylerinde kullanılan 50–100–250 mg/L Ca²⁺ çözeltileri ise bu çözeltinin seyreltilmesi ile elde edilmiştir.

9.1.4. Adsorbanın hazırlanması

9.1.4.1. Kalsine alüinitin elde edilmesi

Alüinit minerali kırılıp, laboratuvar değirmeni ile öğütüldükten sonra 212 µm'lik elekten geçirilip belirli bir tanecik boyutuna getirilmiştir. Daha sonra yaklaşık 10 g alüinit minerali tartılarak 105, 400, 600, 700, 800 ve 1000°C'de 3 saat boyunca kalsine edilmiştir. Kalsinasyon işleminden sonra her bir adsorban tekrar 212 µm'lik elekten geçirilip belirli tanecik boyutuna getirilmiştir.

9.1.4.2. Alüinitin kitosan ile immobilizasyonu

Doğal ve kalsine alüinitlerden alınan 1,5 g'lık tartımlar kalsine 1,5 g kitosanın 60 mL % 5'lik asetik asitte çözünmesiyle hazırlanan çözeltiye ilave edilerek bir jel karışımı hazırlanmıştır. Hazırlanan jel karışımı 0,5 M 500 mL NaOH çözeltisinin içerisine plastik bir damlalık ile damlatılarak boncuk oluşturulmuştur. Oluşturulan boncukların yıkama suyu nötral oluncaya kadar deiyonize su ile yıkanmıştır (Wan Ngah vd., 2005). Hazırlanan kompozit adsorban 60°C'de etüvde kurutulup öğütüldükten sonra, belirli bir tanecik boyutuna getirilip deneylerde kullanılmak üzere kapaklı cam şişelerde muhafaza edilmiştir.

9.2. Yöntem

9.2.1. Karakterizasyon çalışmaları

9.2.1.1. Zeta potansiyeli ölçümü

Kitosan, kalsine alüinit ve kitosan-alüinit kompozitinin (KAK) zeta potansiyelleri saf suda (pH 1,0–7,0), Cu²⁺ çözeltisi (pH 1,0–5,0) ve Zn²⁺ çözeltisi (pH 1,0–7,0) içerisinde ayrı ayrı ölçülmüştür. Ölçümler kesikli sistem için önceden belirlenmiş olan optimum koşullardaki adsorpsiyon işlemleri sonunda elde edilen süspansiyonlar ile gerçekleştirilmiştir.

9.2.1.2. IR analizleri

Kitosan, kalsine alünit ve KAK metal adsorpsiyonu IR spektrumları alınmıştır. Bunun için önce adsorbanlar KBr ile karıştırılmış ve basınç uygulanarak homojen bir şekilde disk haline getirilmiştir. Bu diskler IR spektrofotometresi cihazına yerleştirilerek 400–4000 cm^{-1} dalga sayısı aralığında IR spektrumları alınmıştır.

9.2.1.3. SEM ve EDS analizleri

Kitosan, kalsine alünit ve KAK, Cu^{2+} yüklü KAK ve Zn^{2+} yüklü alünit KAK materyallerin yüzey özelliklerinin incelenebilmesi için SEM ve EDS analizleri yapılmıştır. Polaron SC7620 Sputter Katot yöntemi ile iletkenliğin artırılarak, görüntülerine netlik kazandırmak için toz halindeki materyaller altın-paladyum ile kaplanmıştır.

9.2.2. Adsorpsiyon deneyleri

9.2.2.1. Kesikli sistem adsorpsiyon deneyleri

Kesikli sistemde kitosan, kalsine alünit ve KAK ile Cu^{2+} ve Zn^{2+} adsorpsiyon koşullarının belirlenmesi için başlangıç pH'ı, adsorban miktarı, karıştırma hızı, sıcaklık, denge süresi ve başlangıç metal iyonu parametreleri incelenmiştir.

- a. **pH etkisi:** Kitosan, kalsine alünit ve KAK ile Cu^{2+} adsorpsiyonuna pH etkisi 1,0–5,0 aralığında, Zn^{2+} adsorpsiyonuna pH etkisi ise 1,0–7,0 aralığında incelenmiştir. Bu amaçla, 100 mg/L Cu^{2+} ve Zn^{2+} çözeltilerinin pH değerleri 0,5 M HNO_3 ve 0,5 M NaOH çözeltileri ile istenen değerlere ayarlanmıştır. Farklı pH'lardaki metal çözeltileriden 25'er mL alınarak, 100 mL beherlere konulmuş ve 0,05'er g adsorban ilave edilerek bu karışımlar, 60 dk boyunca çoklu manyetik karıştırıcıda 300 rpm karıştırma hızında karıştırılmıştır. 15 dk 450 rpm'de santrifüjlenen karışımlardan ayrılan sıvı fazlarda Cu^{2+} ve Zn^{2+} tayinleri FAAS ile gerçekleştirilmiştir.

- b. Adsorban miktarının etkisi:** Kitosan, kalsine alümit ve KAK farklı miktarlarının (0,01–0,8 g) Cu^{2+} ve Zn^{2+} adsorpsiyon verim ve adsorpsiyon kapasitesine etkisi incelenmiştir. 25 mL 100 mg/L Cu^{2+} ve Zn^{2+} çözeltilerine farklı miktarlardaki adsorbanlar ilave edilerek karıştırılmış ve santrifüjleme ile karışımlar ayrıldıktan sonra, sıvı fazda metal tayinleri yapılmıştır..
- c. Karıştırma hızının etkisi:** KAK ile Cu^{2+} ve Zn^{2+} adsorpsiyonuna karıştırma hızının etkisi 150–400 rpm aralığında incelenmiştir.
- d. Sıcaklı etkisi:** KAK ile Cu^{2+} ve Zn^{2+} adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi 10–50°C aralığında çalışılarak incelenmiştir.
- e. Denge süresi etkisi:** KAK ile Cu^{2+} ve Zn^{2+} adsorpsiyonu için denge süresi 3–90 dk aralığında çalışılarak incelenmiştir. Elde edilen veriler çeşitli kinetik modelleri ile değerlendirilmiştir.
- f. Başlangıç metal iyonu derişimi etkisi:** KAK ile Cu^{2+} ve Zn^{2+} adsorpsiyonuna başlangıç metal iyonu derişiminin etkisi, 25–1000 mg/L aralığında incelenmiştir. Elde edilen denge verileri çeşitli izoterm modelleri ile değerlendirilmiştir.
- g. Atıksu uygulamaları:** KAK ile Cu^{2+} ve Zn^{2+} adsorpsiyon performansı gerçek atıksu ortamında da değerlendirilmiştir. Gerçek atıksu örneği Eskişehir'deki bir fabrikanın metal işleme ünitesinden alınmış ve atıksuyun metal içeriği Çizelge 9.2'de verilmiştir. Atıksu örneğine Cu^{2+} ve Zn^{2+} derişimleri 1000 mg/L olacak şekilde metal iyonu çözeltileri ilave edilmiştir.

9.2.2.2. Sürekli sistem adsorpsiyon deneyleri

Sürekli sistemde adsorpsiyon deneyleri, 30°C'de 14,5 mm iç çaplı silindirik cam kolonlarda, çözelti akış yönü aşağı doğru olacak şekilde dizayn edilen sistemde gerçekleştirilmiştir. KAK kolon içerisindeki iki cam yünü tabakası arasına uygun şekilde yerleştirilerek sürekli sistem parametreleri (adsorban miktarı, akış hızı, tekrar

kullanılabilirlik) incelenmiştir. Bu çalışmalar 25 mL 100 mg/L derişimindeki Cu^{2+} ve Zn^{2+} çözeltileri ile gerçekleştirilmiştir.

- a. Adsorban miktarının etkisi:** KAK ile sürekli sistemde Cu^{2+} ve Zn^{2+} adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi 0,01–0,5 g aralığında incelenmiştir. 25 mL 100 mg/L derişimindeki Cu^{2+} ve Zn^{2+} çözeltileri kolondan geçirildikten sonra, kolon çıkışından alınan çözeltiler FAAS ile metal iyonu derişimi açısından tayin edilip uygun adsorban miktarı belirlenmiştir.
- b. Akış hızının etkisi:** 100 mg/L Cu^{2+} ve Zn^{2+} çözeltileri, optimum adsorban miktarı ile doldurulan kolonlardan 0,2–6 mL/dk akış hızı aralığında geçirilerek en uygun akış hızı değerleri belirlenmiştir.
- c. Desorpsiyon ve tekrar kullanılabilirlik:** KAK ile Cu^{2+} ve Zn^{2+} adsorpsiyonu sonrasında, adsorbanın desorpsiyon ve tekrar kullanılabilirlik potansiyelinin belirlenmesi için 0,01 M HCl, 0,01 M HNO_3 , 0,01 M EDTA, 0,1 M HCl, 0,1 M HNO_3 ve 0,1 M EDTA çözeltileri kullanılmıştır. Adsorpsiyon işlemleri gerçekleştirildikten sonra, 25'er mL geri alma çözeltisi kullanılarak desorpsiyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Her desorpsiyon döngüsünün ardından kolondaki adsorban deiyonize su ile yıkanmıştır.
- h. Atıksu uygulamaları:** Sürekli sistemde, Atıksu örneğine Cu^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının derişimi 100 mg/L olacak şekilde metal iyonu çözeltileri ilave edilerek KAK ile Cu^{2+} ve Zn^{2+} adsorpsiyon performansı gerçek atıksu ortamında değerlendirilmiştir.

Çizelge 9.2. Atıksu örneğinin kimyasal bileşimi

Element	Derişim (mg/L)
Cu ²⁺	4,28
Zn ²⁺	5,11
Cd ²⁺	0,09
Ni ²⁺	0,02
Mn ²⁺	1,13
Pb ²⁺	0,51
Fe (toplam)	0,75
Na ⁺	327,95
K ⁺	34,38
Mg ²⁺	77,50
Ca ²⁺	10,11

9.2.3. Önderiştirme deneyleri

Tez çalışmasının ikinci aşamasında KAK ile Cu²⁺ iyonlarının önderiştirilerek FAAS ile tayini için en uygun şartlar belirlenmiştir. Bu deneylerde optimum adsorban miktarı ve akış hızı olarak sürekli sistem adsorpsiyon çalışmalarından elde edilen değerler kullanılmıştır. Önderiştirme çalışmaları, cam kolonlara alünit kitosan kompozit adsorbanı doldurularak gerçekleştirilmiştir. Cu²⁺ iyonlarının önderiştirilmesine etki eden geri alma çözeltisinin türü, derişimi ve hacmi, örnek çözeltisinin hacmi ve yabancı iyon etkisi parametreleri incelenmiştir. Ayrıca, geliştirilen önderiştirme yönteminin doğruluğu, kesinliği, gözlenebilme ve tayin sınırı araştırılmış yöntem, gerçek örnek ve referans maddelere de uygulanmıştır. Önderiştirme çalışmaları sonucunda, geri kazanma verimi (%R) Eşitlik 9.1'deki gibi hesaplanmıştır.

$$\%R = \frac{\text{Deneysel derişim (mg/L)}}{\text{Teorik derişim (mg/L)}} \times 100 \quad (9.1)$$

- a. Kalibrasyon grafiği:** 0,2, 0,4, 0,6 ve 1,0 mg/L derişimlerinde Cu²⁺ standart çözeltileri hazırlanarak FAAS ile absorbans değerleri okunmuş ve çözelti derişimlerine karşı grafiğe geçirilerek doğrusal bir grafik elde edilmiştir. Elde

edilen kalibrasyon grafiği, önderiştirme deneylerinde kantitatif Cu^{2+} tayini için kullanılmıştır.

- b. Geri alma çözeltileri türünün ve derişiminin etkisi:** Cu^{2+} yüklü kolondan Cu^{2+} 'nin geri kazanılması için farklı geri alma çözeltileri ve bu çözeltilerin derişimi araştırılmıştır. Bu amaçla, ilk aşamada cam kolonların her biri 0,15 g KAK ile uygun bir şekilde doldurulduktan sonra, 0,1 mg/L derişime sahip 25 mL Cu^{2+} çözeltileri kolonlardan 0,2 mL/dk akış hızında geçirilmiştir. İkinci aşamada, kolonlardan 25 mL deiyonize su geçirilerek adsorban yıkanmıştır. Üçüncü aşamada ise, 10 mL geri alma çözeltileri ile kolonlarda tutunan Cu^{2+} geri alınarak FAAS'de tayin edilmiştir. Geri alma çözeltileri olarak 0,01 M HNO_3 , 0,1 M HNO_3 , 0,5 M HNO_3 , 0,01 M HCl , 0,1 M HCl , 0,5 M HCl , 0,01 M EDTA, 0,1 M EDTA ve 0,5 M EDTA kullanılmıştır.
- c. Geri alma çözeltileri hacminin etkisi:** 0,15 g KAK ile doldurulmuş cam kolonlardan 25 mL 0,1 mg/L Cu^{2+} çözeltileri geçirildikten sonra kolonlar 25 mL saf su ile yıkanmıştır. Daha sonra, 0,1 M HNO_3 çözeltilerinin hacmi 2,5, 5, 7,5 ve 10 mL olacak şekilde değiştirilmiştir. Çözeltilerdeki Cu^{2+} , FAAS ile tayin edilmiş ve en yüksek geri kazanma veriminin elde edildiği çözeltileri hacmi belirlenmiştir.
- d. Örnek çözeltileri hacminin etkisi:** Önderiştirme deneylerinde kullanılan Cu^{2+} çözeltilerinin hacmi 10, 25, 50, 100, 150, 200 ve 250 mL olacak şekilde değiştirilmiştir. Bu amaçla, 0,15 g KAK ile doldurulmuş cam kolonlardan 0,1 mg/L Cu^{2+} çözeltilerinin farklı hacimleri geçirildikten sonra, kolonlar 25 mL saf su ile yıkanmıştır. Kolonda tutulan Cu^{2+} iyonları 25 mL 0,1 M HNO_3 çözeltileri ile geri alınarak, çözeltilerdeki Cu^{2+} miktarı FAAS ile tayin edilmiştir.
- e. Geri alma verimine yabancı iyon etkisi:** Yabancı iyon varlığında Cu^{2+} 'nin önderiştirme potansiyeli 50, 100 ve 250 mg/L derişimlerinde Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının 0,1 mg/L Cu^{2+} içeren çözeltileri ilave edilmesi ile değerlendirilmiştir. Önderiştirme deneylerinden elde edilen optimum koşullarda, her bir iyonu içeren çözeltileri cam kolonlardan geçirilmiştir. Daha sonra kolonlarda

tutunan Cu^{2+} iyonları, 25 mL 0,1 M HNO_3 çözeltisi ile geri alınarak, çözeltilerdeki Cu^{2+} FAAS ile tayin edilmiştir.

f. Yöntemin kesinliği: Cu^{2+} iyonlarının geri kazanma veriminin tekrarlanabilirliği incelenerek geliştirilen yöntemin kesinliği belirlenmiştir. Bu amaçla, belirlenen optimum koşullarda önderiştirme deneyleri 10 kez tekrarlanmış ve elde edilen verilerden %95 güven seviyesinde Cu^{2+} geri alma verimi ve bağıl standart sapma değeri hesaplanmıştır.

g. Gözlenebilme ve tayin sınırı: Çalışmada kullanılan önderiştirme yönteminin gözlenebilme ve tayin sınırının belirlenebilmesi için, Cu^{2+} iyonlarını içermeyen tank çözeltiler hazırlanarak, optimum koşullarda cam kolonlardan geçirilmiş ve geri alma çözeltisi ile geri alınmıştır. Bu çözeltilerdeki Cu^{2+} tayini FAAS ile 20 kez tekrarlanmış ve elde edilen verilerin standart sapmaları hesaplanmıştır. Standart sapmanın üç ile çarpılmasından elde edilen değer duyarlılığa bölünerek gözlenebilme sınırı bulunmuştur. Standart sapmanın on ile çarpılmasından elde edilen değer duyarlılığa bölünmesiyle ise yöntemin tayin sınırı belirlenmiştir.

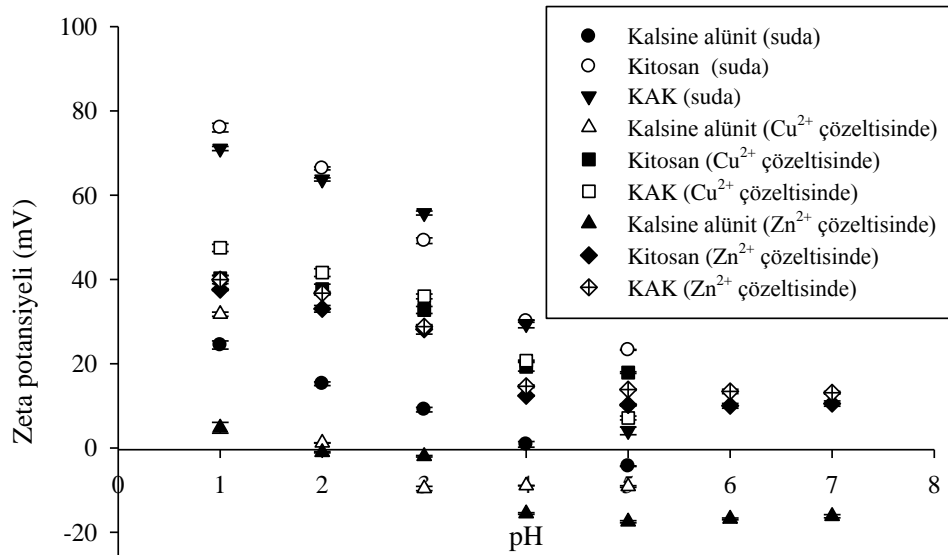
h. Yöntemin gerçek örnek ve referans maddeye uygulanması: Geliştirilen önderiştirme yöntem, Ankara, Aksaray, Eskişehir musluk sularına uygulanarak gerçek örnek analizi gerçekleştirilmiştir. Su numuneleri süzöldükten sonra optimum önderiştirme koşulları altında kolondan geçirilmiş ve Cu^{2+} miktarları belirlenmeye çalışılmıştır. Ancak musluk suyu örneklerinde Cu^{2+} tayin edilememiştir. Bunun üzerine su örneklerine 0,1 mg Cu^{2+} iyonu içerecek şekilde Cu^{2+} ilavesi yapılmış ve optimum koşullar altında kolondan geçirilerek FAAS ile Cu^{2+} tayini gerçekleştirilmiştir. Ayrıca geliştirilen önderiştirme yönteminin doğruluğunun belirlenebilmesi amacıyla NIST 1640 (nehir suyu) ve NIST 1643e (taze su) sertifikalı referans maddeler kullanılmıştır.

10. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

10.1. Karakterizasyon Çalışmaları

10.1.1. Zeta potansiyeli ölçümü

Kitosan, kalsine alünit ve KAK (pH 1,0–5,0 aralığında) deiyonize su, Cu^{2+} ve Zn^{2+} içerisindeki zeta potansiyeli değerleri ölçülerek Şekil 10.1’de verilmiştir.



Şekil 10.1. Adsorbanların deiyonize su, Cu^{2+} ve Zn^{2+} çözeltilerindeki zeta potansiyeli değerleri

pH 1,0–7,0 aralığında kitosan, kalsine alünit ve KAK’ın su içerisinde alınan zeta potansiyelleri incelendiği zaman kalsine alünitin pozitif olan yük yoğunluğunun pH 4,0’e kadar azaldığı ve izoelektrik noktasının pH 4,0 olduğu tespit edilmiştir. Kitosan ve KAK, su içerisindeki zeta potansiyelleri incelendiğinde ise pozitif olan yüzey yük yoğunluklarının pH 5,0’e kadar azaldığı ve izoelektrik noktalarının pH 5,0 civarında olduğu belirlenmiştir. pH’ın artmasıyla yüzey yük yoğunlukları negatif değerlere çıkmıştır ($p < 0,05$). Kalsine alünit için pH 4,0, kitosan ve KAK için ise pH 5,0’den sonra yüzey yükleri sabit kalmıştır ($p > 0,05$).

Kitosan, kalsine alünit ve KAK'in düşük pH değerlerinde yüzey yük yoğunluğu pozitifdir. Bu nedenle, düşük pH değerlerinde Cu^{2+} ve Zn^{2+} iyonları ile pozitif yüklü adsorban yüzeyin arasında elektrostatik itme kuvvetleri etkindir ve böylece adsorpsiyon verimi düşük çıkmaktadır. pH değeri artığında ise adsorban yüzey pozitif yük yoğunluğu azalmaya başladığı için, Cu^{2+} ve Zn^{2+} adsorpsiyon verimleri artmaya başlamıştır. Cu^{2+} için pH 5,0'te en yüksek adsorpsiyon verimine ulaşılmıştır ve daha yüksek pH değerlerinde Cu^{2+} iyonları hidroksit formunda çöktüğü için pH 5,0'in üzerinde çalışılmamıştır. Zn^{2+} için ise pH 4,0 ve sonraki değerlerde ise yüzey yük yoğunluğunda önemli bir değişiklik olmadığı için adsorpsiyon verimleri de değişmemektedir.

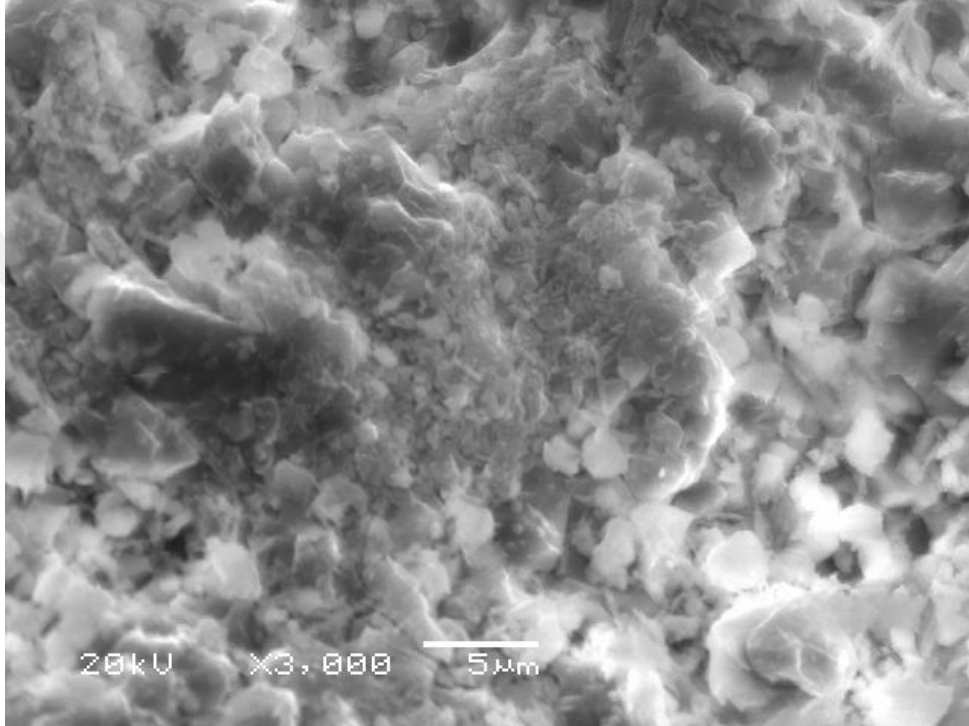
10.1.2. IR analizleri

IR analizleri ile kalsine alünit, kitosan, KAK Cu^{2+} yüklü KAK, Zn^{2+} yüklü KAK yapısındaki fonksiyonel gruplar belirlenmeye çalışılmıştır.

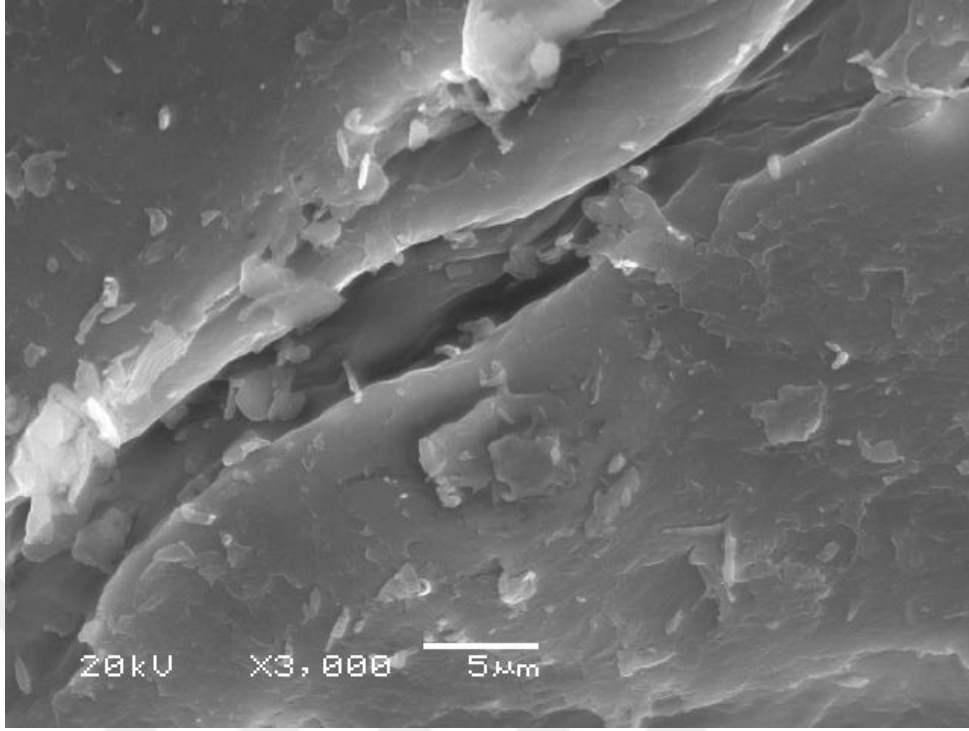
Bu materyallerin IR spektrumları gösterilmiştir. Kalsine alünite ait IR spektrumunda 3448 cm^{-1} 'de görülen yayvan pik $-\text{OH}$ ve $-\text{NH}$ gerilme titreşim piki olarak tanımlanabilmektedir. 1109 ve 1074 cm^{-1} 'de görülen piklerin alünitin yapısındaki SO_4^{2-} gruplarının titreşimine bağlı eğilme pikleri olduğu düşünülmektedir. İmmobilizasyon işleminden sonra kalsine alünite ait IR spektrumunda görülen $-\text{OH}$ ve $-\text{NH}$ gerilm titreşimlerine ait pikin $3485-3515 \text{ cm}^{-1}$ 'e kaydığı görülmektedir. Kompozit materyale ait IR spektrumunda 2878 cm^{-1} 'de görülen pikin $-\text{C}-\text{H}$ gerilme titreşimlerine, 1421 cm^{-1} ve 1377 cm^{-1} 'deki piklerin $-\text{CH}_2$ grubuna ait $\text{C}-\text{H}$ gerilme titreşimleri ile $\text{C}-\text{N}$ gerilme titreşimlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca 1661 cm^{-1} 'deki pik $\text{C}=\text{O}$ gerilme titreşimi ve 1084 cm^{-1} 'deki pik $\text{S}=\text{O}$ gerilme titreşimi olarak değerlendirilmiştir. 1157 cm^{-1} ve 1026 cm^{-1} 'deki pikler kitosan yapısındaki $\text{C}-\text{O}$ gerilme titreşimine ait olup, immobilizasyon sürecinin başarılı bir şekilde gerçekleştiğinin göstergesidir (Tunali Akar vd., 2016).

10.1.3. SEM-EDS analizleri

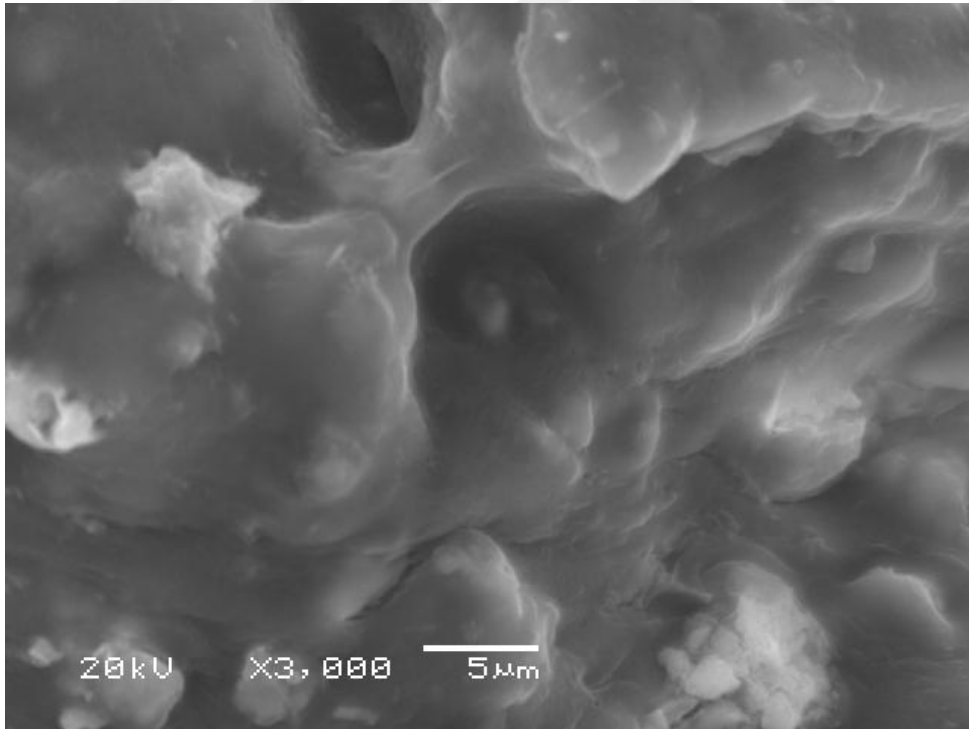
Kalsine alünit, kitosan, KAK, Cu^{2+} yüklü KAK ve Zn^{2+} yüklü KAK'in 3000x büyütme oranındaki SEM mikrografları Şekil 10.2, Şekil 10.3, Şekil 10.4, Şekil 10.5 ve Şekil 10.6'da verilmiştir.



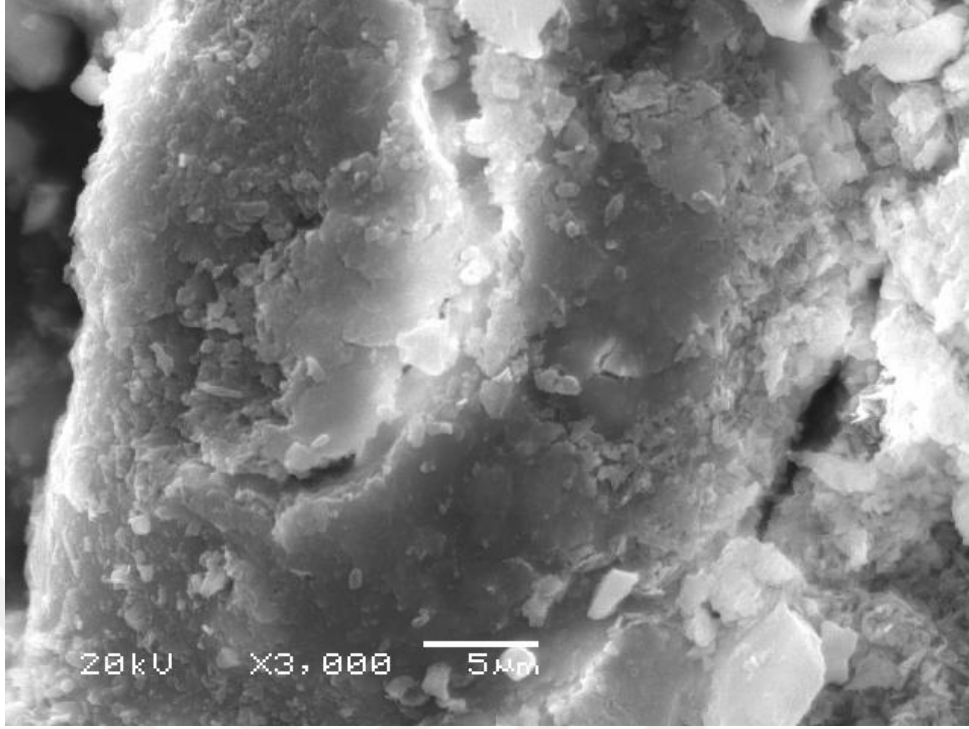
Şekil 10.2. Kalsine alünite ait SEM görüntüsü



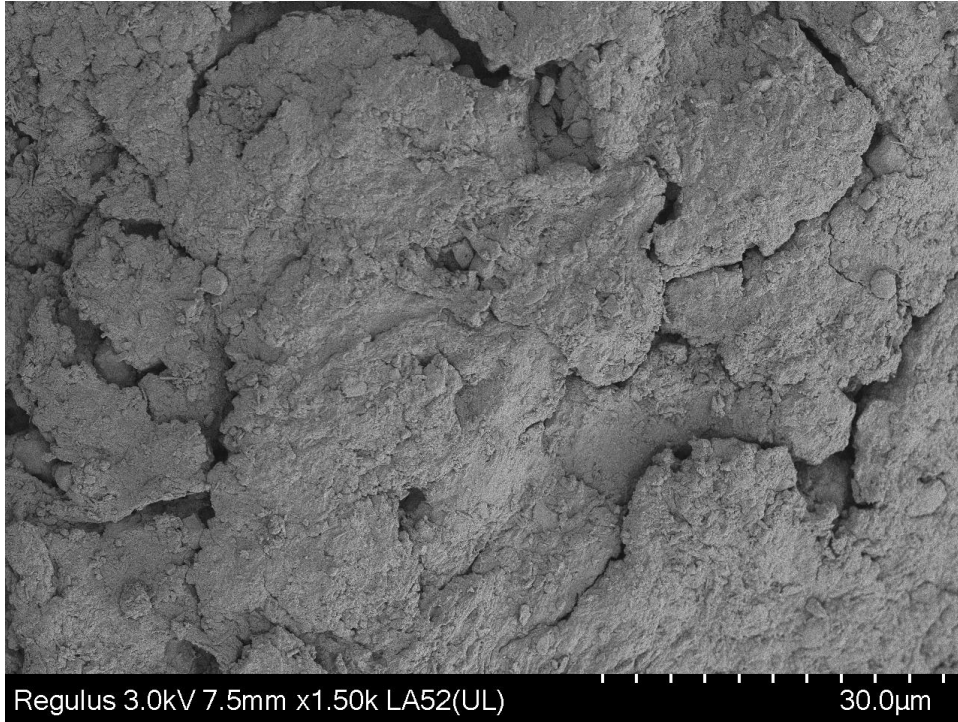
Şekil 10.3. KITOSANA'ya ait SEM görüntüsü



Şekil 10.4. KAK'e ait SEM görüntüsü



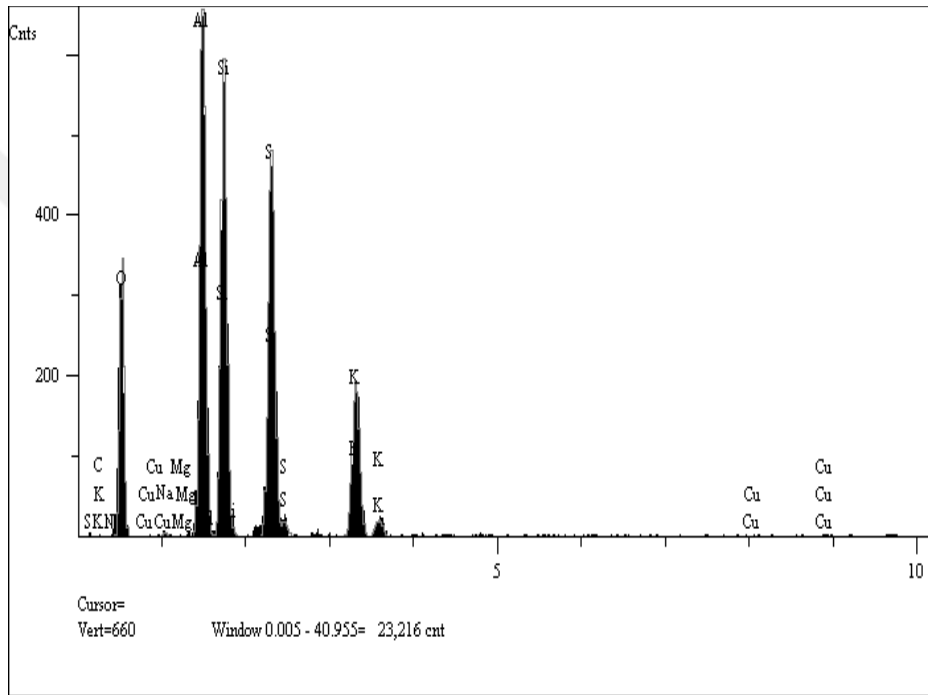
Şekil 10.5. Cu²⁺ yüklü KAK'e ait SEM görüntüsü



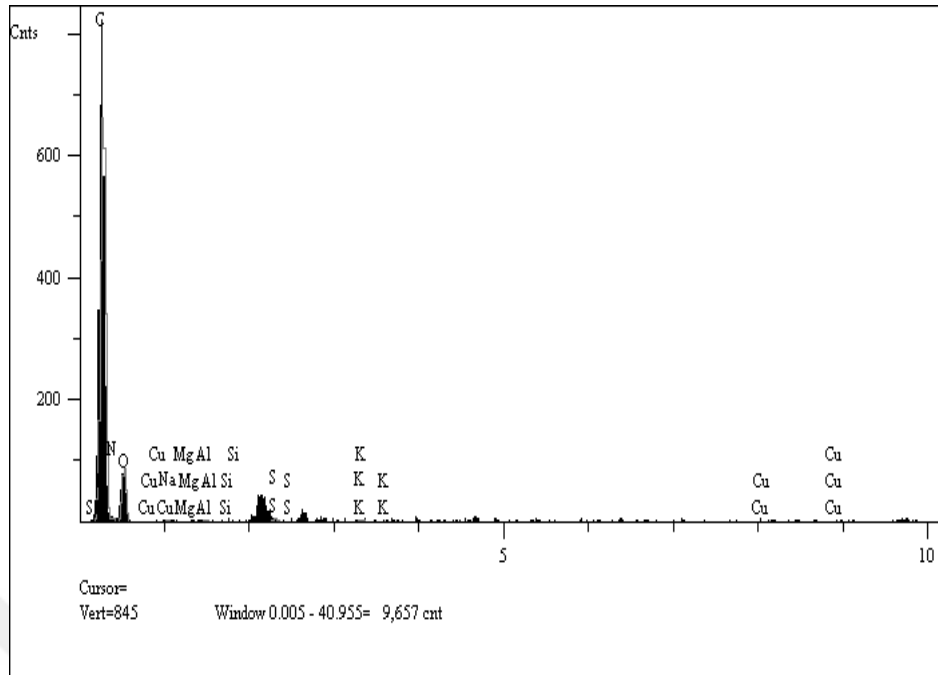
Şekil 10.6. Zn²⁺ yüklü KAK'e ait SEM görüntüsü

Şekil 10.2 incelendiğinde, kalsine alünit yüzeyinin boşluklar içeren tanecikli bir yapı olduğu görülmektedir. Şekil 10.3'teki kitosana ait SEM görüntüsünde ise yüzeyde yer yer boşluklar içeren daha düzgün bir yapı dikkat çekmektedir. Kalsine alünitin kitosan ile

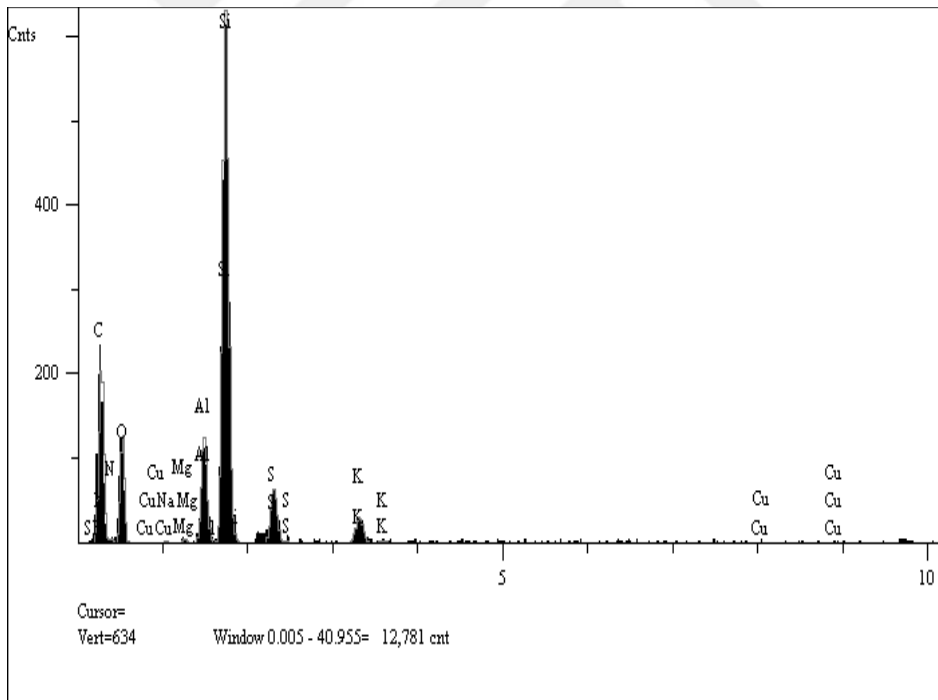
immobilizasyonundan sonra, yüzeydeki boşlukların azaldığı ve yüzeyin daha düzgün bir yapıya dönüştüğü net bir şekilde görülmektedir (Şekil 10.4). Bu da, immobilizasyon işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğinin göstergesidir. Şekil 10.5 ve Şekil 10.6'daki SEM mikrografları, Cu^{2+} ve Zn^{2+} iyonları ile yüklenen kompozitin boşluklu yapısının azalarak daha homojen ve daha az gözenekli bir yüzey oluştuğunu göstermektedir. Adsorban yapısındaki bu farklılıklar kompozit yüzeyine Cu^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının tutunduğunu doğrulamaktadır.



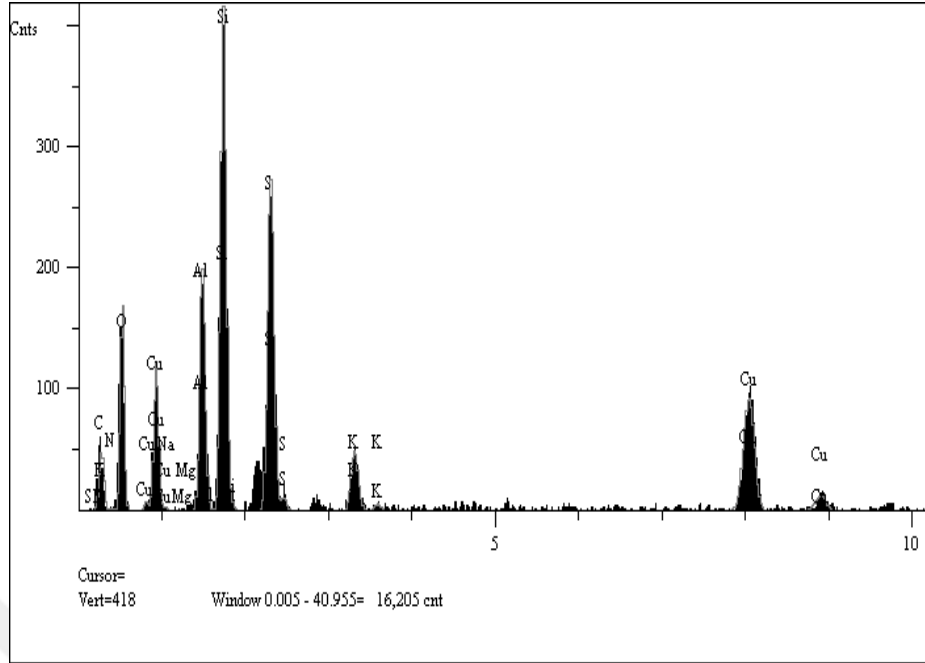
Şekil 10.7. Kalsine alünite ait EDS spektrumu



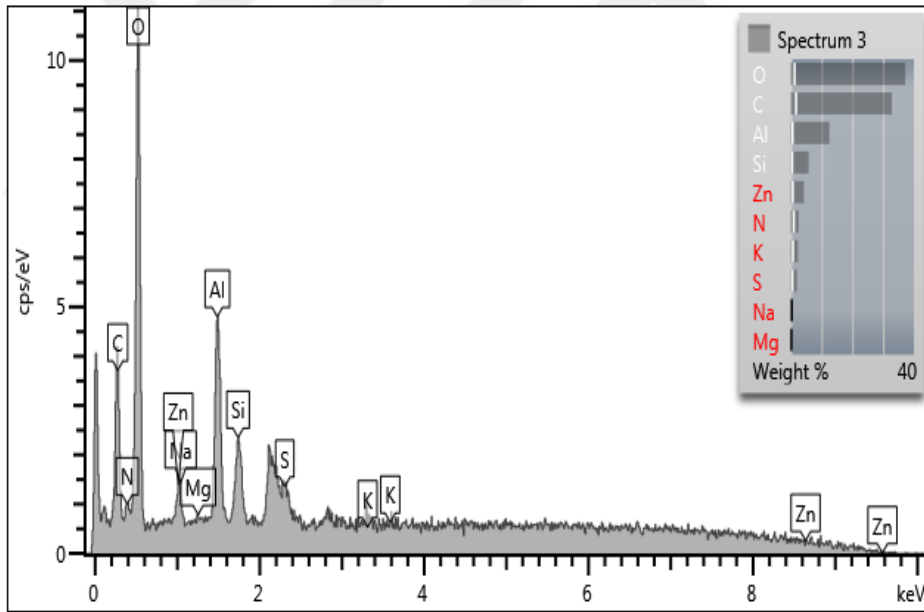
Şekil 10.8. Kitosana ait EDS spektrumu



Şekil 10.9. KAK'e ait EDS spektrumu



Şekil 10.10. Cu^{2+} yüklü KAK'e ait EDS spektrumu



Şekil 10.11. Zn^{2+} yüklü KAK'e ait EDS spektrumu

Şekil 10.7'deki EDS spektrumunda alüminin karakteristik pikleri (Al, Si, S, K) net olarak gözlenirken karbon pikinin şiddeti yok denecek kadar azdır. Ancak, Şekil 10.8'de kitosana ait EDS spektrumunda şiddetli karbon piki net olarak görülmektedir. Aynı pik immobilizasyon sonucu elde edilen Şekil 10.9'daki EDS spektrumunda açıkça gözlenmektedir. Alünit yapısına kitosan katılması ile karbon miktarı artarken Al, Si ve S piklerinin bağıl şiddetinin azalması, immobilizasyon işleminin başarılı bir şekilde

gerçekleştiğini kanıtlamaktadır. Şekil 10.10 ve Şekil 10.11, Cu^{2+} ve Zn^{2+} adsorpsiyonu sonrasında kompozite ait EDS spektrumlarını göstermektedir. Bu spektrumlarda şiddetli bir şekilde gözlenen Cu ve Zn pikleri KAK ile Cu^{2+} ve Zn^{2+} adsorpsiyonunun önemli bir kanıtıdır. Bunun yanında C, N, Si pik şiddetleri azalırken Al, S, K ve Cu pik şiddetlerinde artış söz konusudur.

Çizelge 10.1, kalsine alünit, kitosan, KAK, Cu^{2+} yüklü KAK ve Zn^{2+} yüklü KAK'n EDS analizleri sonucu elde edilen elementel bileşimi göstermektedir.

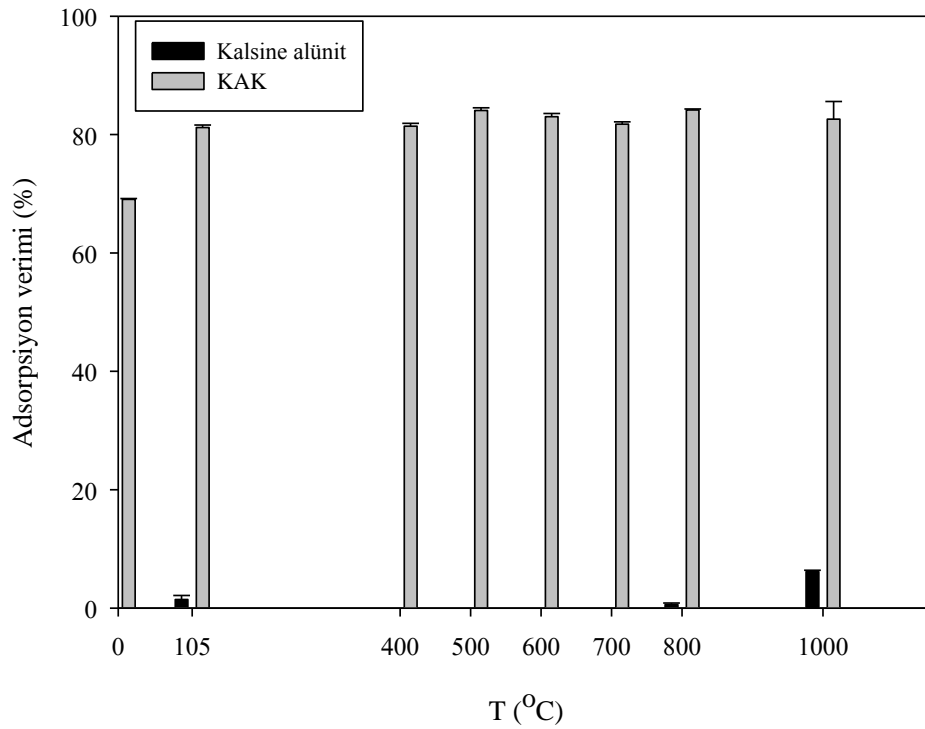
Çizelge 10.1. Kalsine alünit, kitosan, KAK, Cu^{2+} yüklü KAK ve Zn^{2+} yüklü KAK'in elementel bileşimi

Element	Kalsine Alünit (%)	Kitosan (%)	KAK (%)	Cu^{2+} yüklü KAK (%)	Zn^{2+} yüklü KAK(%)
C	0,18	60,71	46,21	19,72	32,84
N	0,68	7,53	4,11	0,91	2,57
O	37,92	30,15	23,91	22,56	37,18
Na	0,21	0,24	0,12	0,14	0,36
Mg	0,04	0,04	0,17	0,03	0,16
Al	17,38	0,18	3,40	7,37	12,59
Si	18,59	0,08	18,24	15,98	5,79
S	16,41	0,26	2,23	10,77	1,97
K	8,20	0,24	1,36	2,37	2,32
Cu	0,38	0,57	0,24	20,12	4,23

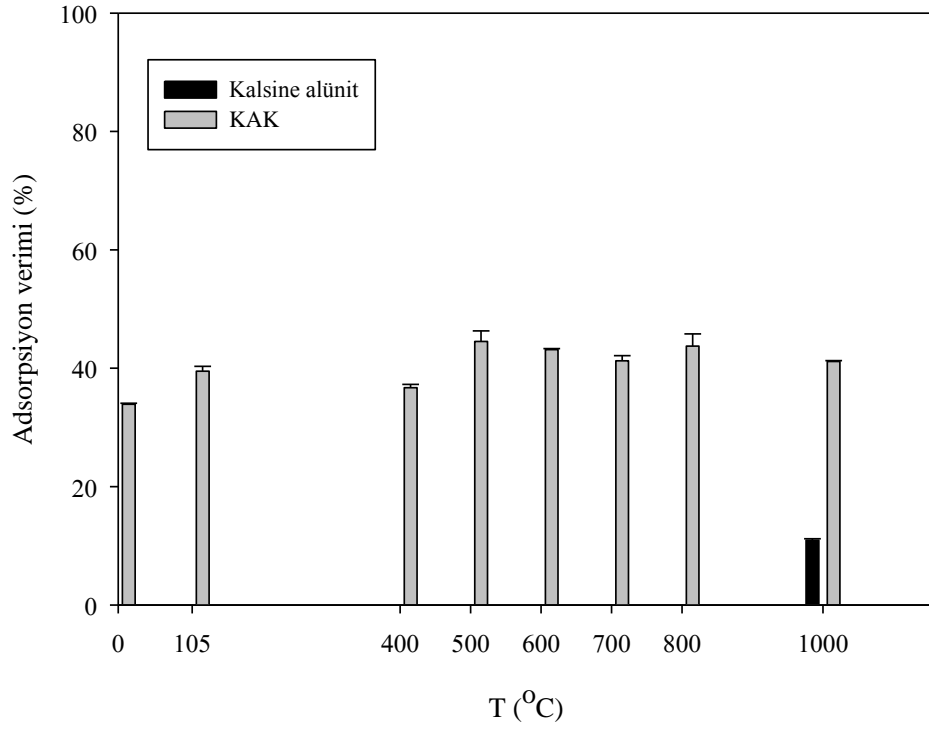
10.2. En Uygun Adsorban ve Adsorbatın Seçimi

Tez çalışmasında, çeşitli metal iyonlarının sulu ortamlardan uzaklaştırılması ve önderiştirme potansiyellerinin araştırılması kapsamında etkili, kolay temin edilebilir ve ekonomik bir adsorban geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, doğal alünit minerali başlangıç adsorbanı olarak seçilmiş ve metal iyonlarının giderimi amacıyla yapılan ön deneme sonuçlarında neredeyse hiç giderim verimi elde edilememiştir. Bu nedenle,

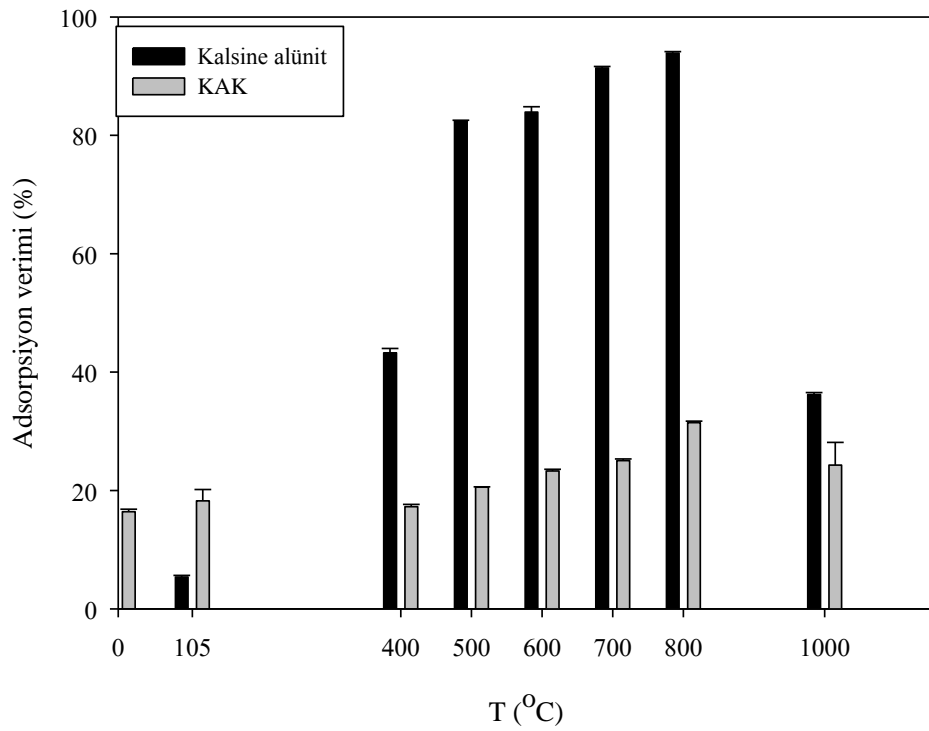
incelenen metal iyonları açısından doğal alünit mineralinin etkili bir adsorban olmadığı sonucuna ulaşılmıştır. Metal adsorpsiyon potansiyelinin geliştirilebilmesi amacıyla farklı sıcaklıklarda (105, 400, 600, 700, 800 ve 1000°C) kalsinasyon işlemlerin ardından kitosan ile immobilizasyon gerçekleştirilmiştir. Elde edilen KAK ile çeşitli metal adsorpsiyon verimleri incelenmiş doğal alünit minerali ile karşılaştırılmalı olarak Şekil 10.12, Şekil 10.13, Şekil 10.14, Şekil 10.15, Şekil 10.16, Şekil 10.17, Şekil 10.18 ve Şekil 10.19’da sunulmuştur.



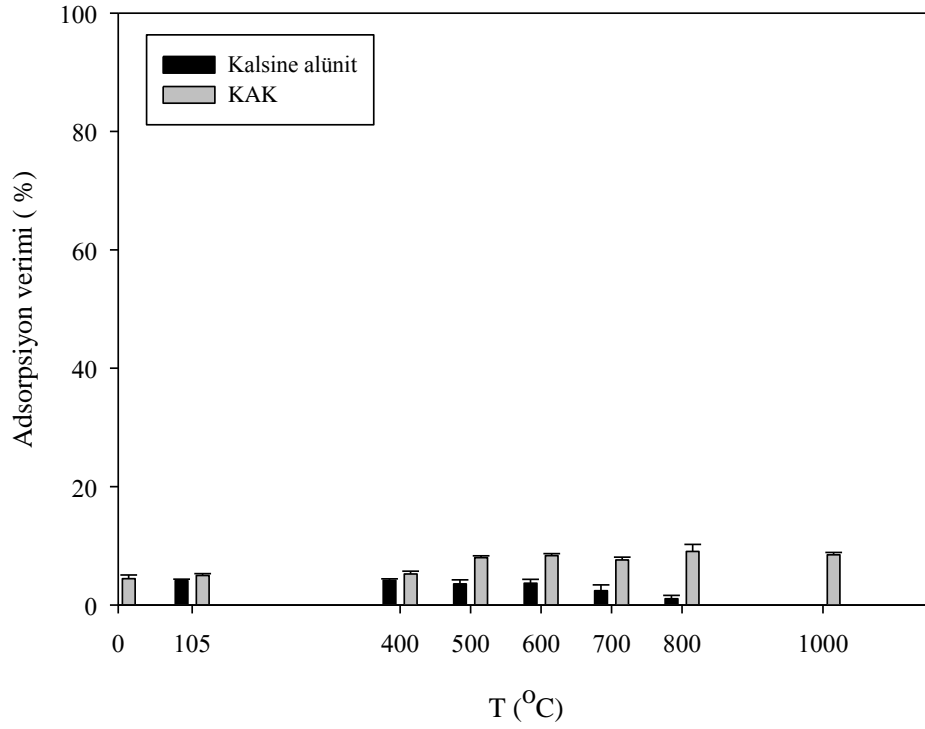
Şekil 10.12. Farklı sıcaklıklardaki kalsine alünit ve KAK’ın Cu^{2+} adsorpsiyon verimleri



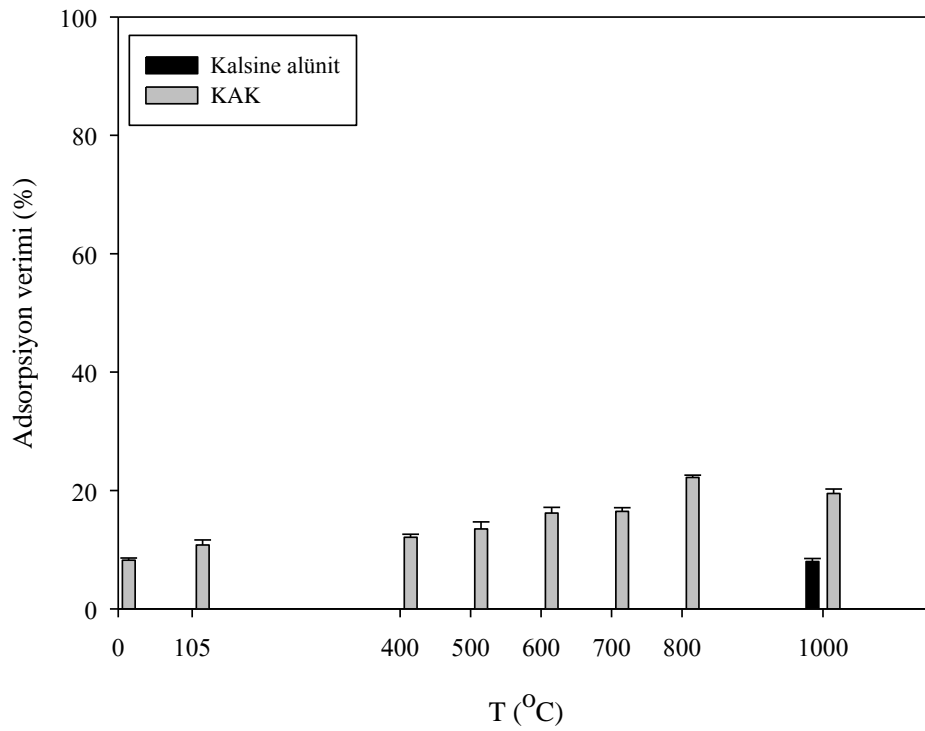
Şekil 10.13. Farklı sıcaklıklardaki kalsine alünit ve KAK'ın Zn^{2+} adsorpsiyon verimleri



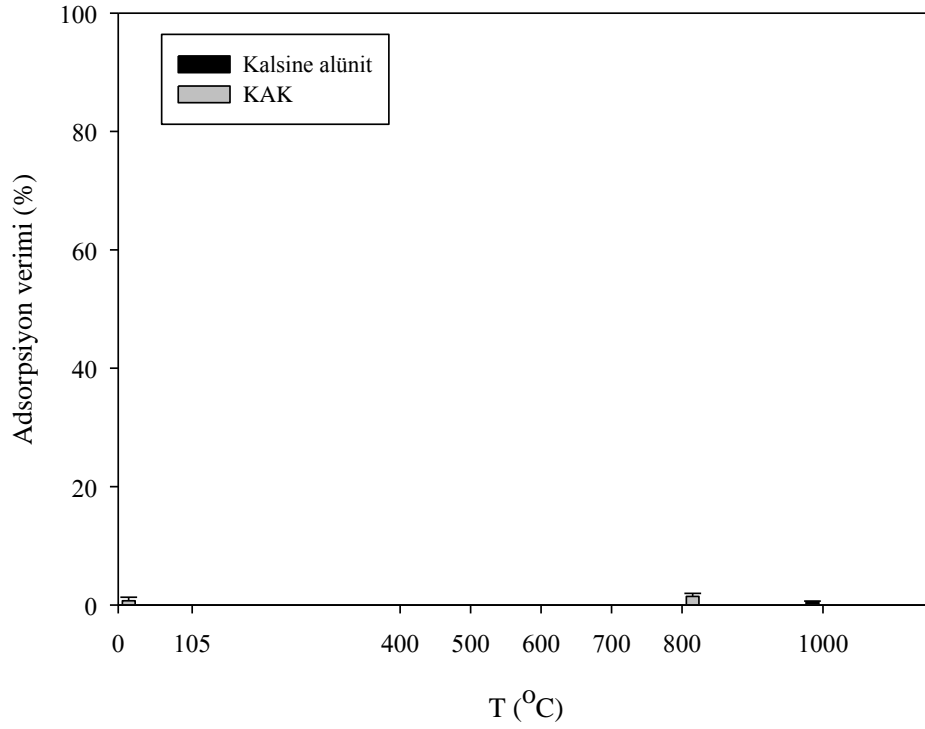
Şekil 10.14. Farklı sıcaklıklardaki kalsine alünit ve KAK'ın Pb^{2+} adsorpsiyon verimleri



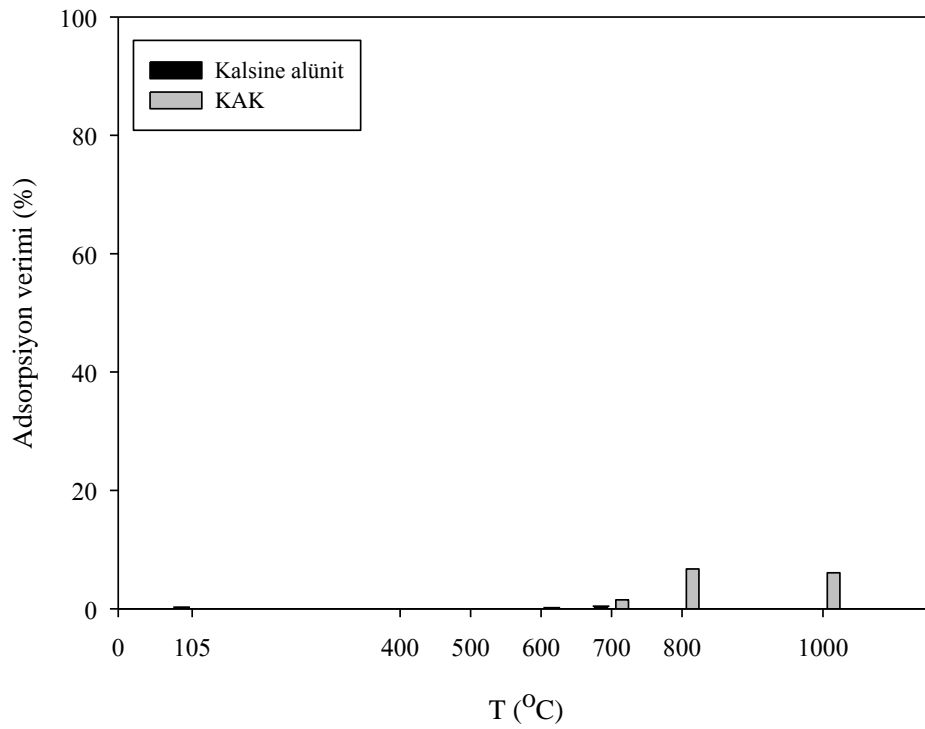
Şekil 10.15. Farklı sıcaklıklardaki kalsine alünit ve KAK'ın Ni²⁺ adsorpsiyon verimleri



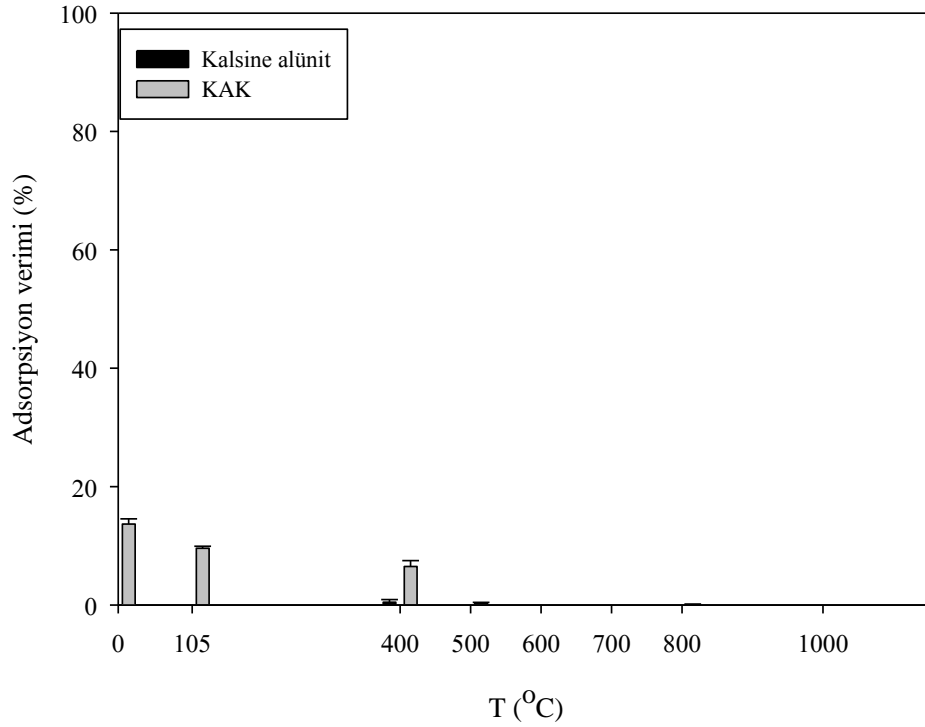
Şekil 10.16. Farklı sıcaklıklardaki kalsine alünit ve KAK'ın Cd²⁺ adsorpsiyon verimleri



Şekil 10.17. Farklı sıcaklıklardaki kalsine alünit ve KAK'ın Co²⁺ adsorpsiyon verimleri



Şekil 10.18. Farklı sıcaklıklardaki kalsine alünit ve KAK'ın Mn²⁺ adsorpsiyon verimleri



Şekil 10.19. Farklı sıcaklıklardaki kalsine alünit ve KAK'ın Cr^{3+} adsorpsiyon verimleri

Şekillerdeki veriler değerlendirildiğinde, kalsinasyon sıcaklığının artırılmasının metal adsorpsiyon verimi üzerinde önemli bir etkisi olmadığı görülmektedir. Bu nedenle, zaman ve maliyet açısından da değerlendirildiğinde doğal alünitin kalsinasyon işleme tabi tutulmadan, sadece 105°C 'de kurutma işlemi sonucunda da kullanılabileceği düşünülmüştür. Bu materyal ve KAK incelenen metal iyonları açısından performansı karşılaştırıldığında, en yüksek verim Cu^{2+} ve Zn^{2+} iyonları ile elde edilmiştir. Cu^{2+} ve Zn^{2+} iyonları için adsorpsiyon verimleri sırasıyla % 81,60 ve % 39,50 iken adsorpsiyon kapasite değerleri 40,82 mg/g ve 20,74 mg/g olarak bulunmuştur. Bu bulgular doğrultusunda, çalışmanın amacı KAK kullanılarak sulu çözeltilerden Cu^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının giderimi ve önderiştirilerek FAAS yöntemi ile tayini olarak belirlenmiştir.

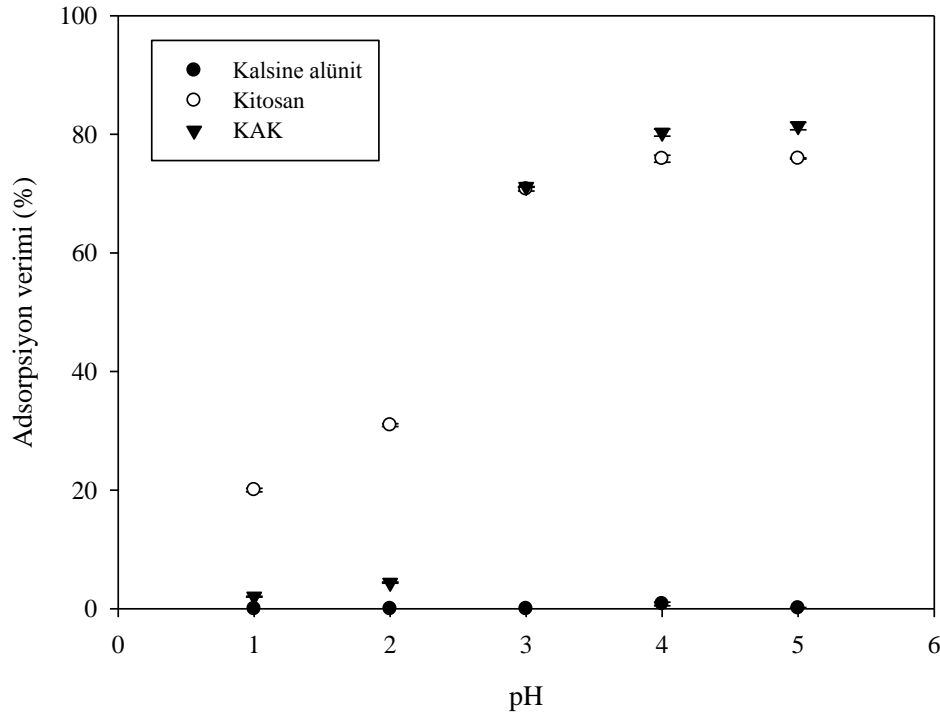
10.3. Adsorpsiyon Çalışmaları

10.3.1. Kesikli sistemde Cu^{2+} ve Zn^{2+} adsorpsiyonu

Kalsine alünit, kitosan ve KAK ile kesikli sistemde Cu^{2+} ve Zn^{2+} adsorpsiyonu için optimizasyona edilen temel parametrelere ilişkin bulunan sonuçlar aşağıda açıklanmıştır.

10.3.1.1. Cu^{2+} ve Zn^{2+} adsorpsiyonuna başlangıç pH'ının etkisi

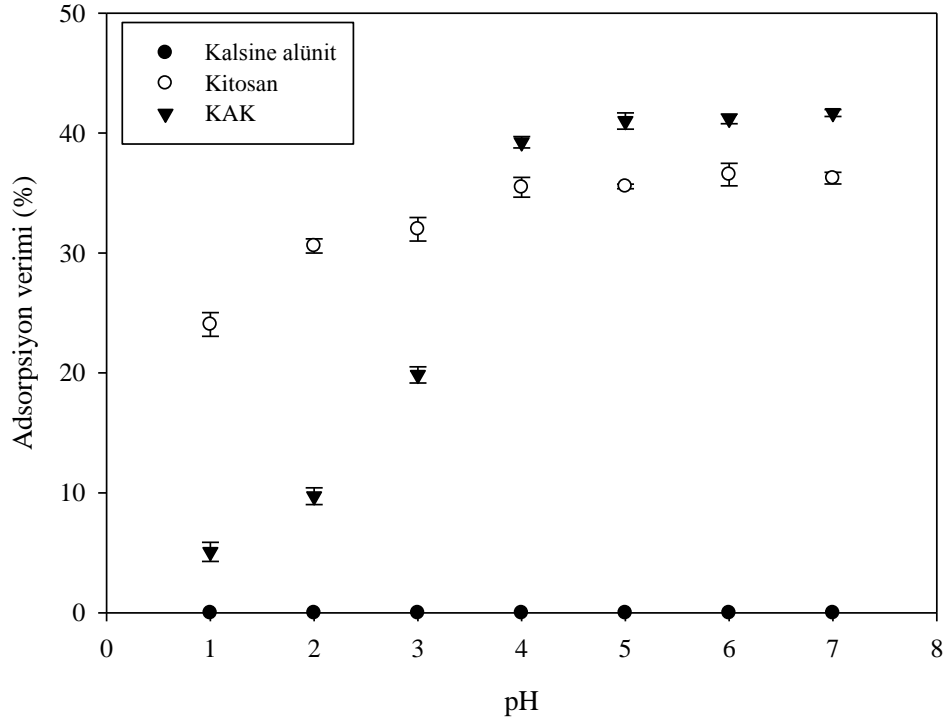
Adsorpsiyon ortamının başlangıç pH değeri, adsorpsiyon süreçlerinde önemli bir rol oynamaktadır. Bu nedenle, kalsine alünit, kitosan ve KAK ile Cu^{2+} adsorpsiyonu için pH 1,0–5,0 aralığında, Zn^{2+} adsorpsiyonu ise pH 1,0–7,0 aralığında adsorpsiyon verimleri değerlendirilerek sonuçlar, Şekil 10.20 ve Şekil 10.21'de verilmiştir.



Şekil 10.20. Kalsine alünit, kitosan ve KAK ile Cu^{2+} adsorpsiyonuna başlangıç pH'ının etkisi

Kalsine alünit ile Cu^{2+} ve Zn^{2+} adsorpsiyonu ortamın pH'ı değiştiğinde önemli bir değişiklik göstermezken, kitosan ve KAK adsorpsiyon verimleri artan pH değerleri ile

artmıştır. Cu^{2+} için kitosan ve KAK ile en yüksek adsorpsiyon verimine pH 5,0'de ulaşılmıştır. Bu pH'da kitosan ile % 76,04, KAK ile % 81,39 verimle Cu^{2+} iyonlarının adsorplandığı bulunmuştur.

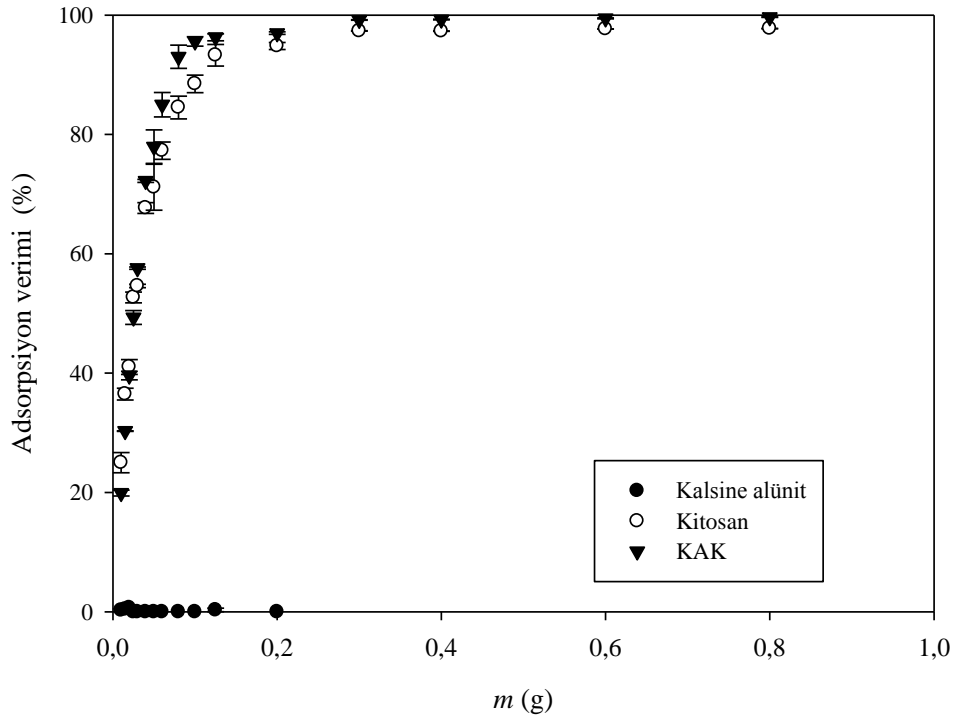


Şekil 10.21. Kalsine alünit, kitosan ve KAK ile Zn^{2+} adsorpsiyonuna başlangıç pH'nın etkisi

Diğer taraftan, kitosan ve KAK ile Zn^{2+} gideriminde en uygun pH 7,0 olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon verimleri ise sırasıyla % 36,24 ve % 42,25 olarak belirlenmiştir. Artan pH ile birlikte adsorbanların yüzeyindeki negatif yük yoğunluğu da artmaya başladığı için, Cu^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının adsorbanlar üzerine bağlanma olasılığı da artmaktadır. Bunun sonucu olarak ise, Cu^{2+} ve Zn^{2+} adsorpsiyon verimleri artmaktadır. Düşük pH değerlerinde adsorbanların yüzeyindeki pozitif yük yoğunluğundan dolayı Cu^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının yüzeye bağlanması zorlaşmakta ve adsorpsiyon verimi düşük çıkmaktadır. Elde edilen verilerden yola çıkarak uygulama kolaylığı olması için bundan sonraki çalışmalar Cu^{2+} için orjinal pH 5,34, Zn^{2+} için orjinal pH 6,80'de gerçekleştirilmiştir.

10.3.1.2. Adsorban miktarının Cu^{2+} ve Zn^{2+} adsorpsiyonuna etkisi

Cu^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının kalsine alünit, kitosan ve KAK ile adsorpsiyon verimlerinin adsorban miktarı ile değişimi Şekil 10.22 ve Şekil 10.23'te verilmiştir.

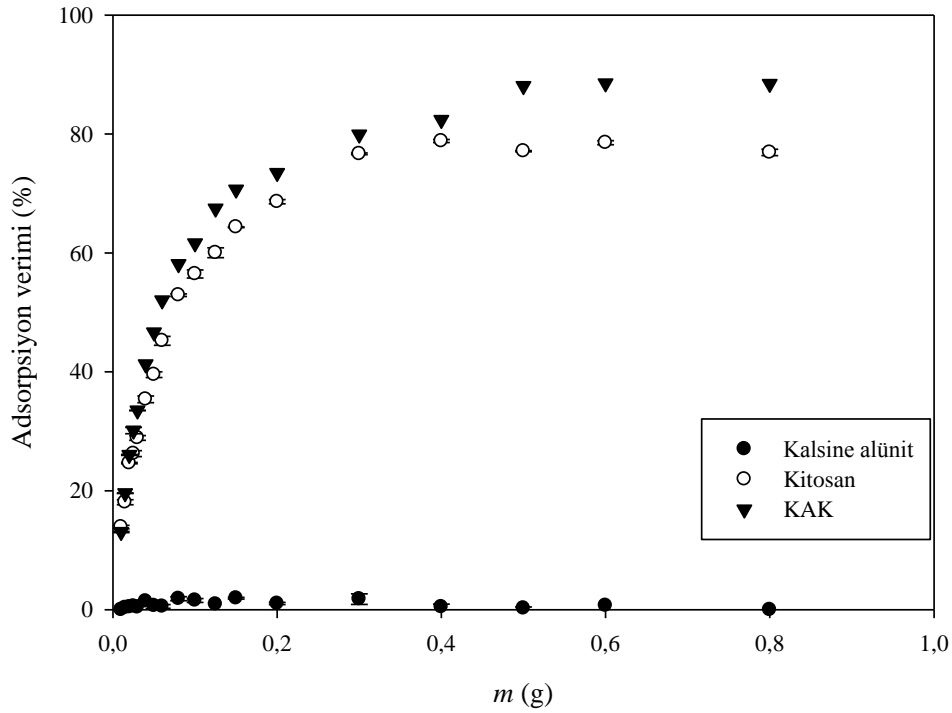


Şekil 10.22. Kalsine alünit, kitosan ve KAK ile Cu^{2+} adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi

Şekil 10.22 ve Şekil 10.23'te görüldüğü gibi kitosan ve KAK'ın Cu^{2+} ve Zn^{2+} adsorpsiyon verimleri, artan adsorban miktarı ile artış göstermiştir ($p < 0,05$). Belirli bir noktadan sonra ise Cu^{2+} ve Zn^{2+} giderim verimi sabit kalmaktadır ($p > 0,05$). Kalsine alünitin Cu^{2+} ve Zn^{2+} adsorpsiyon verimlerinde ise herhangi bir değişiklik görülmemiştir.

Bu durum, adsorban miktarındaki artışa bağlı olarak Cu^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının tutunabileceği yüzey alanının da artması ile açıklanabilmektedir. Belli bir miktardan sonra adsorban yüzeyinin doygunluğa ulaşmasıyla ise adsorpsiyon verimleri sabitlenmektedir. Şekil 10.22 ve Şekil 10.23'ten elde edilen sonuçlara göre kalsine alünit, Cu^{2+} ve Zn^{2+} adsorpsiyonunda etkili olmazken kitosan ve KAK ile yüksek adsorpsiyon giderim verimlerine ulaşılmıştır. Ayrıca, KAK karşılaştırıldığında ise daha az miktar ile daha

yüksek adsorpsiyon verimi elde edilmiştir. Cu^{2+} için 0,08 g ile % 93,01; Zn^{2+} için 0,5 g ile % 87,21 giderim verimlerine ulaşılmıştır. Sonraki çalışmalarda, optimum kompozit miktarı Cu^{2+} adsorpsiyonu için 0,08 g, Zn^{2+} adsorpsiyonu için ise 0,5 g olarak bulunmuştur.

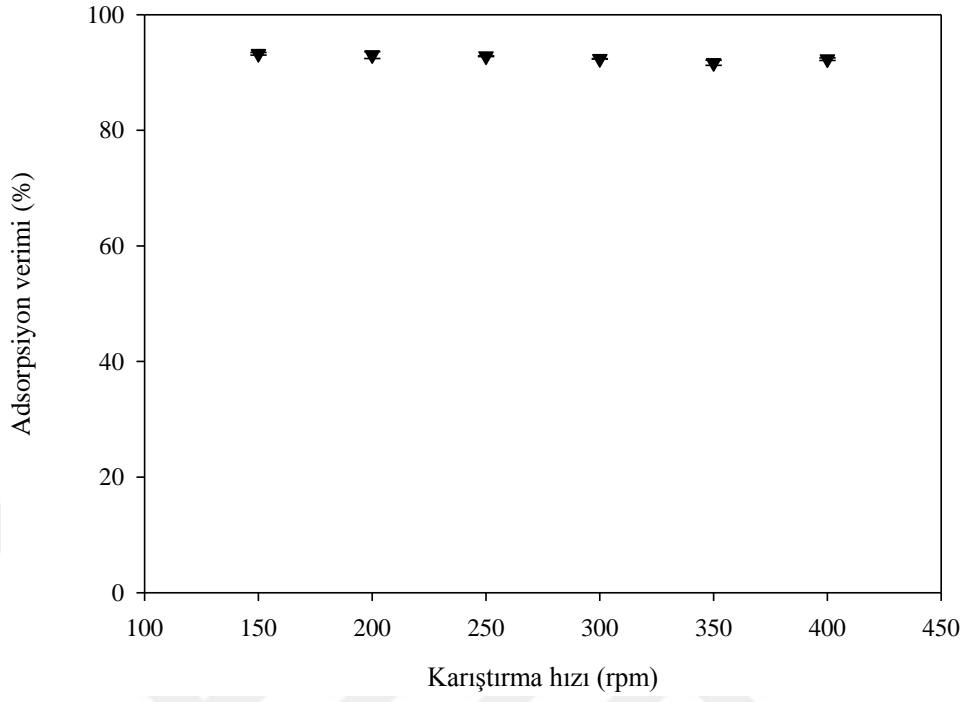


Şekil 10.23. Kalsine alümit, kitosan ve KAK ile Zn^{2+} adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi

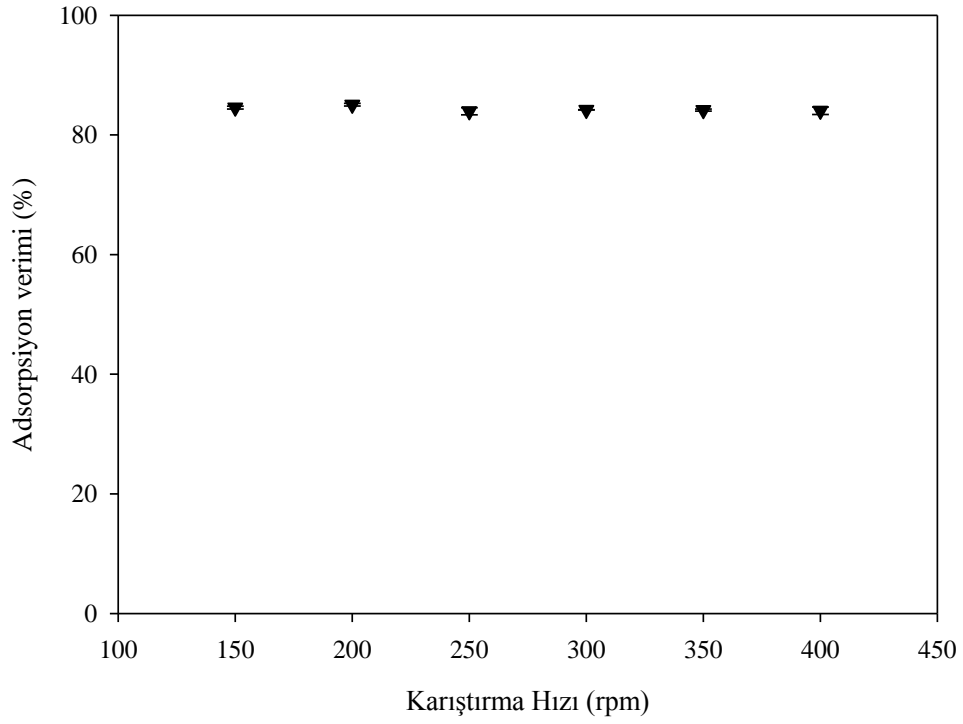
10.3.1.3. Karıştırma hızının Cu^{2+} ve Zn^{2+} adsorpsiyonuna etkisi

Cu^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının KAK ile adsorpsiyon verimlerinin karıştırma hızı ile değişimi Şekil 10.24 ve Şekil 10.25'te verilmiştir.

Şekil 10.24 ve Şekil 10.25 incelendiğinde, KAK ile elde edilen Cu^{2+} ve Zn^{2+} adsorpsiyon verimlerinin artan karıştırma hızları (100, 150, 200, 250, 300, 350 ve 400 rpm) ile önemli bir değişiklik göstermediği görülmektedir. Bu durum, KAK'in Cu^{2+} ve Zn^{2+} iyonları ile etkileşiminin hızlı olmasıyla açıklanabilmektedir. Bundan sonraki, adsorpsiyon çalışmalarında karıştırma hızı her iki metal iyonu için de 300 rpm olarak seçilmiştir.



Şekil 10.24. Karıştırma hızının KAK ile Cu^{2+} adsorpsiyonuna etkisi

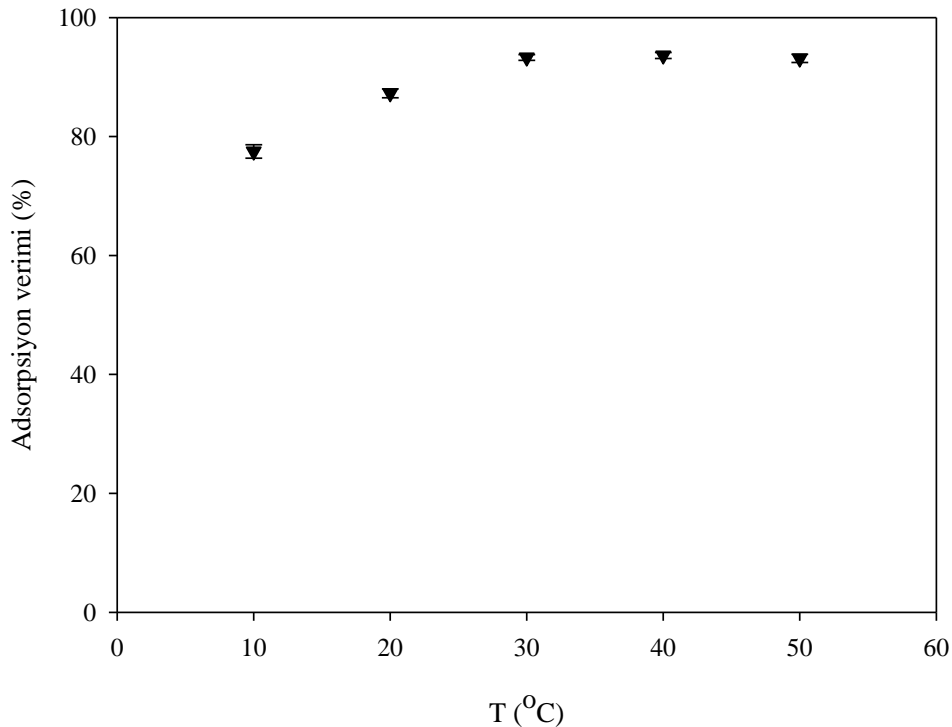


Şekil 10.25. Karıştırma hızının KAK ile Zn^{2+} adsorpsiyonuna etkisi

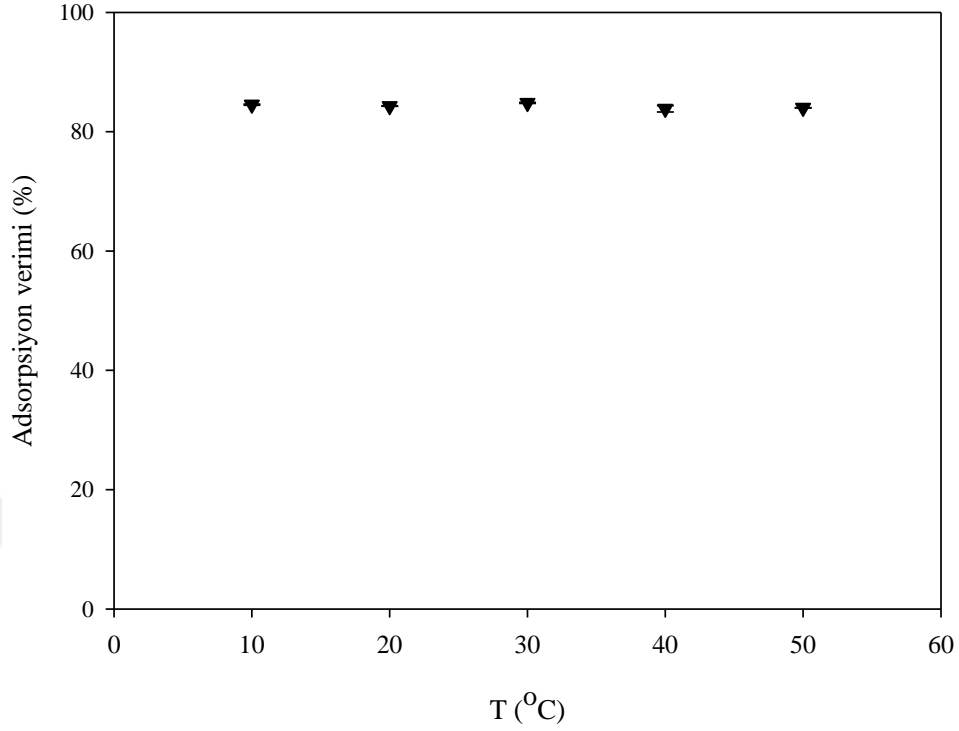
10.3.1.4. Ortam sıcaklığının Cu^{2+} ve Zn^{2+} adsorpsiyonuna etkisi

Cu^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının KAK ile adsorpsiyon verimlerinin ortam sıcaklığı ile değişimi 10, 20, 30, 40 ve 50°C’de Şekil 10.26 ve Şekil 10.27’de verilmiştir.

Şekil 10.26’da da görüldüğü gibi sıcaklık 10°C’den 30°C’ye çıktığında Cu^{2+} adsorpsiyon verimi % 76,37’den % 93,29’a artmış ($p < 0,05$) 30°C ve 50°C arasında verimde önemli bir değişiklik olmamıştır ($p > 0,05$). Adsorpsiyon kapasitesi değerleri ise, 10°C–30°C’ye aralığında 23,28 mg/g’dan 28,44 mg/g’a çıkmıştır. Bu nedenle, KAK ile Cu^{2+} adsorpsiyonu için kinetik ve izoterm değerlendirmeleri 10, 20 ve 30°C’te gerçekleştirilmiştir. Şekil 10.27 incelendiğinde ise Zn^{2+} adsorpsiyon verim ve kapasite değerlerinin artan ortam sıcaklığından etkilenmediği görülmüştür. Bundan dolayı Zn^{2+} için denge süresi ve başlangıç metal derişimi parametreleri 30°C ortam sıcaklığında çalışılmıştır (30°C’de % 84,83–4,04 mg/L).



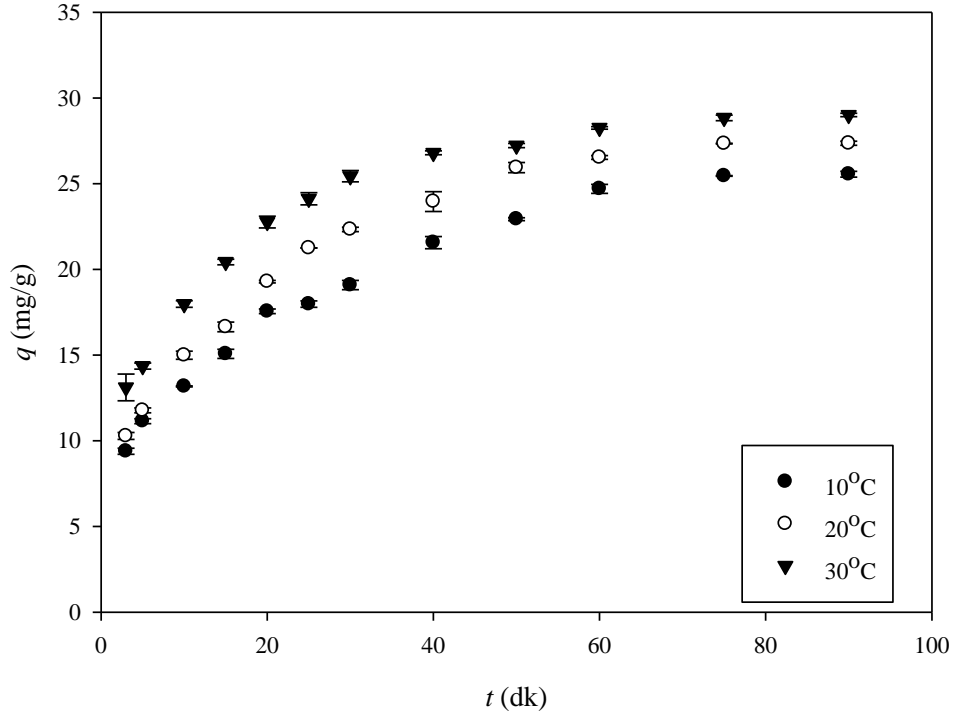
Şekil 10.26. Ortam sıcaklığının KAK ile Cu^{2+} adsorpsiyonuna etkisi



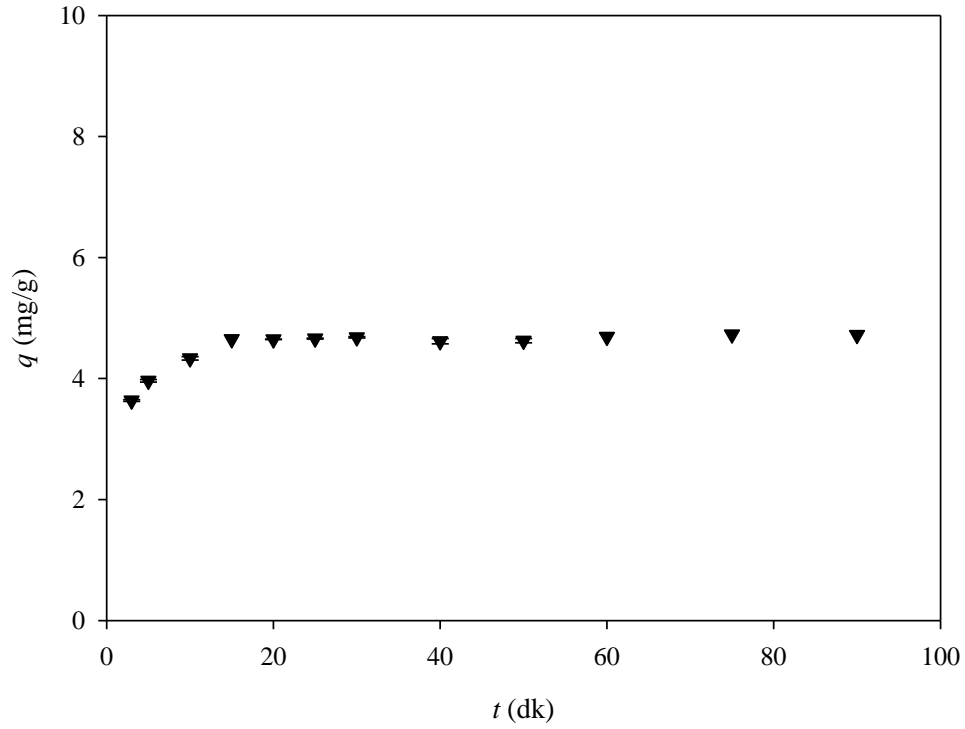
Şekil 10.27. Ortam sıcaklığının KAK ile Zn^{2+} adsorpsiyonuna etkisi

10.3.1.5. Karıştırma süresinin Cu^{2+} ve Zn^{2+} adsorpsiyonuna etkisi

Şekil 10.28’de farklı ortam sıcaklıklarında (10, 20 ve 30°C) Cu^{2+} iyonlarının KAK ile adsorpsiyonu üzerine karıştırma süresinin etkisi verilmiştir. 3–90 dk zaman aralığında elde edilen Cu^{2+} iyonları için adsorpsiyon denge süreleri 10°C’de 60 dk, 20°C’de 50 dk ve 30°C’de 40 dk olarak bulunmuştur. Sıcaklık arttıkça adsorpsiyon denge süresi az da olsa kısalmış, adsorpsiyon kapasitesi değerleri ise artış göstermiştir. Bu bulgular, KAK ile Cu^{2+} adsorpsiyonunun endotermik bir süreçle gerçekleştiğinin göstergesidir.



Şekil 10.28. Karıştırma süresinin KAK ile Cu²⁺ adsorpsiyonuna etkisi

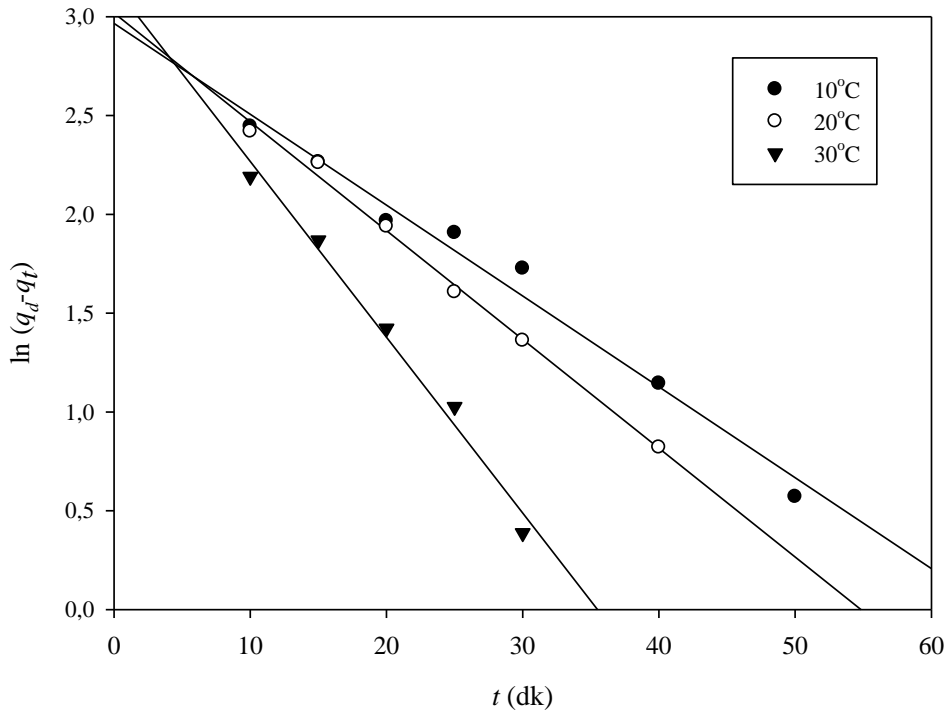


Şekil 10.29. Karıştırma süresinin KAK ile Zn²⁺ adsorpsiyonuna etkisi

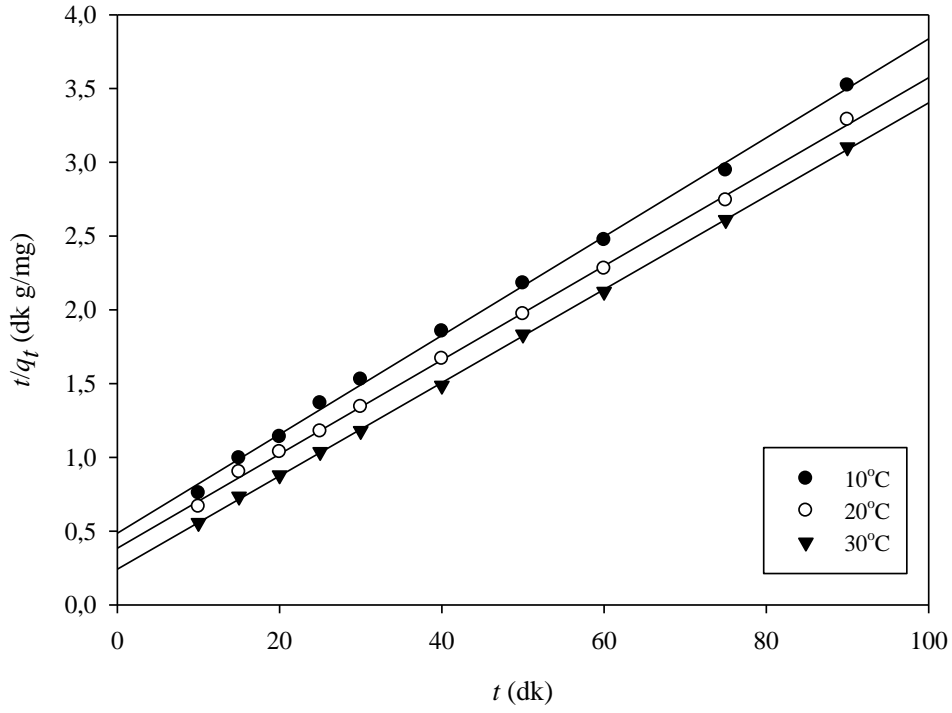
Şekil 10.29'da ise, 30°C'de Zn²⁺ iyonlarının kompozit ile karıştırma süresinin etkisi sunulmuştur. Karıştırma süresi arttıkça Zn²⁺ adsorpsiyon kapasitesinin de arttığı (p<0,05) ve 40 dk'da dengeye ulaştığı görülmüştür (p>0,05). Her iki metal iyonu için adsorpsiyon süresi dengeye ulaştıktan sonra adsorban yüzeyi doygunluğa ulaşmış, metal iyonlarının aktif olarak bağlanabileceği grup kalmadığı için adsorpsiyon kapasitesi değerleri sabit kalmıştır. Sonuç olarak, KAK ile Cu²⁺ ve Zn²⁺ iyonlarının adsorpsiyonunda dengeye nispeten kısa sürede ulaşılmış olması çalışmanın önemli avantajları arasındadır (Hamdaoui vd., 2008; Mall vd., 2007).

10.3.1.6. Cu²⁺ ve Zn²⁺ adsorpsiyonunun kinetik değerlendirilmesi

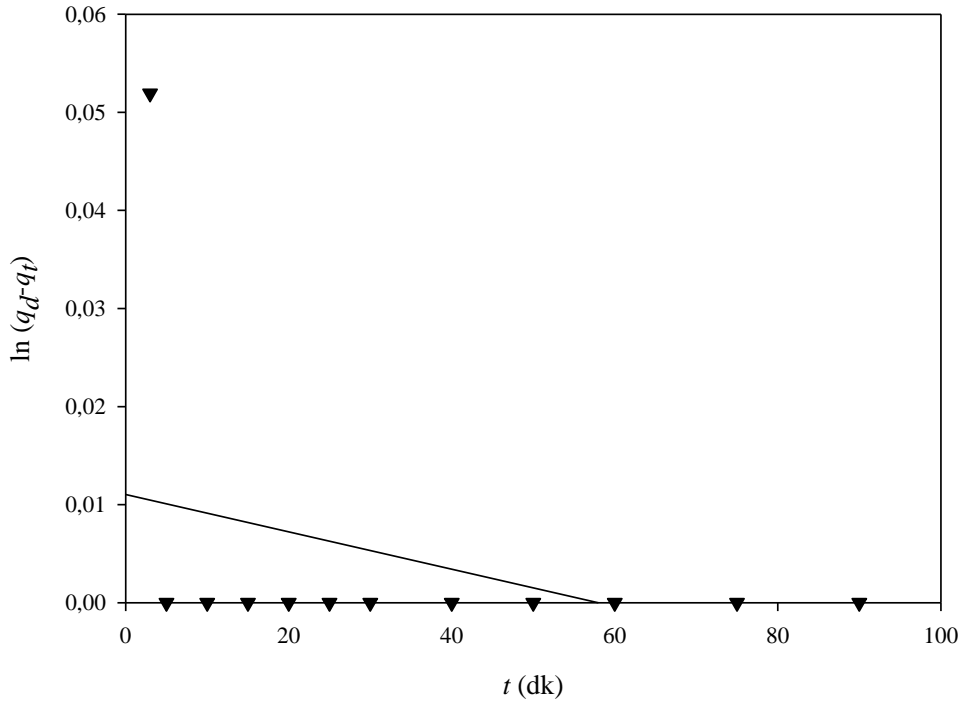
KAK ile Cu²⁺ ve Zn²⁺ adsorpsiyonu için elde edilen zamana bağlı veriler, adsorpsiyon süreçlerinin kontrol mekanizması ile dinamiği hakkında bilgi sahibi olabilmek için yalancı-birinci-dereceden (Lagergren, 1898) ve yalancı-ikinci-dereceden (Ho ve Mckay, 1999) kinetik modelleri ile değerlendirilmiştir.



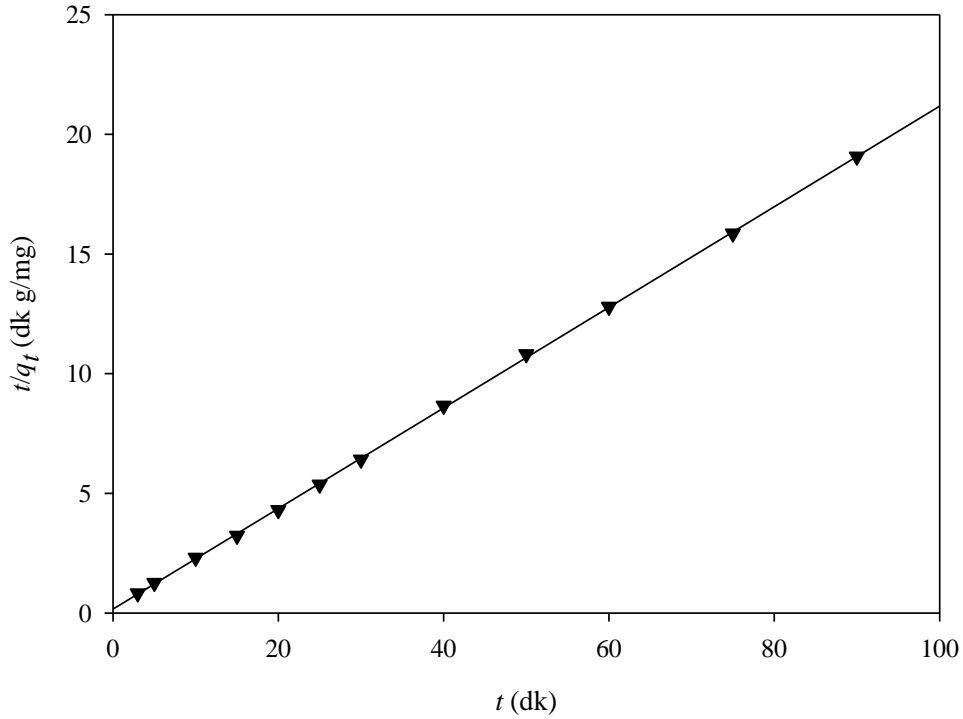
Şekil 10.30. Farklı ortam sıcaklıklarında KAK ile Cu²⁺ adsorpsiyonu için yalancı-birinci-dereceden kinetik grafikleri



Şekil 10.31. Farklı ortam sıcaklıklarında KAK ile Cu^{2+} adsorpsiyonu için yalancı-ikinci-dereceden kinetik grafikleri



Şekil 10.32. KAK ile Zn^{2+} adsorpsiyonu için yalancı-birinci-dereceden kinetik grafiği



Şekil 10.33. KAK ile Zn^{2+} adsorpsiyonu için yalancı-ikinci-dereceden kinetik grafiği

Bu kinetik modellerine ait grafikler Cu^{2+} için Şekil 10.30 ve Şekil 10.31’de, Zn^{2+} için ise Şekil 10.32 ve Şekil 10.33’te verilmektedir. Bu grafikler yardımıyla hesaplanan kinetik parametreleri ve R^2 değerleri ise Çizelge 10.2 ve Çizelge 10.3’te sunulmuştur.

Şekil 10.30 ve Şekil 10.31 incelendiğinde, KAK ile Cu^{2+} adsorpsiyonun tüm sıcaklıklarda yalancı-ikinci-dereceden kinetik modeli ile uyum içinde olduğu görülmektedir. Ayrıca Çizelge 10.2’de verilen R^2 değerleri (0,999) de sürecin yalancı-ikinci-dereceden kinetik modeline uyumlu bir şekilde gerçekleştiğini desteklemektedir. Bu modelden hesaplanan q değerleri deneysel değerler ile de uyum içindedir. Diğer taraftan, yalancı-birinci-dereceden kinetik modeline ait R^2 değerleri çok düşük olmamakla birlikte, modelden hesaplanan denge adsorpsiyon kapasitesi değerleri deneysel olarak bulunan değerlerden oldukça farklıdır.

KAK ile Zn^{2+} adsorpsiyonu için verilen kinetik grafikler (Şekil 10.32 ve Şekil 10.33) ile birlikte Çizelge 10.3’deki R^2 (0,999) değeri incelendiğinde, Zn^{2+} adsorpsiyon sürecinin de yalancı-ikinci-dereceden kinetik modeli ile uyumlu olduğu görülmektedir.

Ayrıca, deneysel olarak bulunan denge adsorpsiyon kapasitesi, modelden hesaplanan teorik değer ile de uyum içerisinde.

Elde edilen kinetik bulgular, KAK ile Cu^{2+} ve Zn^{2+} adsorpsiyonunun her ikisi için de, sürecin kimyasal olarak gerçekleştiğini göstermektedir.

Çizelge 10.2. KAK ile Cu^{2+} adsorpsiyonu için kinetik parametreler

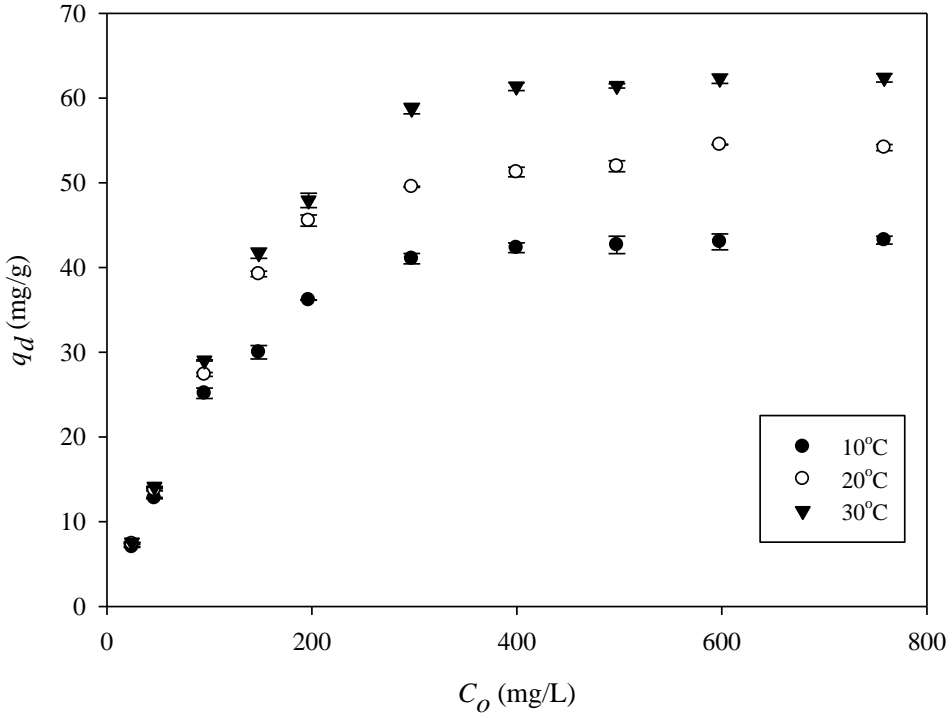
Sıcaklık (°C)	Yalancı–birinci –dereceden			Yalancı–ikinci –dereceden			
	k_1 (1/dk)	q_d (mg/g)	R_1^2	k_2 (g/mg dk)	q_d (mg/g)	h (mg/g dk)	R_2^2
10	0,04	1,09	0,988	$2,31 \times 10^{-3}$	29,85	2,06	0,999
20	0,05	1,10	0,999	$2,65 \times 10^{-3}$	31,35	2,60	0,999
30	0,09	1,15	0,988	$4,12 \times 10^{-3}$	31,63	4,13	0,999

Çizelge 10.3. KAK ile Zn^{2+} adsorpsiyonu için kinetik parametreler

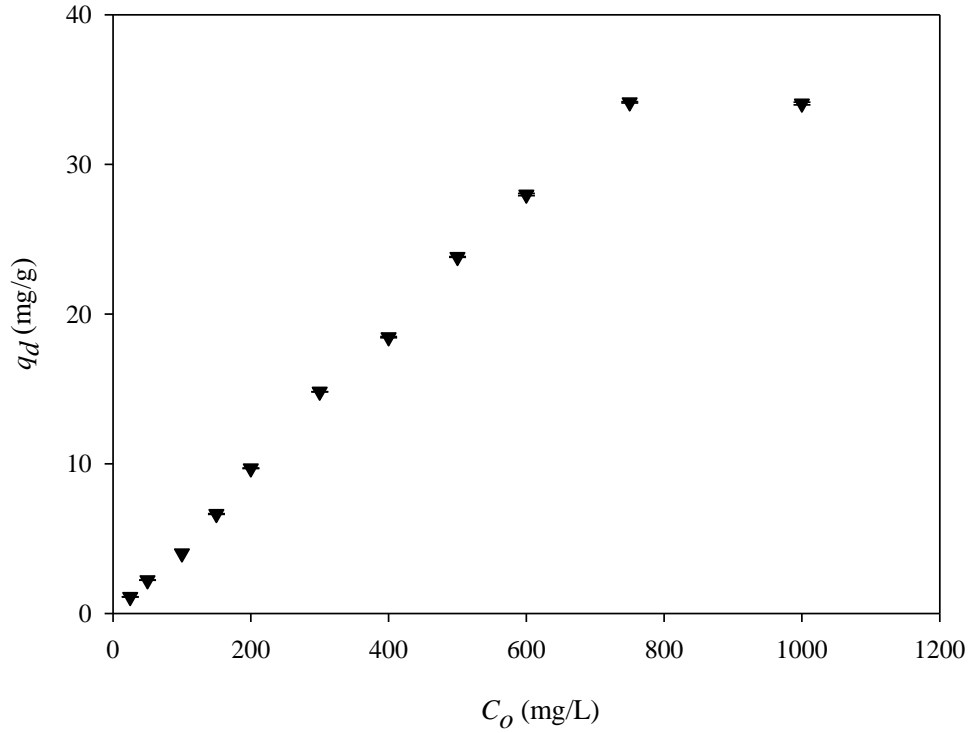
Yalancı–birinci –dereceden			Yalancı–ikinci –dereceden			
k_1 (1/dk)	q_d (mg/g)	R_1^2	k_2 (g/mg dk)	q_d (mg/g)	h (mg/g dk)	R_2^2
1,90	-4,51	0,129	0,26	4,76	5,99	0,999

10.3.1.7. Cu^{2+} ve Zn^{2+} adsorpsiyonu için izoterm modellemesi

KAK ile Cu^{2+} ve Zn^{2+} adsorpsiyonu için farklı başlangıç derişimleri ile gerçekleştirilen deneylerinden elde edilen ait sonuçlar Şekil 10.34 ve Şekil 10.35'te verilmiştir.



Şekil 10.34. Farklı sıcaklıklarda KAK ile Cu^{2+} adsorpsiyonuna başlangıç derişiminin etkisi



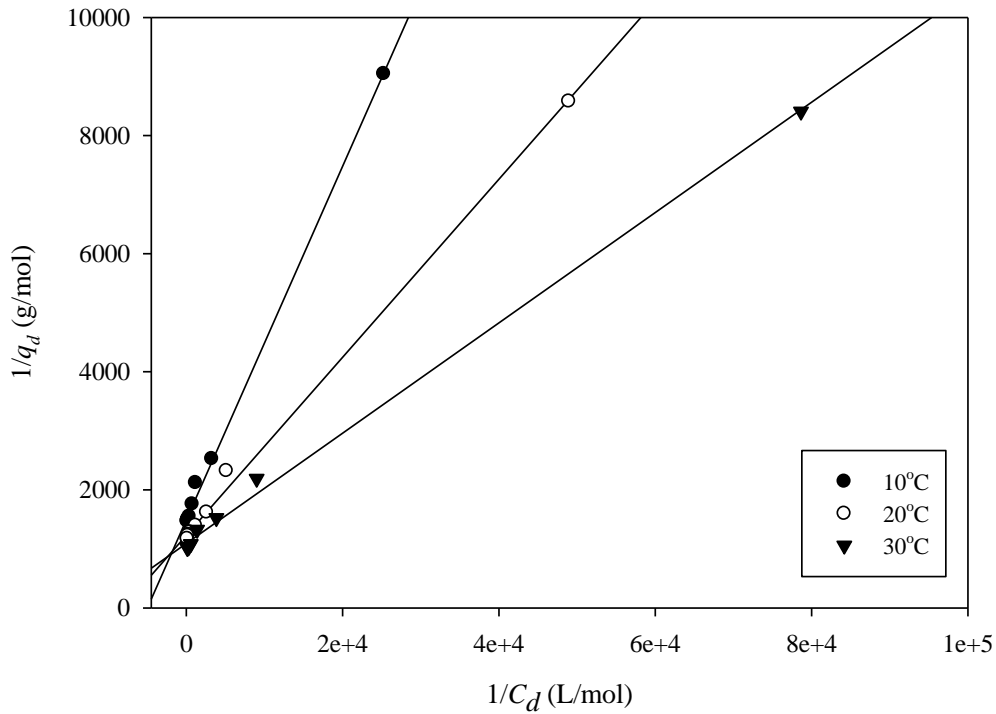
Şekil 10.35. KAK ile Zn^{2+} adsorpsiyonuna başlangıç derişiminin etkisi

Şekil 10.34 ve Şekil 10.35 incelendiğinde, her iki metal iyonu için de başlangıç metal iyonu derişimi arttıkça, denge adsorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmektedir. Cu^{2+} iyonu için 400 mg/L, Zn^{2+} iyonu için 750 mg/L'den sonra adsorpsiyon kapasitelerinde herhangi bir değişiklik gözlenmemiştir. Bu derişim, sabit miktardaki adsorbanın belirli bir noktadan itibaren metal iyonları açısından doygunluğa ulaşması açısından açıklanabilir.

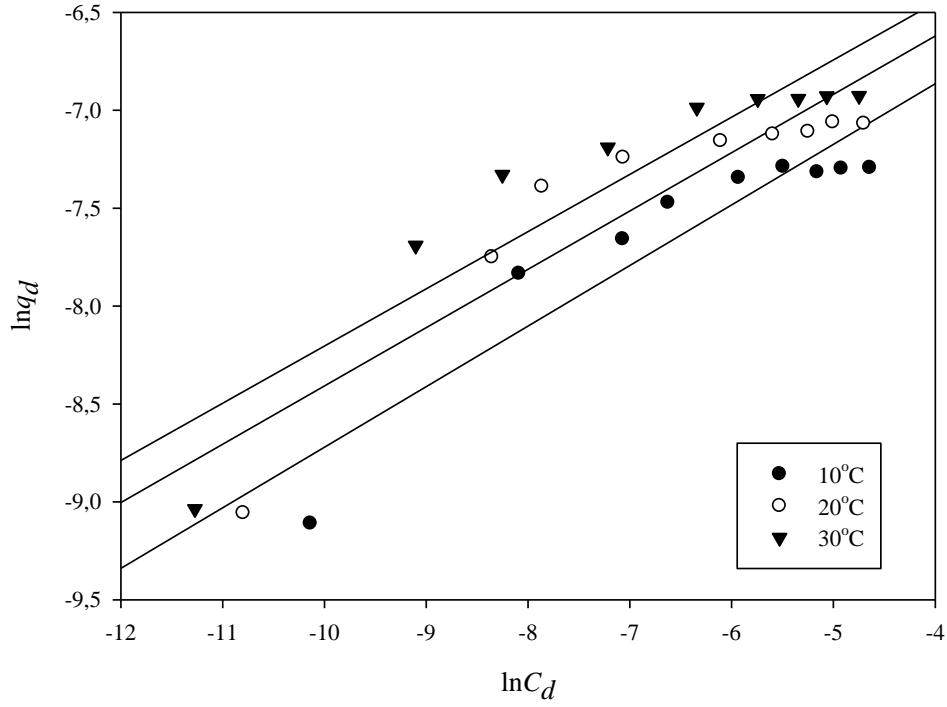
Farklı derişimlerden elde edilen deneysel veriler; Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D–R) izoterm modelleri ile değerlendirilmiş ve bu modellere ait grafikler Şekil 10.36, Şekil 10.37, Şekil 10.38, Şekil 10.39, Şekil 10.40 ve Şekil 10.41'de verilmiştir. Hesaplanan model parametreleri ve R^2 değerleri ise Çizelge 10.4 ve Çizelge 10.5'de sunulmuştur. Bu çizelgeler incelendiğinde, Cu^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının her ikisi için de, KAK ile adsorpsiyonundan elde edilen denge verilerinin en iyi Langmuir izoterm modeli ile uyum gösterdiği görülmüştür. Cu^{2+} giderimi için Langmuir izoterminden elde edilen maksimum tek tabakalı adsorpsiyon kapasiteleri 10, 20 ve 30°C'de sırasıyla 42,43 mg/g, 51,50 mg/g ve 58,14 mg/g olarak bulunmuştur. Ayrıca artan ortam sıcaklığı ile denge adsorpsiyon kapasitelerinin de artması sürecin endotermik olarak gerçekleştiğini

göstermektedir. Zn^{2+} iyonlarının KAK için hesaplanan maksimum tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesi ise $30^{\circ}C$ 'de $30,20 \text{ mg/g}$ 'dır. Cu^{2+} iyonları için Freundlich izoterm modelinden elde edilen n değerlerinin 1'den büyük olması adsorpsiyon sürecinin istemli, Zn^{2+} iyonları için ise n değerinin 1'den küçük olması adsorpsiyonun istemsiz olduğunu göstermektedir. D-R izoterm modelinden hesaplanan E değeri Cu^{2+} iyonları için $10, 20$ ve $30^{\circ}C$ 'de sırasıyla $15,89, 16,22$ ve $16,65 \text{ kJ/mol}$, Zn^{2+} iyonları için ise $30^{\circ}C$ 'de $12,66$ olarak elde edilmiştir. E değerleri KAK ile Cu^{2+} adsorpsiyonun kimyasal olarak, Zn^{2+} adsorpsiyonun ise fiziksel olarak gerçekleştiği göstermektedir.

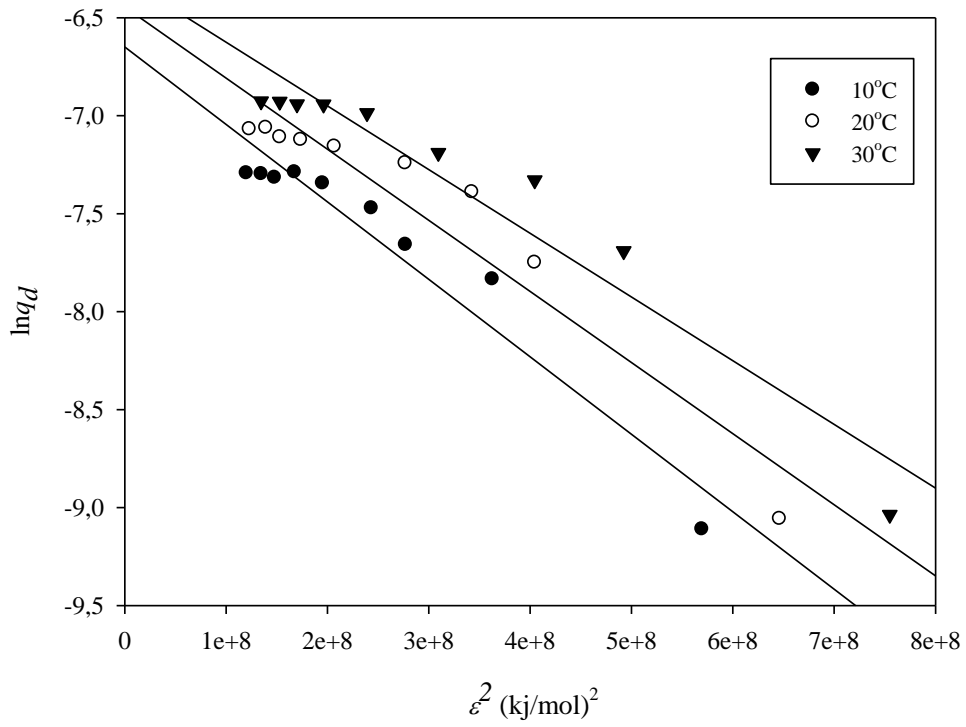
Elde edilen sonuçlara göre, çalışmada kullanılan KAKnin adsorbanının Cu^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının adsorpsiyon kapasitelerinin, literatürde rapor edilmiş çeşitli adsorbanların kapasitesi ile karşılaştırılabilir düzeyde olduğunu söylemek mümkündür. (Çizelge 10.6 ve Çizelge 10.7).



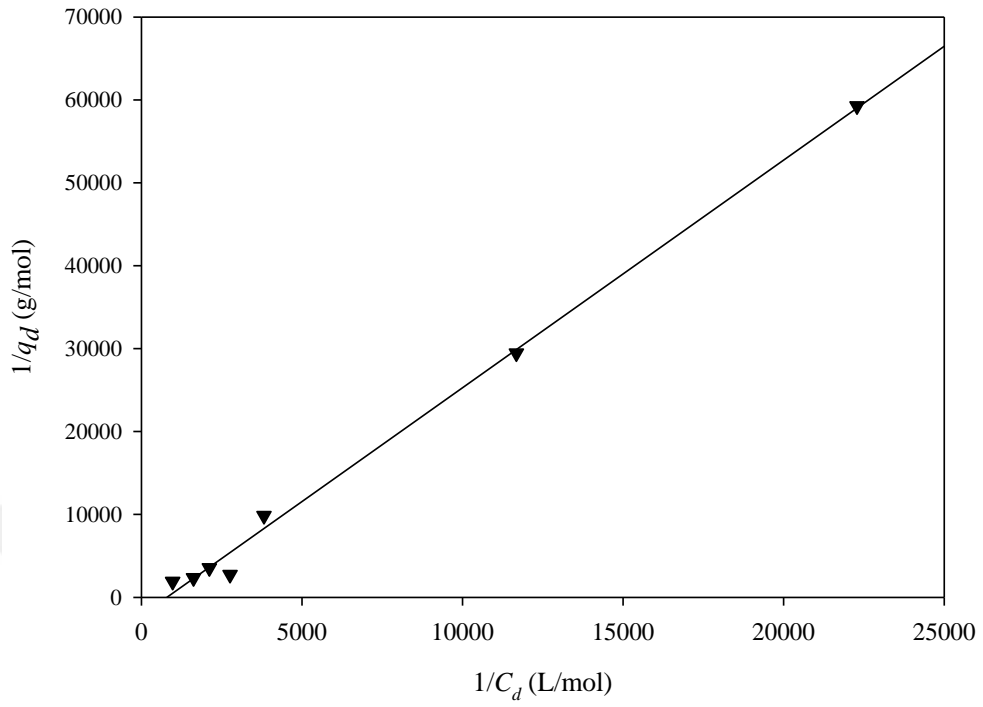
Şekil 10.36. Farklı sıcaklıklarda KAK ile Cu^{2+} adsorpsiyonuna ait Langmuir izoterm grafikleri



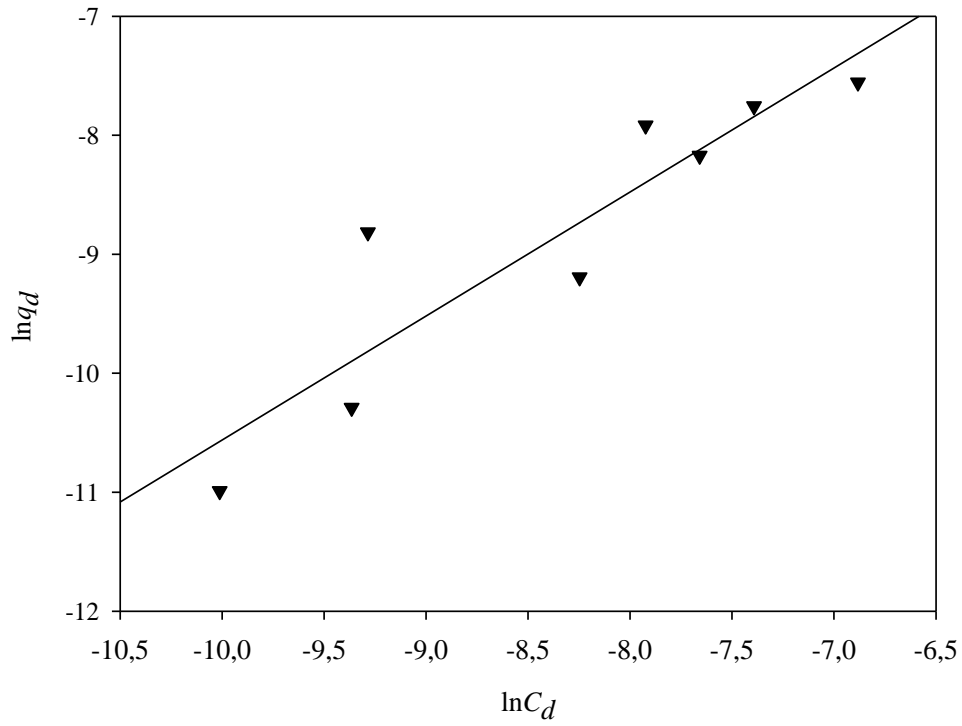
Şekil 10.37. Farklı sıcaklıklarda KAK ile Cu^{2+} adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm grafikleri



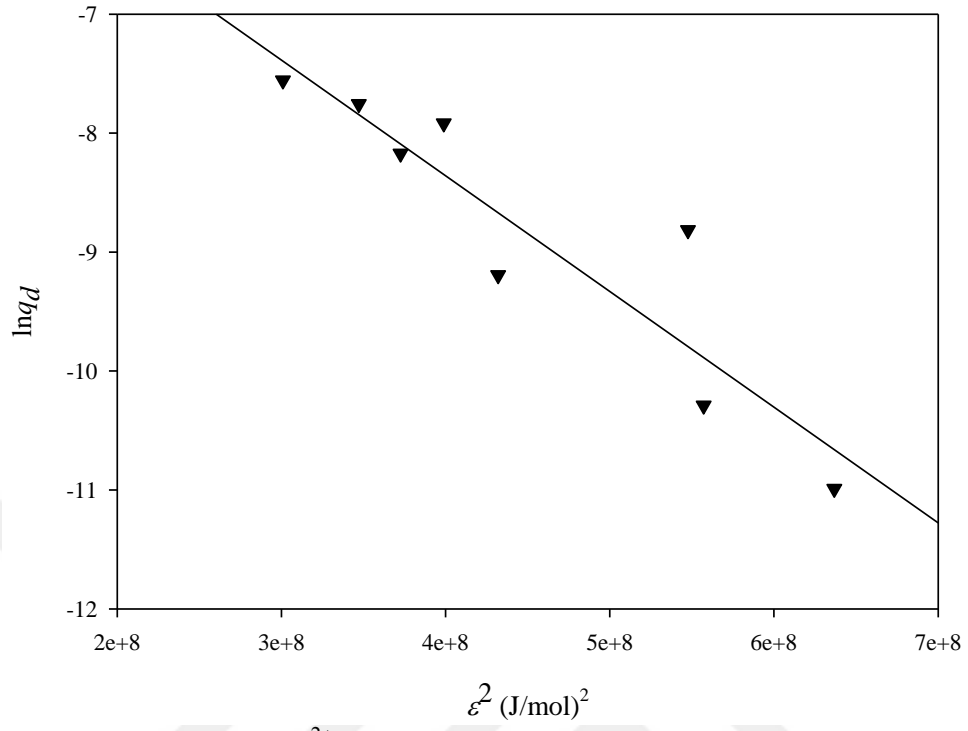
Şekil 10.38. Farklı sıcaklıklarda KAK ile Cu^{2+} adsorpsiyonuna ait D-R izoterm grafikleri



Şekil 10.39. KAK ile Zn^{2+} adsorpsiyonuna ait Langmuir izoterm grafiği



Şekil 10.40. KAK ile Zn^{2+} adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm grafiği



Şekil 10.41. KAK ile Zn^{2+} adsorpsiyonuna ait D-R izoterm grafiği

Çizelge 10.4. Farklı sıcaklıklarda KAK ile Cu²⁺ adsorpsiyonuna ait izoterm parametreleri

Sıcaklık (°C)	Langmuir			Freundlich			Dubinin-Radushkevich (D-R)			
	q_{mak} (mol/g)	K_L (L/mol)	R_L^2	n	K_F (L/g)	R_F^2	q_{mak} (mol/g)	β (mol ² /kJ ²)	R_{D-R}^2	E (kJ/mol)
10	6,68x10 ⁻⁴	5,00x10 ³	0,998	3,23	3,60x10 ⁻³	0,866	1,29x10 ⁻³	1,98x10 ⁻³	0,932	15,89
20	8,10x10 ⁻⁴	8,18x10 ³	0,997	3,36	4,39x10 ⁻³	0,841	1,58x10 ⁻³	1,90x10 ⁻³	0,913	16,22
30	9,14x10 ⁻⁴	11,70x10 ³	0,998	3,42	5,08x10 ⁻³	0,849	1,84x10 ⁻³	1,80x10 ⁻³	0,924	16,65

Çizelge 10.5. KAK ile Zn²⁺ adsorpsiyonuna ait izoterm parametreleri

Langmuir			Freundlich			Dubinin-Radushkevich (D-R)			
q_{mak} (mol/g)	K_L (L/mol)	R_L^2	N	K_F (L/g)	R_F^2	q_{mak} (mol/g)	β (mol ² /kJ ²)	R_{D-R}^2	E (kJ/mol)
4,61x10 ⁻⁴	7,88x10 ²	0,996	0,96	0,87	0,832	1,15x10 ⁻²	3,12x10 ⁻³	0,842	12,66

Çizelge 10.6. Cu²⁺ adsorpsiyonu için literatürde kullanılan bazı adsorbanlar ile KAK karşılaştırması

Adsorban	q _{mak} (mg/g)	Adsorpsiyon verimi (%)	Kaynak
Kalsine boynuz çekirdeği kemiği	99,98	94,00	Ngueagni vd., 2020
Polimer kompozit	1428,57	48,20	Li vd., 2020
MCA–MCS–TiO ₂	220,67	99,40	Yu vd., 2019
Metil metakrilat kitosan	192,31	61	Sutirman vd., 2020
Çamur köpüğü kitosan kompozit	980,80	81,70	Dandil vd., 2019
Fe ₅ C ₂ @SiO ₂ NPs	37,73	97,40	Ahmadpoor vd., 2019
MNPs	25,44	98,00	Chavan vd., 2019
BSH (bentonit)	152,30	91,40	Şahan, 2019
Na _x Fe _y Mg _z TiO _z	13,8	–	Wang vd., 2019
Polianilin/Sn(IV) fosfat kompozit	52,04	98,00	Khatoon ve Rao, 2019
EDTA ile modifiye edilmiş bentonit	27	100,00	De Castro vd. 2018
İtriyum oksit nanokompozit	815	98,50	Pradhan vd., 2019
F–MWCNTs	118,41	93,00	Gupta vd., 2017
BCDMACl	50,76	94,75	Tohdee ve Asadullah, 2018
KAK	58,14	93,04	Bu çalışma

Çizelge 10.7. Zn²⁺ adsorpsiyonu için literatürde kullanılan bazı adsorbanlar ile KAK karşılaştırılması

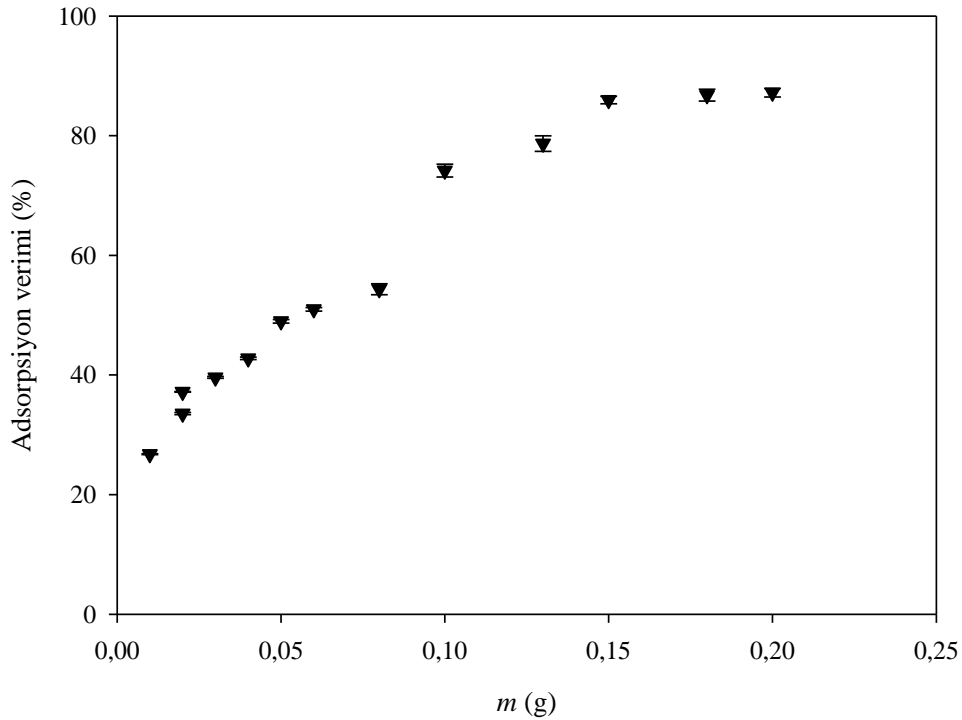
Adsorban	q _{mak} (mg/g)	Adsorpsiyon verimi (%)	Kaynak
Kırmızı dünya sorbanı	8,74	84,00	Esmaeili ve Eslami, 2020
<i>Chlorella</i> sp. Biyoçar	17,62	45,00	Amin ve Chetpattanand h, 2019
DOP-TETA-MNP	24,21	87,59	Ghasemi vd., 2018
Yeni yerel bentonit	7,90	90,00	Esmaeili ve Eslami, 2019
CCDE	127,4	–	Salih ve Ghosh, 2017
Aktif karbon	246,40	98,33	Khademi vd., 2015
Aktif karbon	9,43	88,00	Shrestha vd., 2013
Aktif karbon	23,70	94,80	Anoop Khrishnan vd., 2016
Gu-MC	78,00	96,12	Kenawy vd., 2017
Uçucu kül	17,66	–	Papandreou vd., 2011
Aktif karbon	1,23	70,50	Üçer vd., 2006
Doğal kil	103,83	–	Musso vd., 2014
DMC	15,50	62,02	Zhang, 2011
BCDMACI	35,21	98,93	Tohdee ve Asadullah, 2018
KAK	30,20	93,04	Bu çalışma

10.3.2. Sürekli sistem adsorpsiyon deneyleri

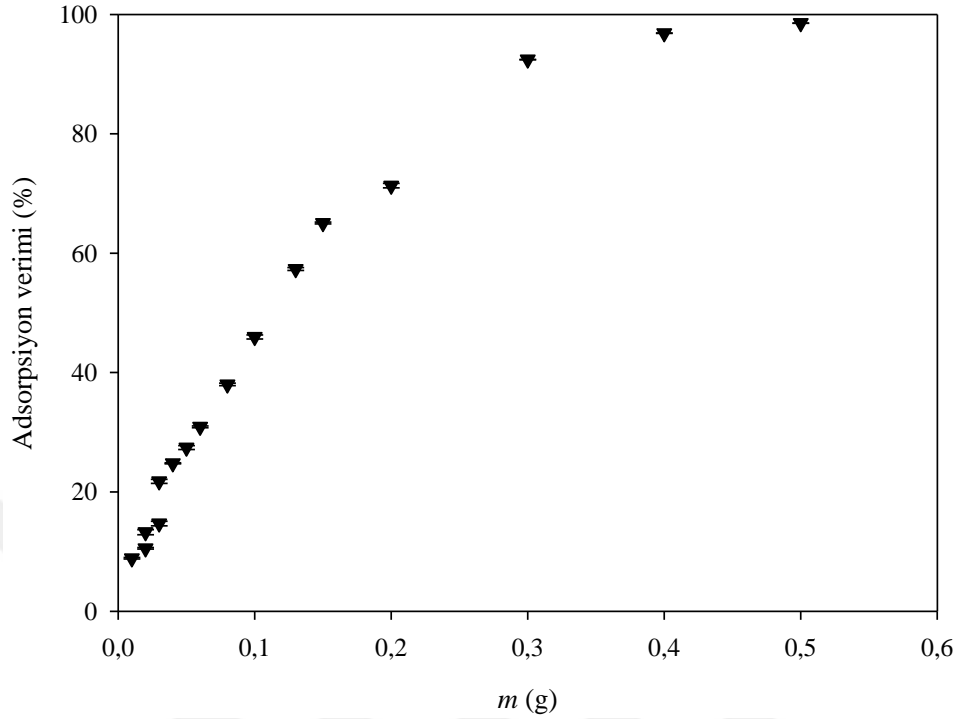
KAK ile sürekli sistemde Cu^{2+} ve Zn^{2+} adsorpsiyonu için adsorban miktarı, akış hızı optimize edilmiş, adsorbanın tekrar kullanılabilirlik ve desorpsiyon performansı incelenmiştir. Optimum sürekli sistem koşullarında, gerçek atıksu ortamında KAK ile Cu^{2+} ve Zn^{2+} adsorpsiyon potansiyeli değerlendirilmiştir.

10.3.2.1. Adsorban miktarının Cu^{2+} ve Zn^{2+} adsorpsiyonuna etkisi

14,5 mm iç çaplı kolonlara 0,01 ile 0,5 g aralığında değişen miktarlarda adsorban doldurularak, her bir kolondan 100 mg/L 25 mL Cu^{2+} ve Zn^{2+} çözeltisi 0,5 mL/dk akış hızında geçirilmiştir. Elde edilen sonuçlar, Şekil 10.42 ve Şekil 10.43'te verilmiştir.



Şekil 10.42. Adsorban miktarının sürekli sistemde KAK ile Cu^{2+} adsorpsiyonuna etkisi

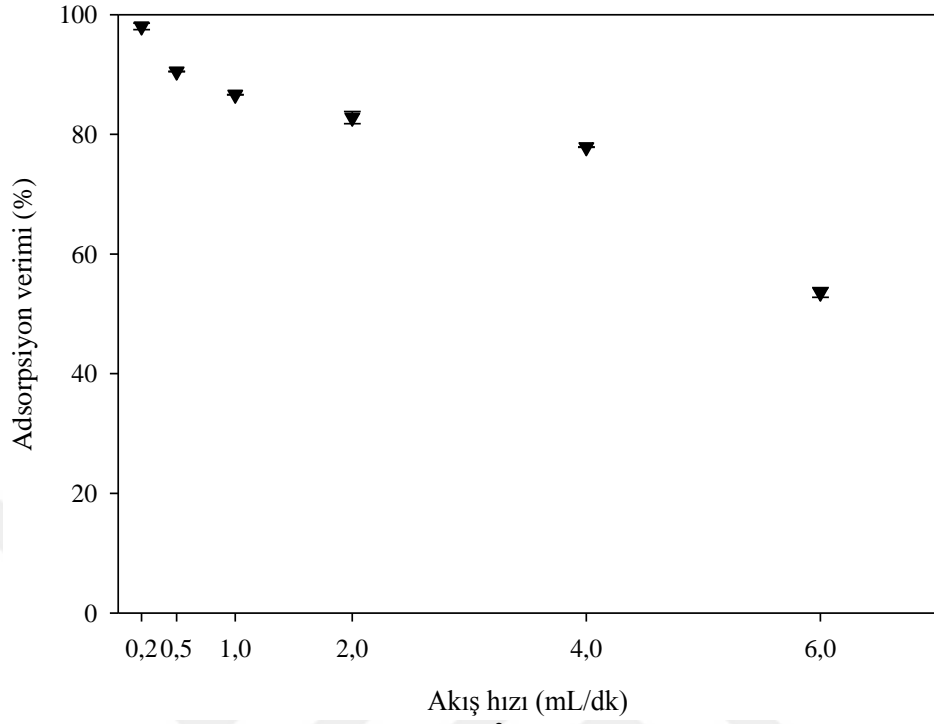


Şekil 10.43. Adsorban miktarının sürekli sistemde KAK ile Zn²⁺ adsorpsiyonuna etkisi

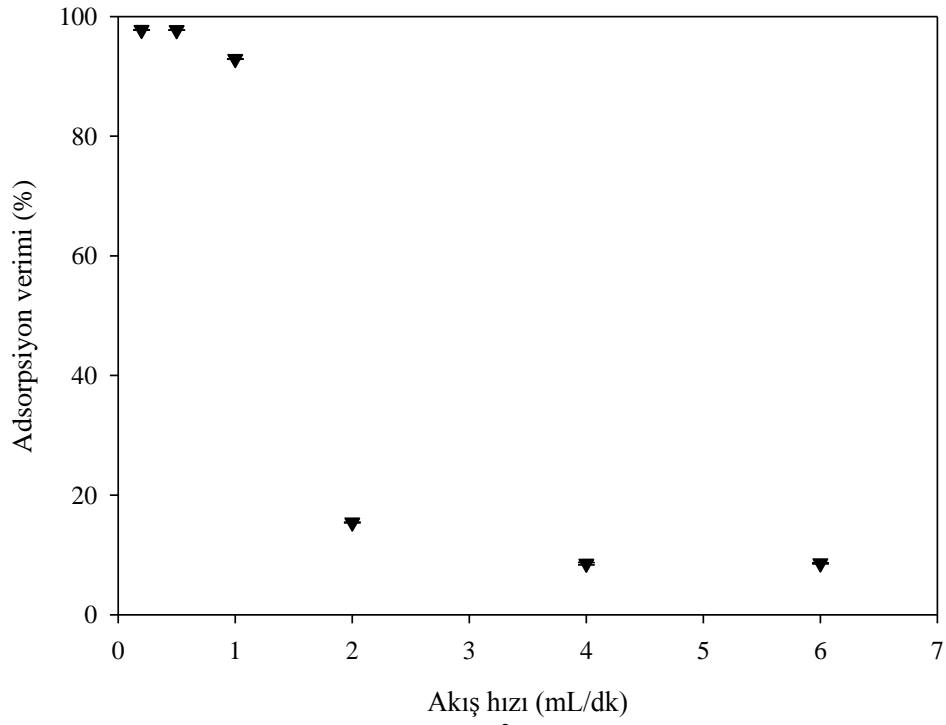
Şekil 10.42 ve Şekil 10.43 incelendiğinde, artan adsorban miktarı ile Cu²⁺ ve Zn²⁺ adsorpsiyon verimlerinin arttığı görülmektedir. Adsorban miktarının artmasıyla belirli bir değere kadar Cu²⁺ ve Zn²⁺ iyonlarının temas edebileceği yüzey alanı artmakta, daha sonra ise adsorban yüzeyi Cu²⁺ ve Zn²⁺ iyonları ile doygunluğa ulaştığında adsorpsiyon verimleri sabit kalmaktadır. En yüksek adsorpsiyon verimi Cu²⁺ için 0,15 g kullanıldığında % 86,91; Zn²⁺ için ise 0,4 g kullanıldığında % 96,88 olarak elde edilmiştir. Bu noktalardan sonra, adsorpsiyon verimlerinde belirgin bir değişiklik olmadığı (p>0,05) için sürekli sistem adsorpsiyon deneyleri belirlenen optimum miktarlarda adsorban kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

10.3.2.2. Akış hızının Cu²⁺ ve Zn²⁺ adsorpsiyonuna etkisi

Sürekli sistemde metal iyonu çözeltilerinin akış hızı 0,5 ile 6,0 mL/dk aralığında değiştirilmiş ve sonuçlar Şekil 10.44 ve Şekil 10.45'te verilmiştir.



Şekil 10.44. Akış hızının KAK ile Cu^{2+} adsorpsiyonuna etkisi

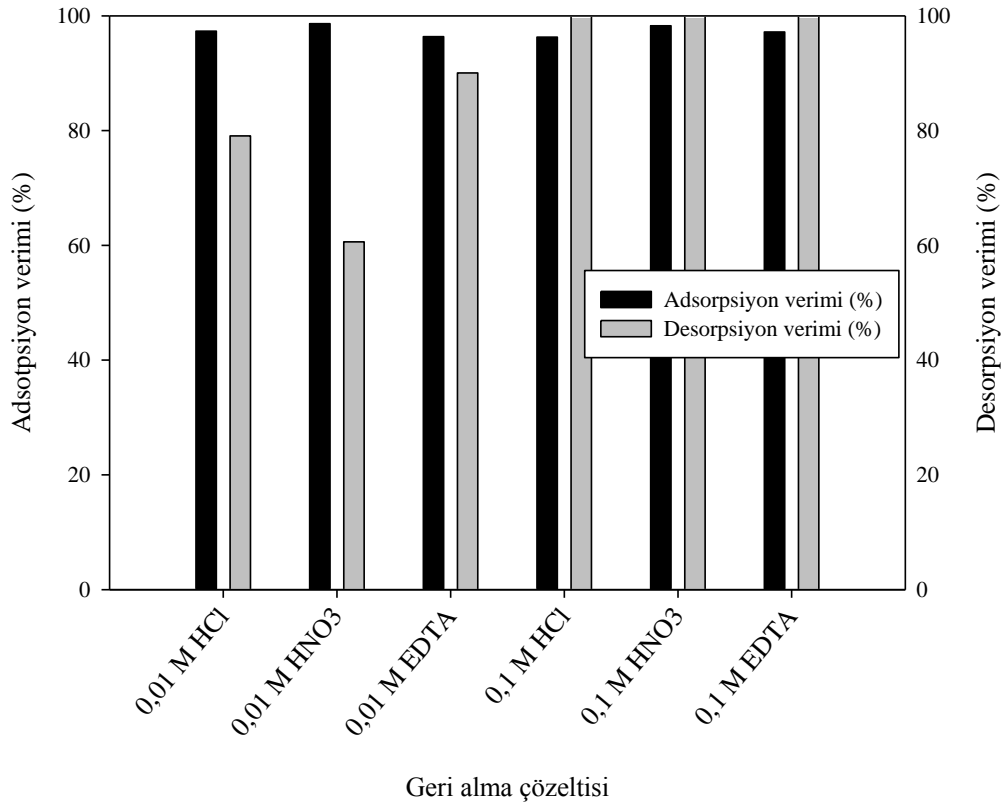


Şekil 10.45. Akış hızının KAK ile Zn^{2+} adsorpsiyonuna etkisi

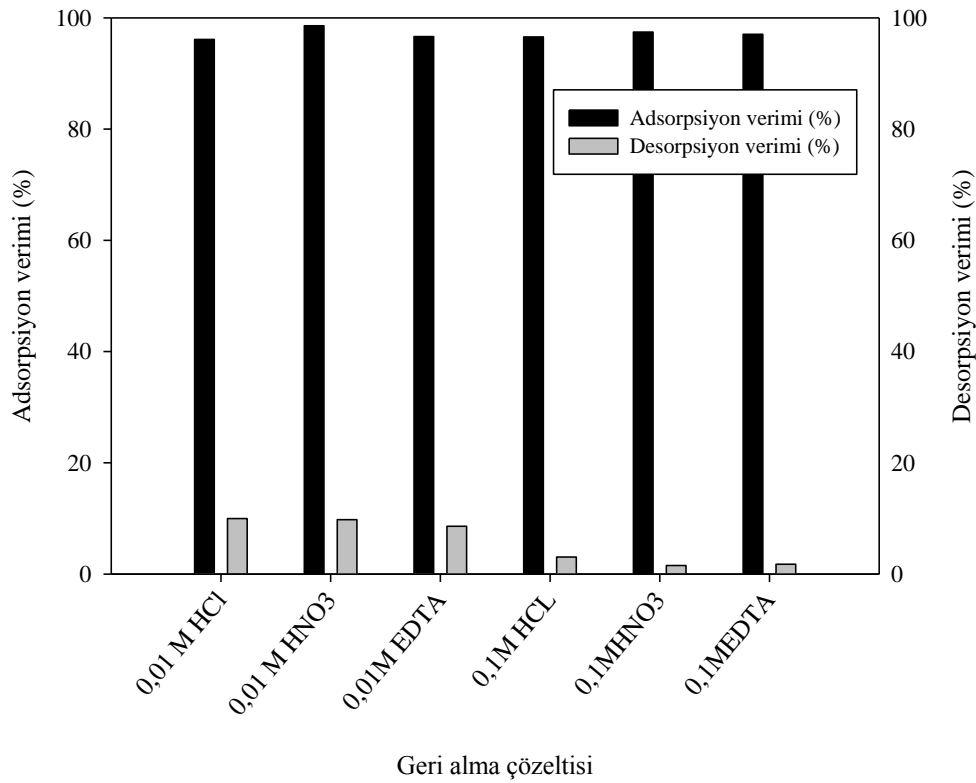
Sürekli sistemde en yüksek Cu^{2+} adsorpsiyon verimi, 0,2 mL/dk akış hızında % 98,03, Zn^{2+} adsorpsiyon verimi ise 0,5 mL/dk akış hızında % 97,73 olarak elde edilmiştir. Düşük akış hızlarında Cu^{2+} ve Zn^{2+} iyonları ile adsorban kolon içerisinde daha uzun süre etkileşim halinde olduğu için, daha fazla Cu^{2+} ve Zn^{2+} iyonları ortamdaki uzaklaştırılabilmektedir. Akış hızı artırıldığında adsorpsiyon verimlerinde azalma gözlenmesinin ($p < 0,05$) nedeni ise yüksek akış hızlarında adsorbat ile adsorbantın etkileşim süresinin azalması, bu nedenle Cu^{2+} ve Zn^{2+} iyonların kolondan tutunmadan ayrılmasıdır. Adsorpsiyon çalışmalarının bundan sonraki bölümlerinde Cu^{2+} ve Zn^{2+} adsorpsiyonu için sırasıyla 0,2 mL/dk ve 0,5 mL/dk en uygun akış hızı olarak seçilmiştir.

10.3.2.3. Tekrar kullanılabilirlik ve desorpsiyon

KAK ile Cu^{2+} ve Zn^{2+} adsorpsiyonundan sonra adsorbantın desorpsiyon ve tekrar kullanılabilirlik potansiyelini araştırmak için çeşitli derişimlerde desorpsiyon ajanları incelenmiştir. Elde edilen veriler Şekil 10.46 ve Şekil 10.47’de verilmiştir.



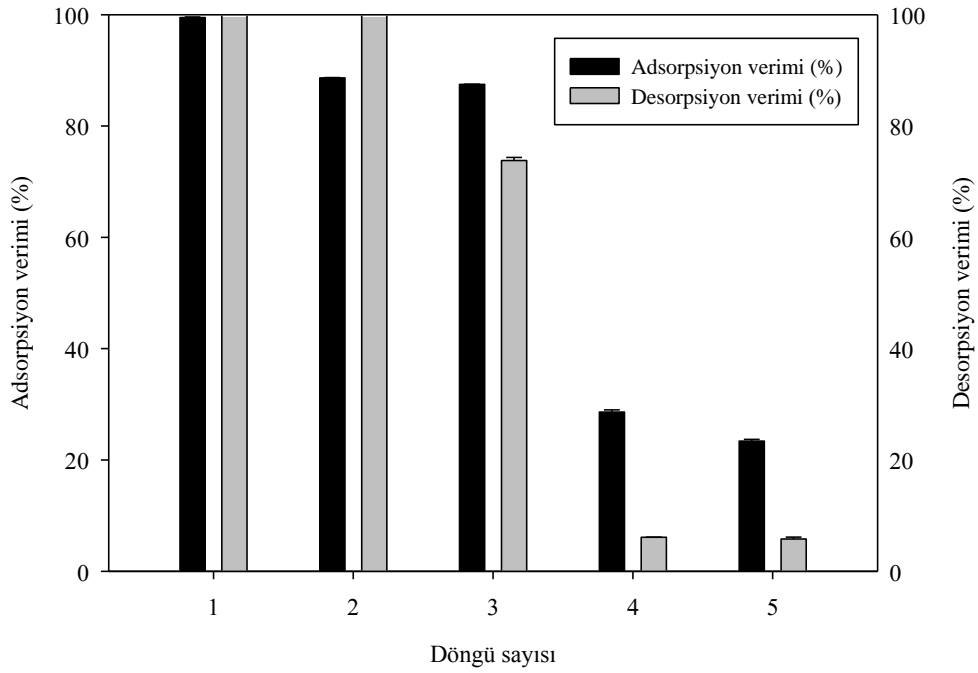
Şekil 10.46. KAK ile Cu^{2+} giderimi için farklı geri alma çözeltilerine ait adsorpsiyon–desorpsiyon döngüsü



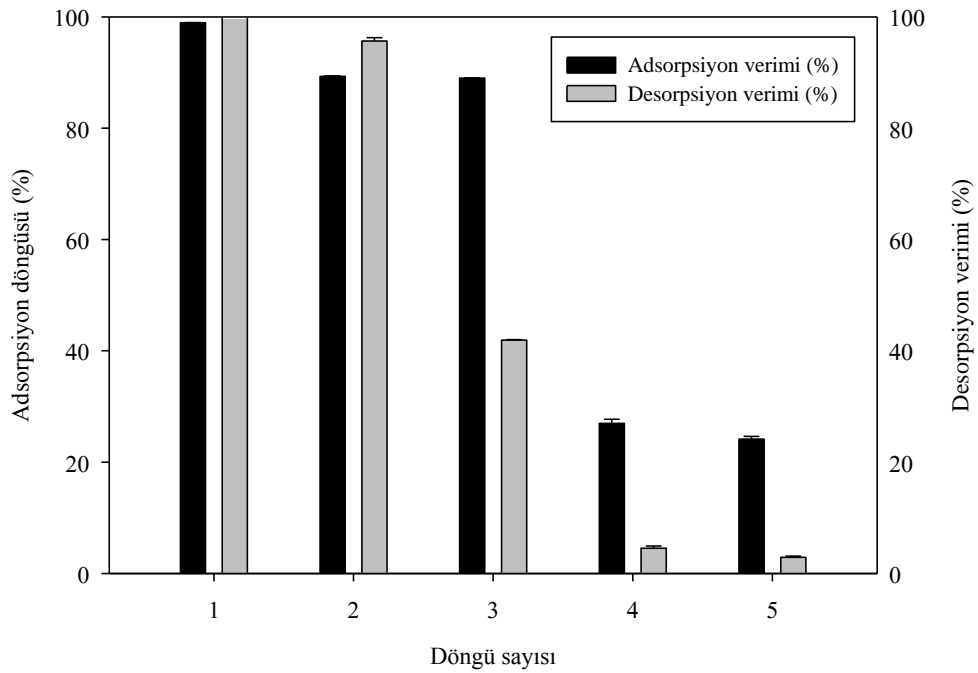
Şekil 10.47. KAK ile Zn²⁺ giderimi için farklı geri alma çözeltilerine ait adsorpsiyon–desorpsiyon döngüsü

Şekil 10.46 incelendiğinde, Cu²⁺ iyonları için geri alma çözeltisi olarak 0,1M HCl, 0,1 M HNO₃ ve 0,1 M EDTA çözeltileri ile % 100 geri alma sağlanabilmiştir. EDTA'nın maliyeti göz önüne alındığında HCl ve HNO₃'ün rejenerasyon için daha uygun olabileceği düşünülmüştür. Bu asitler ile 5 döngü boyunca Cu²⁺ iyonlarının desorpsiyon performansı incelenmiş Şekil 10.48 ve Şekil 10.49'da sunulmuştur.

KAK ile Cu²⁺ adsorpsiyon verimi 5. döngünün sonunda % 99,48'den % 23,37'e düşerken, 0,1 M HNO₃ çözeltisi ile desorpsiyon verimi % 100'den % 5,81'e düşmüştür (Şekil 10.48). 0,1 M HCl kullanıldığında Cu²⁺ adsorpsiyon verimi 5. döngünün sonunda % 98,95'den % 24,17'ye, desorpsiyon verimi ise % 100'den % 2,88'e düşmüştür (Şekil 10.49). 5 döngü sonundaki adsorpsiyon ve desorpsiyon verimindeki azalma, asit muamelesinden sonra adsorban yapısında bazı değişikliklerin meydana gelmesi ile açıklanabilir.



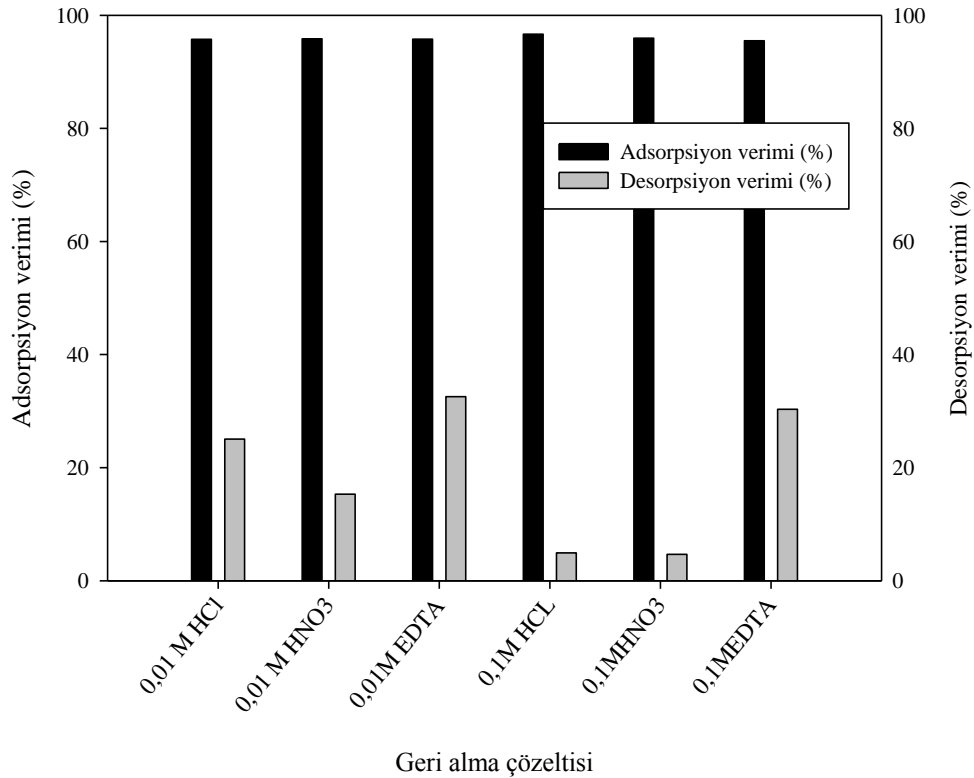
Şekil 10.48. KAK ile Cu^{2+} giderimi için 0,1 M HNO_3 çözeltisi ile adsorpsiyon–desorpsiyon döngüsü



Şekil 10.49. KAK ile Cu^{2+} giderimi için 0,1 M HCl çözeltisi ile adsorpsiyon–desorpsiyon döngüsü

Zn^{2+} iyonları için adsorpsiyon–desorpsiyon döngüleri Şekil 10.47’de verilmiştir. Kullanılan geri alma çözeltileri ile % 100 deorpsiyon sağlanamamıştır. Yüksek

derişimlerdeki Zn^{2+} iyonlarının girişim etkisi nedeniyle geri alınamamış olasılığı göz önüne alınarak 5 mg/L derişiminde Zn^{2+} çözeltisi ile adsorpsiyon–desorpsiyon döngüleri gerçekleştirilmiştir. Geri alma çözeltileri olarak 0,01M HCl, 0,01 M HNO_3 ve 0,01 M EDTA çözeltileri denenmiştir. Şekil 10.50’de verilen sonuçlar incelendiğinde Zn^{2+} için etkili bir desorpsiyon gerçekleştirilememiştir.



Şekil 10.50. KAK ile Zn^{2+} giderimi için farklı geri alma çözeltileri ile adsorpsiyon–desorpsiyon döngüsü

10.3.2.4. Gerçek atıksu uygulamaları

Çalışmada KK ile gerçek atıksu koşullarında Cu^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının gideriminde kullanılabilirliğinin incelenmesi için, kesikli ve sürekli sistemde adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 10.8’de verilmektedir.

Çizelge 10.8 incelendiğinde, KAK’in atıksu ortamından da hem kesikli hem de sürekli sistemde yüksek adsorpsiyon verimine sahip olduğu görülmektedir. Gerçek

koşullarda matriks etkisinin gözlenmemesi, çalışmada geliştirilen adsorbannın önemli avantajlarından biri olarak düşünülmektedir.

Çizelge 10.8. KAK ile gerçek atıksudan Cu^{2+} ve Zn^{2+} adsorpsiyonu için kesikli ve sürekli sistem performansları

Metal iyonu	Adsorpsiyon sistemi	Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)	Adsorpsiyon verimi (%)
Cu^{2+}	Kesikli sistem	36,39	97,62
Cu^{2+}	Sürekli sistem	19,57	99,50
Zn^{2+}	Kesikli sistem	1,49	83,53
Zn^{2+}	Sürekli sistem	2,12	94,92

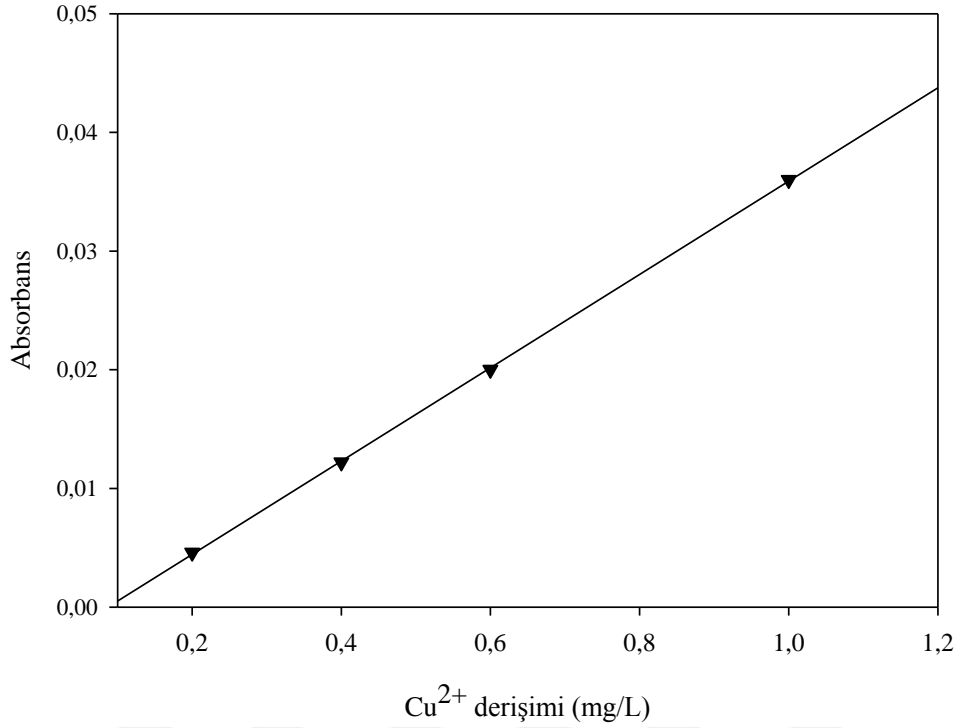
10.4. Önderiştirme Deneyleri

10.4.1. Cu^{2+} iyonlarının önderiştirilmesi

Başlangıç pH, adsorban miktarı ve akış hızı adsorpsiyon çalışmaları sırasında optimize edildiği için, bu parametrelerin tekrar optimizasyonu gerçekleştirilmemiştir. Cu^{2+} iyonlarının önderiştirilmesi için yapılan deneyler optimum pH: 5,34, adsorban miktarı: 0,15 g ve akış hızı: 0,2 mL/dk olarak çalışılmıştır.

10.4.1.1. Cu^{2+} için kalibrasyon grafiği

Bölüm 9.2.3'te de belirtildiği gibi önderiştirme işlemi yapılacak olan elementin tayininden önce kalibrasyon grafiğinin oluşturulması gerekmektedir. Bu amaçla farklı derişimlerdeki Cu^{2+} standart çözeltilerin FAAS ile absorbans değerleri okunarak, Cu^{2+} derişimlerine karşı absorbans değerleri grafiğe geçirilip kalibrasyon grafiği (Şekil 10.51) elde edilmiştir.



Şekil 10.51. FAAS ile Cu²⁺ tayini için kalibrasyon grafiği

Şekil 10.51'deki kalibrasyon grafiği yardımıyla Cu²⁺ tayini için doğrusal aralık, doğru denklemi ve R^2 değeri Çizelge 10.9'da sunulmuştur. Denklemdaki A=Absorbans, C=Cu²⁺ derişimi (mg/L)'dir.

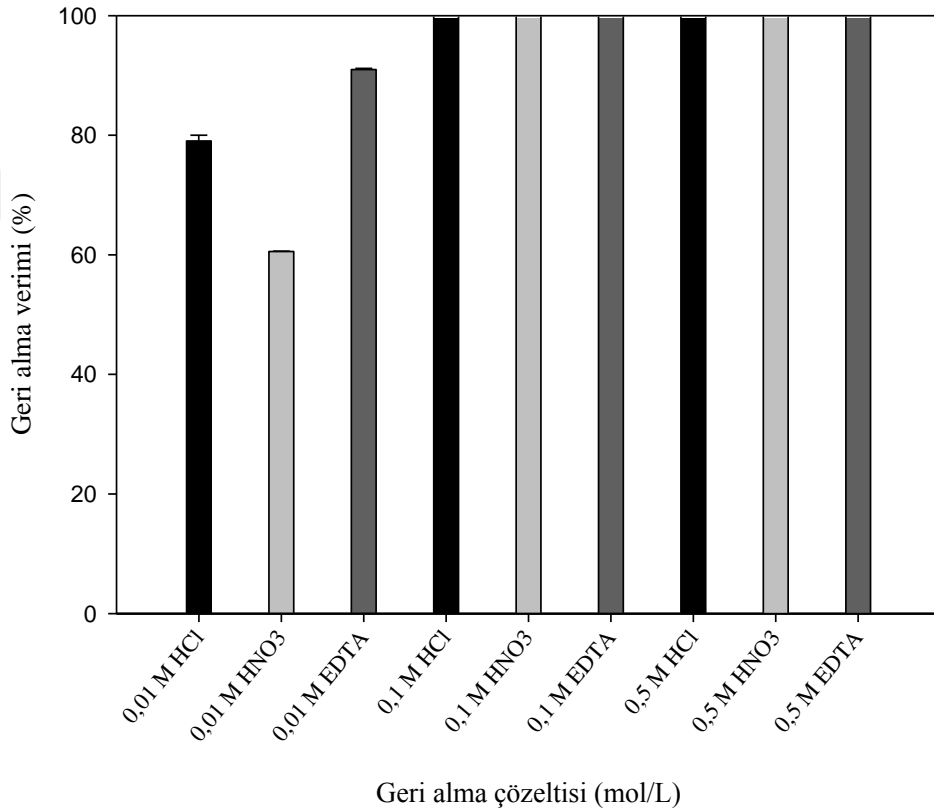
Çizelge 10.9. FAAS ile Cu²⁺ tayini için doğrusal aralık, doğru denklemi ve R^2 değeri

Metal iyonu	Doğrusal çalışma aralığı (mg/L)	Doğru denklemi	R^2
Cu ²⁺	0,2–1,0	A=0,0393C–0,0034	0,999

10.4.1.2. Cu²⁺ geri alma verimine geri alma çözeltisinin türü ve derişiminin etkisi

Kolona yüklenmiş olan Cu²⁺'nin geri alınabilmesi için farklı tür ve derişimlerde geri alma çözeltileri kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 10.52'de verilmiştir.

Desorpsiyon ajanı olarak kullanılan HCl, HNO₃ ve EDTA çözeltilerinin derişimi 0,01 M olarak seçildiğinde sırasıyla % 79,05, % 60,55 ve % 90,99 desorpsiyon verimi elde edilmiştir. 0,1 M ve 0,5 M'a artırıldığında tüm desorpsiyon ajanları ile % 100 verime ulaşılmıştır. Derişim açısından düşünüldüğünde 0,1 M'lık çözeltilerin kullanımı daha uygun görülmüştür. Bu çözeltiler arasından da 0,1 M HNO₃ geri alma çözeltisi seçilmiştir.



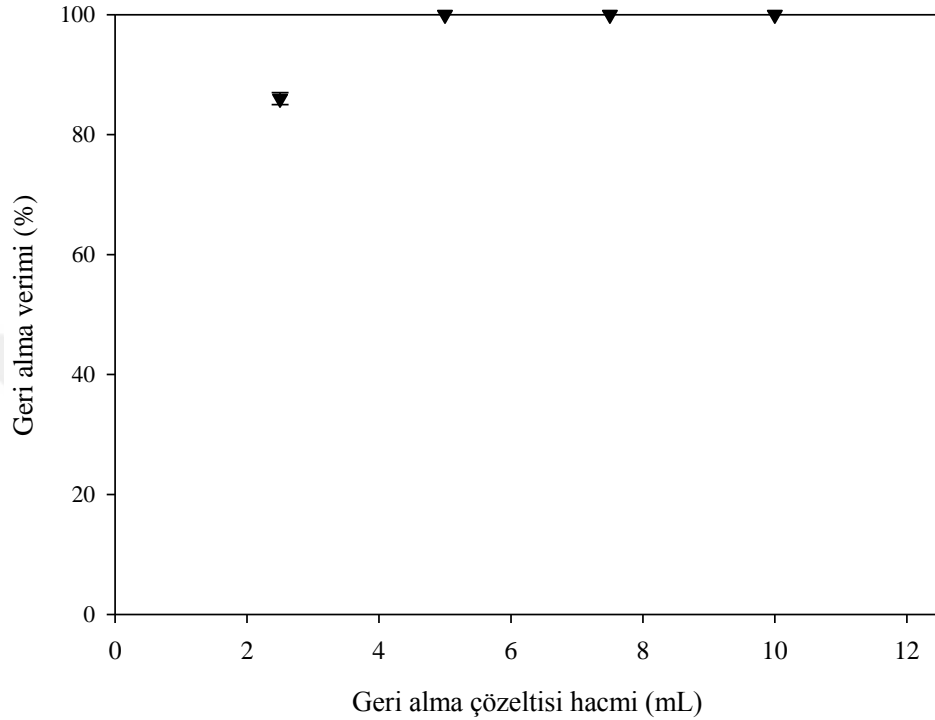
Şekil 10.52. KAK dolgulu kolonda 0,01 M, 0,1 M ve 0,5 M reaktifler ile Cu²⁺ geri alma verimleri

10.4.1.3. Cu²⁺ geri alma verimine geri alma çözeltisi hacminin etkisi

En uygun geri alma çözeltisi hacminin belirlenmesi için, kolonda tutunan Cu²⁺ iyonları 2,5, 5, 7,5 10 mL 0,1 M HNO₃ ile geri alınmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 10.53'te sunulmuştur.

Cu²⁺ için en yüksek geri alma verimi, 5, 7,5 ve 10 mL HNO₃ hacimlerinde elde edilmiştir. Daha az kimyasal kullanımı ve yüksek önderiştirme elde edilebilmesi amacıyla

bundan sonraki çalışmalarda geri alma çözeltisi olarak 5 mL 0,1 M HNO₃ çözeltisi kullanılmıştır.



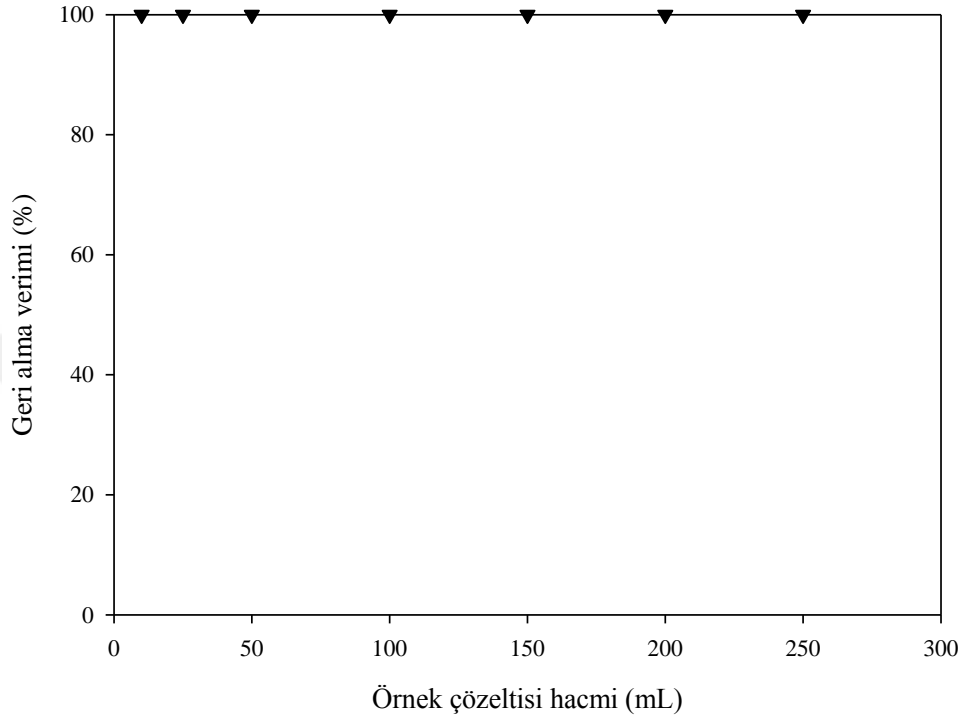
Şekil 10.53. KAK dolgulu kolonda Cu²⁺ iyonlarının geri alma verimine geri alma çözeltisi hacminin etkisi

10.3.1.4. Cu²⁺ geri alma verimine örnek çözeltisi hacminin etkisi

KAK dolgulu kolonda Cu²⁺ geri alma verimine örnek çözeltisi hacminin etkisini incelemek amacıyla, farklı hacimlerdeki (5 mL–250 mL) örnek çözeltileri kolonlardan geçirilerek, tutunan Cu²⁺ iyonları 5 mL 0,1 M HNO₃ çözeltisi ile geri alınmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 10.54’te gösterilmiştir.

İncelenen tüm örnek hacimleri için, örnek çözeltisi kolondan geçirildikten sonra Cu²⁺ iyonları, 5 mL 0,1 M HNO₃ çözeltisinin 5 mL’sine % 100 verimelgeri alınabilmektedir. Örnek hacmi 250 mL alındığında 50 kat önderiştirme yapılabilir. Fakat çalışmamızda akış hızı 0,2 mL/dk olduğundan 250 mL örnek çözeltisinin kolondan geçirilmesi uzun zaman almaktadır. Bu nedenle, analiz süresi için daha küçük örnek

hacimleri ile çalışmanın avantajlı olacağı düşünülmüş ve 25 mL örnek çözeltisi hacmi olarak seçilmiştir. Böylece, önderiştirme katsayısı 5 kat olarak belirlenmiştir.



Şekil 10.54. KAK dolgulu kolonda Cu^{2+} geri alma verimine örnek çözeltisi hacminin etkisi

10.4.1.5. Cu^{2+} geri alma verimine yabancı iyon etkisi

Bazı iyonların Cu^{2+} önderiştirmesine bozucu etkilerinin olup olmadığını belirlemek amacıyla farklı derişimleri örnek çözeltisine ilave edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 10.10'da verilmiştir.

Çizelge 10.10 incelendiğinde, özellikle 50, 100, 250 mol/L Na^+ ve K^+ iyonlarının varlığında Cu^{2+} iyonlarının geri alma verimi Na^+ için % 3,20 K^+ için ise % 8,3'e düşmüştür. Diğer taraftan, ortamda 250 mg/L'ye kadar Ca^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} ve Pb^{2+} iyonları olduğunda Cu^{2+} iyonlarının geri alma veriminde herhangi bir değişiklik olmamaktadır. Bu durum, gerçek örnekler söz konusu olduğunda matriks etkisinin gözlenmemesi veya çok az gözlenmesi açısından önemli bir avantaj olarak düşünülmüştür.

Çizelge 10.10. KAK ile Cu^{2+} iyonlarının geri alma verimine farklı iyonların etkisi

Yabancı iyon	Derişim (mg/L)	Cu^{2+} geri alma verimi (%)
Na^+	50	$72,50 \pm 1,50$
Na^+	100	$78,35 \pm 0,30$
Na^+	250	$3,20 \pm 0,40$
K^+	50	$75,25 \pm 2,20$
K^+	100	$13,55 \pm 0,30$
K^+	250	$8,30 \pm 1,60$
Ca^{2+}	50	$100 \pm 0,03$
Ca^{2+}	100	$100 \pm 0,07$
Ca^{2+}	250	$100 \pm 0,58$
Cd^{2+}	50	$100 \pm 0,29$
Cd^{2+}	100	$100 \pm 0,34$
Cd^{2+}	250	$100 \pm 0,26$
Ni^{2+}	50	$100 \pm 0,67$
Ni^{2+}	100	$100 \pm 0,10$
Ni^{2+}	250	$100 \pm 0,33$
Co^{2+}	50	$100 \pm 0,02$
Co^{2+}	100	$100 \pm 0,13$
Co^{2+}	250	$100 \pm 0,35$
Pb^{2+}	50	$100 \pm 0,33$
Pb^{2+}	100	$100 \pm 0,01$
Pb^{2+}	250	$100 \pm 0,66$

10.4.1.6. FAAS ile Cu^{2+} tayini için yöntemin kesinliği

KAK dolgululu kolonda Cu^{2+} iyonlarının tayini amacıyla belirlenen optimum şartlarda gerçekleştirilen 10 paralel deney ile geri kazanma veriminin tekrarlanabilirliği belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlardan, yöntemin % BSS ve % 95 güven seviyesinde geri kazanma verimi hesaplanarak sonuçlar Çizelge 10.11’de verilmiştir.

Çizelge 10.11. KAK ile Cu^{2+} iyonlarının önderiştirilerek tayini için geliştirilen yöntemin kesinliği

Metal iyonu	$\% R \pm \frac{ts}{\sqrt{N}}$ (% 95 güven seviyesiyle)	% BSS	N
Cu^{2+}	99,97 ± 0,02	0,07	10

10.4.1.7. FAAS ile Cu^{2+} tayini için gözlenebilme sınırı ve tayin sınırı

Cu^{2+} tayini için gözlenebilme sınırı ve tayin sınırının belirlenebilmesi için Cu^{2+} iyonlarını içermeyen tanık çözelti hazırlanarak, optimum önderiştirme koşullarında deneyler gerçekleştirilmiştir. Çözeltilerde FAAS yöntemi ile 20 kez Cu^{2+} tayini yapılmış ve elde edilen verilerin standart sapması hesaplanmıştır. Standart sapmanın 3 katı kalibrasyon eğrisinin eğimine bölünerek gözlenebilme sınırı, 10 katı kalibrasyon eğrisinin eğimine bölünerek ise tayin sınırı hesaplanmış ve sonuçlar Çizelge 10.12’de verilmiştir.

Çizelge 10.12. KAK ile Cu^{2+} iyonlarının önderiştirilerek tayini için gözlenebilme sınırı ve tayin sınırı

Metal iyonu	Gözlenebilme sınırı (ng/L)	Tayin sınırı (ng/L)
Cu^{2+}	16,81	56,0

10.4.1.7. FAAS ile Cu^{2+} tayini için yöntemin doğruluğu

Cu^{2+} tayini için geliştirilen önderiştirme yönteminin doğruluğunu test etmek için optimum önderiştirme koşullarında yöntem gerçek örnekler ve referans maddeler kullanılarak denenmiştir. Gerçek örnek olarak Ankara, Eskişehir ve Aksaray musluk suları kullanılmış ancak bu örneklerde Cu^{2+} iyonları tayin edilememiştir. Bu nedenle, 0,1 mg Cu^{2+} iyonu içerecek şekilde standart Cu^{2+} çözeltisi ilave edilerek deneyler tekrarlanmış ve elde edilen veriler Çizelge 10.13’te verilmiştir.

Çizelge 10.13. Gerçek örneklerde Cu^{2+} tayini

Metal iyonu	Gerçek su örneği	Eklenen miktar (mg/L)	Bulunan miktar (mg/L)	Bağlı hata (%)
Cu^{2+}	Ankara musluk suyu	–	T.E.	–
Cu^{2+}	Ankara musluk suyu	0,1	$0,09 \pm 0,03$	-1,4
Cu^{2+}	Eskişehir musluk suyu	–	T.E.	–
Cu^{2+}	Eskişehir musluk suyu	0,1	$0,1 \pm 0,08$	+2,6
Cu^{2+}	Aksaray musluk suyu	–	T.E.	–
Cu^{2+}	Aksaray musluk suyu	0,1	$0,1 \pm 0,03$	+0,4

*T.E.: Tayin edilemedi.

Çizelge 10.13 incelendiğinde geliştirilen önderiştirme yönteminin Cu^{2+} ilave edilen gerçek su örneklerine başarılı bir şekilde uygulandığı görülmektedir.

Cu^{2+} için referans maddeler olarak NIST 1640 (nehir suyu) ve NIST 1643e (taze su) temin edilmiş ve optimum önderiştirme koşulları altında deneyler gerçekleştirmiştir. Elde edilen veriler Çizelge 10.14’te verilmiştir.

Çizelge 10.14. Sertifikalı referans maddelerde Cu²⁺ tayini

Metal iyonu	Standart referans madde	Sertifika değeri (µg/g)	Bulunan değer (µg/g)	Bağlı hata (%)
Cu ²⁺	NIST 1640	85,75 ± 0,51	86,03 ± 0,52	+0,33
Cu ²⁺	NIST 1643e	5,64 ± 0,24	5,60 ± 0,08	-0,71

Çizelge 10.14 incelendiğinde, geliştirilen önderiştirme yöntemiyle bulununan Cu²⁺ sonuçları ile sertifika değerinin uyumlu olduğu görülmektedir.

11. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, kitosan ile immobilize edilen kalsine alünit mineralinin sulu çözeltilerden Cu^{2+} ve Zn^{2+} gideriminde adsorban olarak kullanımı incelenmiştir. Bu amaçla, doğal alünit minerali farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş ve kalsinasyon sonucu elde edilen adsorbanlar kitosan ile immobilize edilmiştir. İmmobilize adsorbanlar ile farklı metal iyonlarının ön denemeleri gerçekleştirilmiştir ve en iyi performans gösteren KAK ile kesikli sistemde pH, adsorban miktarı, karıştırma hızı, ortam sıcaklığı, karıştırma süresi ve başlangıç Cu^{2+} ile Zn^{2+} derişimi, sürekli sistemde ise adsorban miktarı, akış hızı, desorpsiyon ve tekrar kullanılabilirlik parametreleri incelenmiştir.

Kesikli sistemde Cu^{2+} adsorpsiyon veriminde Cu^{2+} ve Zn^{2+} adsorpsiyonu için en uygun pH çözeltilerinin orjinal pH değeri olan 5,34 ve 6,80'de olarak kullanılmıştır.

Kalsine alünit ile iki metal iyonu için neredeyse hiç giderim söz konusu değilken, Cu^{2+} iyonları için 0,15 g kitosan ile % 95,40; 0,08 g KAK ile % 93,01 giderim verimi elde edilmiştir. Diğer taraftan, 0,3 g kitosan ile Zn^{2+} iyonlarının % 76,68; 0,5 g KAK ile % 87,21'si sulu ortamdan uzaklaştırılmıştır. KAK ile Cu^{2+} ve Zn^{2+} adsorpsiyon sürecinin karıştırma hızından etkilenmemesi önemli avantajlardan biridir.

KAK ile Cu^{2+} adsorpsiyonunda artan ortam sıcaklığı ile adsorpsiyon kapasitesi de artmıştır. Karıştırma süreleri 10, 20 ve 30°C 'de sırasıyla 60, 50 ve 40 dk olarak elde edilmiştir. Kinetik modelleri için elde edilen R^2 değerlerinden en uygun modelin yalancı-ikinci-dereceden kinetik modeli ($R^2:0,999$) olduğu bulunmuştur. Başlangıç Cu^{2+} derişiminin etkisi de 10, 20 ve 30°C 'de incelenmiş ve elde edilen sonuçlar farklı izoterm modelleri ile değerlendirilmiştir. İzoterm modellerinin R^2 değerleri karşılaştırıldığında, Cu^{2+} adsorpsiyonunun Langmuir izoterm modeli ile uyumlu olduğu bulunmuştur. Adsorpsiyon kapasiteleri 10°C 'de 42,43 mg/g, 30°C 'de 51,50 mg/g ve 30°C 'de 58,14 mg/g olarak bulunmuştur.

KAK ile Zn^{2+} adsorpsiyonu sıcaklıktan etkilenmediği için, karıştırma süresinin etkisi $30^{\circ}C$ 'de değerlendirilmiş ve denge süresi 40 dk olarak elde edilmiştir. Süreci en iyi açıklayan modelin yalancı-ikinci-dereceden kinetik modeli olduğu bulunmuştur. $30^{\circ}C$ 'de elde edilen denge verileri Langmuir izoterm modeli ile uyum göstermiş ve en yüksek kapasite değeri 30,20 mg/g olarak belirlenmiştir.

Sürekli sistemde, KAK ile Cu^{2+} ve Zn^{2+} adsorpsiyonu için adsorban miktarı ve akış hızı parametrelerinin optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Cu^{2+} için en yüksek adsorpsiyon verimi 0,15 g adsorban ile 0,2 mL/dk akış hızında % 99,09; Zn^{2+} için ise 0,4 g adsorban ile 0,5 mL/dk akış hızında % 97,74 olarak bulunmuştur. Cu^{2+} ve Zn^{2+} için desorpsiyon ve tekrar kullanılabilirlik parametreleri farklı tür ve derişimlerde geri alma çözeltileri ile gerçekleştirilmiştir.

Optimum koşullarda gerçek atıksu ortamında gerçekleştirilen deneylerden elde edilen veriler, Cu^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının gerçek atıksu ortamında da matriksten etkilenmeden etkili bir şekilde uzaklaştırılabildiğini göstermiştir.

KAK ile Cu^{2+} iyonlarının önderiştirilerek FAAS ile tayini için en uygun geri alma çözeltisi türü, derişimi ve hacmi ve örnek çözeltisinin hacmi belirlenmiş ve önderiştirmeye yabancı iyon etkisi incelenmiştir.

En uygun geri alma çözeltisi olarak 0,1 M HNO_3 seçilmiştir. En yüksek geri kazanım verimine 250 mL örnek çözeltisi kullanılarak Cu^{2+} için 50 kat önderiştirme sağlanmış olup 5 mL 0,1 M HNO_3 çözeltisi ile ulaşılmıştır.

Musluk suları, göl suları, deniz suları hatta termal sular bile Na^+ , K^+ ve Ca^{2+} gibi girişim yapıcı türler içerebilmektedir. Bundan dolayı FAAS'de girişim yaptığı düşünölen bazı iyonlar Cu^{2+} ortamına ayrı ayrı eklenmiş ve önderiştirme deneyleri gerçekleştirilmiştir. Na^+ ve K^+ iyonları dışında çözelti ortamına eklenen diğer iyonların Cu^{2+} iyonlarının geri alma verimini önemli oranda etkilemediği görölmüştür.

Yöntemin kesinliği için yapılan deneylerden elde edilen % BSS 0,07 olarak edilmiş, böylece geliştirilen yöntemin tekrarlanabilirliğinin iyi olduğu sonucuna ulaşılmıştır. % 95 güven seviyesinde, gözlenebilme sınırı 16,81 ng/g, tayin sınırı ise 56,00 ng/g olarak bulunmuştur.

Geliştirilen önderiştirme yönteminin doğruluğu, gerçek örnekler ve standart referans maddeler ile belirlenmiştir. Elde edilen sonuçların sertifika değerleri ile uyumlu olduğu görüldüğü için, önderiştirme yönteminin doğruluğunun yüksek olduğu düşünülmektedir.

Sonuç olarak, KAK ile Cu^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının sulu ortamlardan giderilmesinde etkili ve alternatif bir adsorban olduğu görülmüştür. Ayrıca, Cu^{2+} 'nin FAAS ile tayini için hızlı, basit, kesinliği ve tekrarlanabilirliği yüksek bir önderiştirme yöntemi geliştirilmiştir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Adebisi, G.A., Chowdhury, Z.Z., Alaba, P.A., 2017, Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies of lead ion and zinc ion adsorption from aqueous solution onto activated carbon prepared from palm oil mill effluent, *Journal of Cleaner Production*, 148, 958–968.
- Ahmad, H., Cai, C., Liu, C., 2019, Separation and preconcentration of Pb(II) and Cd(II) from aqueous samples using hyperbranched polyethyleneimine–functionalized graphene oxide–immobilized polystyrene spherical adsorbents, *Microchemical Journal*, 145, 833–842.
- Ahmadpoor, F., Shojaosadati, S.A., Mousavi, S.Z., 2019, Magnetic silica coated iron carbide/alginate beads: Synthesis and application for adsorption of Cu(II) from aqueous solutions, *International Journal of Biological Macromolecules*, 128, 941–947.
- Akar, T., Celik, S., Gorgulu Ari, A., Tunali Akar, S., 2013, Removal of Pb²⁺ ions from contaminated solutions by microbial composite: Combined action of a soilborne fungus *Mucor plumbeus* and alunite matrix, *Chemical Engineering Journal*, 215–216, 626–634.
- Akar, T., Tunali, S., 2005, Biosorption performance of *Botrytis cinerea* fungal by-products for removal of Cd(II) and Cu(II) ions from aqueous solutions, *Minerals Engineering*, 18, 1099–1109.
- Akar, T., Tunali, S., 2006, Biosorption characteristics of *Aspergillus flavus* biomass for removal of Pb(II) and Cu(II) ions from an aqueous solution, *Bioresource Technology*, 97, 1780–1787.
- Akar, T., Tunali, S., Kiran, I., 2005, *Botrytis cinerea* as a new fungal biosorbent for removal of Pb(II) from aqueous solutions, *Biochemical Engineering Journal*, 25, 227–235.
- Aksu, Z., Yener, J., A., 2001, Comparative adsorption/biosorption study of mono-chlorinated phenols onto various sorbents, *Waste Management*, 21, 695–702.
- Alfassi, Z.B., Wai, C.M., 1992, Preconcentration techniques for trace elements, CRC Press Incline, USA.
- Aliyu, A., 2019, Synthesis, electron microscopy properties and adsorption studies of Zinc(II) ions (Zn²⁺) onto as-prepared Carbon Nanotubes (CNTs) using Box–Behnken Design (BBD), *Scientific African*, 3, e00069.
- Alizadeh, N., 2002, Liquid–liquid extraction of palladium(II) from hydrobromic acid media by hexadecylpyridinium bromide, *Analytical Science*, 78, 307–311.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Amin, M., Chetpattananondh, 2019, Biochar from extracted marine *Chlorella* sp. residue for high efficiency adsorption with ultrasonication to remove Cr(VI), Zn(II) and Ni(II), *Bioresource Technology*, 289, 121578.
- Anılan, B., 2009, Bakır ve Kadmiyumun dimetilglioksim-modifiye silikajel ile katı faz ekstraksiyonu yöntemi kullanılarak önderiştirilmesi ve Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi ile tayini, Doktora Tezi, OÜ, Fen Bilimleri Üniversitesi, 113 s.
- Anoop Kishnan, K., Sreejaleskshmi, K.G., Vimexen, V., Dev, V.V., 2016, Evaluation of adsorption properties of sulphurised activated carbon for the effective and economically viable removal of Zn(II) from aqueous solutions, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 124, 418–425.
- Ayala–Cabrera, J.F., Trujillo–Rodriguez, M.J., Pino, V., Hernandez–Torres, O.M., Afonso, A.M., Sirieix–Plenet, J., 2016, Ionic liquids versus ionic liquid–based surfactants in dispersive liquid–liquid microextraction for determining copper in water by flame atomic absorption spectrometry. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 96 (2), 101–118.
- Aydoğanlı, O., Ersay, H., Kocaefe. M., 1980, Türkiye Alüminyum Envanteri, Maden Teknik Arama Enstitü Yayınlarından, No:181, Ankara.
- Aygün, S., 1988, Atomik Spektroskopi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Trabzon.
- Bayliss, N.S., Koch, D.F.A., 1955, Thermal Decomposition of Alunite. I. Differential Study, *Australian Journal of Applied Sciences*, 6, 298–305.
- Belçer Baykal, B., 2010, Adsorption and ion exchange in environmental engineering, environmental sciences and engineering prog, (Ders Notları) İTÜ.
- Biswass, S., Sen, T.K., Yeneneh, A.M., Meikap, B.C., 2019, Synthesis and characterization of a novel Ca–alginate–biochar composite as efficient zinc (Zn^{2+}) adsorbent: Thermodynamics, process design, mass transfer and isotherm modeling, *Separation Science and Technology*, 54, 1106–1124.
- Botkin, D., Keller. E., 1995, *Environmental Science*, John Wiley Sons New York.
- Bozkurt, R., 1985, *Mineral Tanımı El Kitabı*, Eskişehir.
- Brass, H.J., Weisner, M.J., Kingsley, B.A., 1977, The National Organic Monitoring Survey, :A Sampling Group Analysis Purgeable Organic Compounds. In:Drinking.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Brown, S. H., Bishop, D.R., Rowan, 1984, C.A., The Role of Skin Absorption As a Route of Exposure for Volatile Organic Compounds, in Drinking Water, Am J. Public Health, 74-479.
- Camel, V., 2003, Solid phase extraction of trace elements, Spectrochimica Acta Part B, 58, 1177-1233.
- Chavan, V.D., Kothavale, V.P., SahooS.C., Kollu, P., Dongale, T.D., Patil, P.S., Patil, P.B., 2019, Adsorption and kinetic behavior of Cu(II) ions from aqueous solution on DMSA funtionalized magnetic nanoparticles, Physica B: Physics of Condensed Matter, 571, 273-279.
- Cooke, M., Poole, C.F., 2000, Encyclopedia of Separation Science, Volume 7, Academic Press, London.
- Çelik, S., Tunali Akar, S., Şölener, M., Akar, T., 2017, Anionically reinforced hydrogel network entrapped fungal cells for retention of cadmium in the contaminated aquatic media, Journal of Environmental Management, 204, 583-593.
- Çolak, G., 2013, Atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile Cu (II) tayini için akışa enjeksiyon sistemine dayalı önderiştirme yöntemi geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, CBÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, 90 s.
- Çoskuner, Ü., 1978, Alünit Cevherinden Alüminyum Sülfat, Alüminyum Potasyum Sülfat Üretimi Prosesi, Dostel Alüminyum Sanayi Anonim Şirketi, 12 s.
- Dandil, S., Sahbaz, D.A., Acikgoz, C., 2019, Adsorption of Cu(II) ions onto crosslinked chitosan/Waste Active Sludge Char (WASC) beads: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic study, 2019, International Journal of Biological Macromolecules, 136, 668-675.
- Daniel, C.H., 1994, Analitik Kimya, Gazi Büro Kitabevi, 45, Ankara.
- De Castro, M.L.F., Abad, M.L.B., Sumalinog, D.A.G., Abarca, R.R.M., Paoprasert, P., De Luna, M.D.G., 2018, Adsorption of Methylene Blue dyes and Cu(II) ions on EDTA-modified bentonite: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies, Sustainable Environment Research, 28, 197-205.
- Deng, J., Li, X., Wei, X., Liu, Y., Tang, N., Song, N., Chen, X., 2019, Sulfamic acid modified hydrochar derived from sawdust for removal of benzotriazole and Cu(II) from aqueous solution: Adsorption behavior and mechanism, Bioresource Technology, 290, 121765.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Deveci, T., 2012, Gaziantep'te atık sulardan etkilenen toprak ve bitkilerde eser element (Cu, Co, Mn ve Zn) ve Fe derişimlerinin ICP–MS ile tayini, Yüksek Lisans Tezi, KYAÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, 74 s.
- Dinçer, A., 2007, Sepiyolit ve genişmiş perlit üzerine katyonik poliakrilamid adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, BÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, 89 s.
- Divrikli, U., Akdoğan, A., Soylak, M., Elçi, L., 2007, Solid–phase extraction of Fe(III), Pb(II) and Cr(III) in environmental samples on Amberlite XAD–7 and their determinations by flame atomic absorption spectrometry, Journal of Hazardous Materials, 149, 331–337.
- Dubin, M.M., Radushkevich, L.V., 1947, Equation of the characteristic curve of activated charcoal, Proceedings of the Academy of Sciences, Physical Chemistry Section, U.S.S.R., 55, 331–333.
- Dumanlı, A., 2011, Alünit cevheri üzerinde bazı ağır metal iyonlarının adsorpsiyon davranışlarının incelenmesi ve modellenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, 183 s.
- Endüstriyel Hammaddeler, IV. Beş Yıllık Kalkınma Planı, 1992, ÖİK Raporu, Ankara, 2 DPT 2302, ÖİK 409, 55–64.
- Er, Ç., 2011, Ultraeser düzeydeki ağır metallerin katı faz ekstraksiyonuyla polimerik reçine üzerinde önderiştirilmesi ve atomik absorpsiyon spektrofotometresiyle tayini, Yüksek Lisans Tezi, FÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, 80 s.
- Erb, B., 1997, No Life Without Water, International Environmental Technology, 7, 2, 18–19, March–Aprl.
- Erdik, E., 1993, Temel Üniversite Kimyası 2. Cilt, Gazi Büro Kitapevi, Ankara.
- Eroğlu, V., 2002, Atık suların tasfiyesi, Su Vakfı Yayınları, İstanbul.
- Esmaili, A., Eslami, H., 2019, Efficient removal of Pb(II) and Zn(II) ions from aqueous solutions by adsorption onto a native natural bentonite, MethodsX, 6, 1979–1985.
- Esmaili, A., Eslami, H., 2020, Adsorption of Pb (II) and Zn(II) ions from aqueous solutions by Red Earth, MethodsX, 7, 100804.
- Etc, Ö., 2008, Ağır metal içeren atıksulardan doğal kil minerali beydellit ile kadmiyum ve kurşun giderimi, Yüksek Lisans Tezi, GYTE, Çevre Mühendisliği, 72 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Faures, J.M., Svendsen, M., Turrall, D., 2007, Reinventing Irrigation. In Molden D (ed) Water for Food, Water for Life: A Comprehensive Assessment of Water Management in Agriculture. Earthscan, London; International Water Institute, Colombo.
- Fink, W. L., Van Hom, K.R., Puom, H. A., 1931, Thermal decomposition of alunite: Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 23, 1248.
- Ford, D. L., 1992, Toxicity Reduction: Evaluation and Control, Vol. 3, Technomic Publishing Company Inc., Lancaster.
- Freundlich, H. M. F., 1906, Over the Adsorption in Solution, The Journal of Physical Chemistry, 57, 385–470.
- Gad, G.M., 1950, Thermochemical changes in alunite and alunite clays, Journal of American Ceramic Society, 3 1, 208–210.
- Gedikbey, T., 1985, Alünit mineralinden alüminyum sülfat üretimi için optimum koşulların belirlenmesi, AÜ, Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi, 2, 1, 119–127.
- Gerhartz, W. ,1986, Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, A5, 124–140, VCH, Almanya.
- Ghaedi, M., Tavallali, H., Shokrollahi, A., Zahedi, M., Montazerozohori, M., Soylak, M., 2009, Flame atomic absorption spectrometric determination of zinc, nickel, iron and lead in different matrixes after solid phase extraction on sodium dodecyl sulfate (SDS)-coated alumina as their bis (2-hydroxyacetophenone)-1,3-propanediimine chelates, Journal of Hazardous Materials, 166, 1441–1448.
- Ghasemi, N., Ghasemi, M., Moazeni, S., Ghasemi, P., Alharbi, N.S., Gupta, V.K., Agarwal, A., Burakıva, I.V., Tkachev, A.G., 2018, Zn (II) removal by amino-functionalized magnetic nanoparticles: Kinetics, isotherm, and thermodynamic aspects of adsorption, Jorunal of Industrial and Engineering Chemistry, 65, 302–310.
- Greer, J.S., Madusa, F.H., Mausteller, J.W., 1982, Potassium Compounds, Encyclopedia of Chemical Techonology, H.F. Mark, D.F. Othmer, C.G. Overberger, G.T. Seaborg (Eds.), A Wiley – Interscience Publication, New York, 18, 920–948.
- Gregg, S.J., Sing, K.S.W., 1982, Adsorption Surface Area and Porosity, Academic Press.
- Gupta, V.K., Agarwal, S., Bharti, A.K., Sadegh, H., 2017, Adsorption mechanism of functionalized multi-walled carbon nanotubes for advanced Cu(II) removal, Journal of Molecular Liquids, 230, 667–673.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Gülensoy, H., 1971, Türkiye Alünit Cevherlerinin Değerlendirilmesi, Proje, Tübitak, MAG 122/A, 71 s.
- Gülensoy, H., Şengil, İ.A., 1988, Alünit Cevherinin Çimento Sanayinde Kullanılması, Türkiye Çimento Müstahsilleri Çimento Bülteni, 25, 258, 21–39.
- Gülensoy, H., 1968, Türk Alünitlerinin Termogravimetrik ve Mikrokalorimetrik Metotlarla Etütü ve Piroliz Ürünlerinin Suda ve Sülfat Asidindeki Çözünürlüklerinin Tespiti, İÜ, Kimya Mühendisliği Bölümü, 98 s.
- Güler, Ç., Çobanoğlu, Z., 1994, Su Kirliliği, Çevre Sağlığı Temel Kaynak Dizisi No: 12, Türkiye Cumhuriyeti Sağlık Bakanlığı, Sağlık Projesi Genel Koordinatörlüğü, TC. Sağlık Bakanlığı Temel Sağlık Hizmetleri Genel Müdürlüğü, ISBN 975–7572–60–8, Ankara.
- Gündüz, T., 1993, İnrümental Analiz, Bilge Yayıncılık, 317–322, Ankara.
- Gündüz, T., 2003, İnrümental Analiz, Gazi Kitapevi, 26, Ankara.
- Güneren E., 2010, Sulu çözeltideki kurşun ve bakır iyonlarının bentonit ile adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, 141 s.
- Haase, H., Overbeck, S., ve Rink L., 2008, Zinc supplementation for the treatment or prevention of disease: Current status and future perspectives. *Experimental Gerontology*, 43, 394–408.
- Hall, K.R., Eagleton, L.C., Acrivos, A., Vermeulen, T., 1966, Pore and solid diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions, *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 5, 212–223.
- Hamdaoui, O., Saoudi, F., Chiha, M. and Naffrechoux, E., 2008, Sorption of malachite green by a novel sorbent, dead leaves of plane tree: equilibrium and kinetic modeling, *Chemical Engineering Journal*, 143, 73–84.
- Hawari, A., Rawajfih, Z., Nsour, N., 2009, Equilibrium and thermodynamic analysis of zinc ions adsorption by oliveoil mill solid residues, *Journal of Hazardous Materials*, 168, 1284–1289.
- Hazer, O., 2003, Çevre örneklerinde bazı eser ağır metallerin AAS ile tayini, Yüksek Lisans Tezi, EÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, 68 s.
- He, C., Long, Y., Pan, J., Li, K., Liu, F. 2007, Application of molecularly imprinted polymers to solid-phase extraction of analytes from real samples, *Journal of Biochemical and Biophysical Methods*, 70, 133–150.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Hirayama, N., 2005, Use of 1-alkyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate room temperature ionic liquids as a chelate extraction solvent with 4,4,4-trifluoro-1-(2-Thienyl)-1,3-butanedione, *Talanta*, 65, 255-260.
- Ho, Y. S., McKay, G., 1999, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochemistry*, 34:451-465.
- Ho, Y. S., Wang, C.C., 2003, Pseudo-isotherms for the sorption of cadmium ion onto tree fern, *Process Biochemistry*, 39, 759-763.
- Huang, G.L., Yang, C., Zhang, K., Shi, J., 2009, Adsorptive Removal of Copper Ions from Aqueous Solution Using Cross-linked Magnetic Chitosan Beads, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 17(6), 960-966.
- Imran, K., Harinath, Y., Ramesh Naik, B., Sathish Kumar, N., Seshaiyah, K., 2019, A new hybrid sorbent 2,2'-pyridil functionalized SBA-15 (Pyl-SBA-15) synthesis and its applications in solid phase extraction of Cu(II) from water samples, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7 (3), 103170.
- Inouye, K., Kayoma, T., Ozeki, S., 1985, The High-Order-Structure and Dye Adsorption of a Porous Alunite, *Nippon Kagaku Kaishi*, 2, 156-162.
- Kalfa, O.M., Yalçınkaya, Ö., Türker, A.R., 2009, Synthesis of nano B₂O₃/TiO₂ composite material as a new solid phase extractor and its application to preconcentration and separation of cadmium, *Journal of Hazardous Materials*, 166, 455-461.
- Kamalak, F., 2006, Kahramanmaraş bölgesindeki akarsu ve kaynak sularındaki kursun, kadmiyum ve bakırın birlikte cokturme/onzenginlestirme ve alev atomik absorpsiyon spektrometresiyle tayini, Yüksek Lisans Tezi, KSİÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, 56 s.
- Kantürer, D., 2012, Dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon tekniği ile Cu(II)'nin önderiştirilmesi ve FAAS ile tayini, Yüksek Lisans Tezi, BÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, 80 s.
- Kara, D., 2001, Bazı metal kationlarının N,N-Bis(2-Hidroksi-5-Bromo-Benzil) 1,2-diaminopropan ile çözücü ekstraksiyonu ve uygulamaları, Doktora Tezi, BÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, 203 s.
- Kara, D., Fisher, A., Hill, S.J., 2009, Determination of trace heavy metals in soil and sediments by atomic spectrometry following preconcentration with Schiff bases on Amberlite XAD-4, *Journal of Hazardous Material*, 165, 1165-1169.
- Kara, İ., Yilmazer, D., Tunali Akar, S., 2017, Metakaolin based geopolymer as an effective adsorbent for adsorption of zinc(II) and nickel(II) ions from aques solutions, *Applied Clay Science*, 139, 54-63.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Kara, İ., Tunc, D., Sayin, F., Tunali Akar, S., 2018, Study on the performance of metakaolin based geopolymer for Mn(II) and Co(II) removal, Applied Clay Science, 161, 184–193.
- Karayazıcı, F.İ., Topkaya, M., Sezen, S., 1990, Şap ve Alüminyum Sülfat, Türkiye Sanayi Kalkınma Bankası A.Ş. Kimya Sektör Araştırması, Yayın No: Kimya 24.
- Karri, R.R., Sahu, J.N., 2018, Modeling and optimization by particle swarm embedded neuralnetwork for adsorption of zinc (II) by palm kernel shell based activated carbon from aqueous environment, Journal of Environmental Management, 206, 178–191.
- Kawamura Y., Yoshida H., Asai S., Kurahashi I. Ve Tambe H., 1997, Effect of chitosan concentration and precipitation bath concentration and precipitation bath concentration on the material properties of porous crosslinked chitosan beads, Separation Science and Technology, 32, 1959–1974.
- Kayacan, S., 2007, Kömür ve koklarla sulu çözeltilerden boyar maddelerin uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, AÜ, Kimya Anabilim Dalı, 84 s.
- Khademi, Z., Ramavandi, B., Ghaneian, M.T., 2015, The behaviors and characteristics of a mesoporous activated carbon prepared from *Tamarix hispida* for Zn(II) adsorption from wastewater, Engineering, 3, 2057–2067.
- Khatoon, A., Rao, R.A.K., 2019, Efficient Cu(II) adsorption from aqueous medium using organic–inorganic nanocomposite material, Groundwater for Sustainable Development, 9, 100214.
- Kılavuz, O., 1988, Madencilik Ana Planı Özel İhtisas Komisyonu, Demir Dışı Madenleri Çalışma Grubu Raporu, T.C Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı Müsteşarlığı Yayın No:DPT 2121–ÖİK:326.
- Kılıç E., Köseoğlu F., 1996, Analitik Kimya, Bilim Yayınları, 1-15, Ankara.
- Kılıç, E., Köseoğlu, F., Yılmaz, H., 1999, Enstrümantal Analiz İlkeleri, Bilim Yayıncılık, 115–272, 673–695, Ankara.
- Kılınç, E., Köseoğlu, F., Yılmaz, H., 2001, Enstrümantal Analiz İlkeleri, Bilim Yayıncılık, s. 157–158, 215–217.
- Kenawy, M., Hafez, A.H., Ismail, M.A., Hashem, A.H., 2017, Adsorption of Cu(II), Cd(II), Hg(II), Pb(II) and Zn(II) from aqueous single metal solutions by guanyl-modified cellulose, International Journal of Biological Macromolecules, 107, 1538–1549.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Knizek, J.O., Fetter, H., 1950, The refractory properties of almita, British Ceramic Society, 49, 202–249.
- Kołodynska, D., Skwarek, E., Hubicki, Z., Janusz, W. , 2009, Effect of adsorption of Pb(II) and Cd(II) ions in the presence of EDTA on the characteristics of electrical double layers at the ion exchanger/NaCl electrolyte solution interface, Journal of Colloid and Interface Science, 333, 448–456.
- Koluman, M., 2014, Çinko ve kurşunun [N,N'-bis(4-metoksisilisiliden)-1,3-propandiamin] modifiye silika jel ile önderiştirilmesi ve FAAS ile tayini, Yüksek Lisans Tezi, BÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, 110 s.
- Kulp, J. L., Adler, H. H., 1949, Thermal study of jarosite, American Journal of Science, 248, 475–87.
- Lagergren, S., 1898, Zur theorie der sagenannten adsorption geliöster stoffe, Kunglika Svenska vetenskapsakademiens, Handlingar, 24, 1–39.
- Langmuir, I., 1918, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, Journal of American Chemical Society, 40, 1362–1403.
- Lemos, L.R., Santos, I.J.B., Rodrigues, G.D., Silva, L.H.M., Silva, M.C.H., 2012, Copper recovery from ore by liquid–liquid extraction using aqueous two–phase system. Journal of Hazardous Materials, 237–238, 209–214.
- Lewinsky, A.A., 2007, Hazardous materials and wastewater: treatment, removal and analysis, Nova Science Publishers, New York.
- Li, P., Gao, B., Li, A., Yang, Hu, 2020, Evaluation of the selective adsorption of silica–sand/anionized–starch composite for removal of dyes and Copper(II) from their aqueous mixture International Journal of Biological Macromolecules, 149, 1285–1293.
- Li, Q., Song, W., Sun, M., Li, J., Yu, Z., 2020, Response of *Bacillus vallismortis* sp. EPS to exogenous sulfur stres/induction and its adsorption performance on Cu(II), Chemosphere, 251, 126343.
- Li, W., Zhang, L., Peng, J., Li, N., Zhang, S., Guo, S., 2008, Tobacco stems as a low cost adsorbent for the removal of Pb(II) from wastewater: Equilibrium and kinetic studies, Industrial Crops and Products, 28, 294–302.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Madrakian, T., Zolfigol, M.A., Solgi, M., 2008, Solid-phase extraction method for preconcentration of trace amounts of some metal ions in environmental samples using silica gel modified by 2,4,6-trimorpholino-1,3,5-triazin, *Journal of Hazardous Materials*, 160, 468-472.
- Mall, I.D., Srivastava, V.C. and Agarwal, N.K., 2007, Adsorptive removal of Auramine O: kinetic and equilibrium study, *Journal of Hazardous Materials*, 143, 386-395.
- Mall, I.D., Srivastava, V.C., Agarwal N.K., 2006, Removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash -kinetic study and equilibrium isotherm analyses, *Dyes and Pigments*, 69, 210-223.
- Marczenko, Z., 1986, Separation and spectrophotometric determination of elements, Ellis Harwood Limited, Chishester, p. 21-22.
- Marsteller, C.M., 1978, Aluminium Oxide, *Encyclopedia of Chemical Technology*, H. F. Mark, D.F. Othmer, C. G. Overberger, G. T. Seaborg (Eds), A Wiley-Interscience Publication, New York, 2, 219-224.
- Mertz W., 1987, Trace Elements in Human and Animal Nutrition, Fifth Edition, Academic Press, Newyork.
- Mete, Z., Kaynova, A.N., 1984, Tufalın Alüminyum Sülfat Üretiminde Değerlendirilmesi, *Yıldız Teknik Üniversitesi Dergisi*, 2, 10-14.
- Mirzaee, S.S., Salahi, E., Khanlarkhani, 2018, Kinetics, isotherms and thermodynamic modeling of Mn²⁺ and Zn²⁺ single and binary removal using mercapto functionalized silica aerogel, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 40, 657-667.
- Mockovciakova, A., Orolinova, Z., Skvarla, J., 2010, Enhancement of the bentonite sorption properties, *Journal of Hazardous Materials*, 180 (1-3), 274-281.
- Monier, M., 2012, Adsorption of Hg²⁺, Cu²⁺ and Zn²⁺ ions from aqueous solution using formaldehyde cross-linked modified chitosan-thioglyceraldehyde Schiff's base, *International Journal of Biological Macromolecules*, 50 (3), 773-781.
- Musso, T.B., Parolo, M.E., Pettinari, G., Francisca, F.M., 2014, Cu(II) and Zn(II) adsorption capacity of three different clay liner materials, *Journal of Environmental Management*, 146, 50-58.
- Mustafaoğlu, D., 2011, Adsorpsiyon ve biyosorpsiyon yöntemiyle fenol giderimi, Yüksek Lisans Tezi, AÜ, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, 90 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Naghizadeh, M., Taher, M.A., Nejad, L.Z., Moghaddam, F.H., 2018, Fabrication, characterization and theoretical investigation of novel Fe₃O₄@egg-shell membrane as a green nanosorbent for simultaneous preconcentration of Cu(II) and TI(I) prior to ETAAS determination, *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 10, 171–178.
- Ngeontae, W., Aeungmaitrepirom, A., Tuntulani, T., Imyim, A., 2009, Highly selective preconcentration of Cu(II) from seawater and water samples using amidoamidoxime silica, *Talanta*, 78, 10004–1010.
- Ngomsik, A.F., Bee, A., Siaugue, J.M., Cabuil, V., Cote, G., 2006, Nickel adsorption by magnetic alginate microcapsules containing an extractant, *Water Research*, 40 (9), 1848–1856.
- Ngueagni, E.T., Woumfo, P.D., Kumar, M.S., Siewe, J., Vieillarda N., Brun, P., Nkuigwe, F. 2020, Adsorption of Cu(II) ions by modified horn core: Effect of temperature on adsorbent preparation and extended application in river water, *Journal of Molecular Liquids*, 298, 112023.
- Noll, K.E., Gounaris, V., Hou, W., 1991, *Adsorption Technology For Air and Water Pollution Control*, Lewis Publishers Inc, Michigan, 347 s.
- Ogburn, S.C., Jr., Stere, H.B., 1932, Thermal decomposition of alunite, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 24, 288.
- Oymak, T., 2003, Silikajel–Dimetilgloksim katı faz ekstraksiyonu ile çeşitli örneklerdeki palladyumun atomik absorpsiyon spektrometrik yöntemle tayini, Yüksek Lisans Tezi, EÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, 48 s.
- Ozcan, A., Ozcan, A.S., Tunali, S., Akar, T., Kiran, I., 2005, Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of adsorption of copper(II) ions onto seeds of *Capsicum annuum*, *Journal of Hazardous Materials*, 124, 200–208.
- Özcan, A.S., Gök, Ö., Özcan, A., 2009, Adsorption of lead(II) ions onto 8-hydroxy quinoline-immobilized bentonite, *Journal of Hazardous Materials*, 161, 499–509.
- Özdemir, M., 1995, Alünitli Kaolinlerden Kimyasal Yöntem İle Sülfat Giderilmesi, Alünitli Kaolinlerin Potasyum Sülfat ve Alüminyum Sülfat Üretiminde Kullanılması, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 17–18, 20–21 s.
- Özdemir, N., 1999, Amberlit XAD–8 ile dolgulu bir kolonda inorganik Sb(III) ve Sb(V) iyonlarının türlemesi, Yüksek Lisans Tezi, EÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, 64 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Özer, D., 2000, Sulardaki Krom Kirliliğinin Dolgulu Kolonlarda Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, GÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, 70 s.
- Papandreou, A.D., Stournaras, J., Panias, D., Paspaliaris, I., 2011, Adsorption of Pb(II), Zn(II) and Cr(III) on coal fly ash porous pellets, *Minerals Engineering*, 24, 1495–1501.
- Paulino, A.T., Belfiore, L.A., Kubota, L.T., Muniz, E.C., Almeida, V.C., Tambourgi, E.B., 2011, Effect of magnetite on the adsorption behavior of Pb(II), Cd(II), and Cu(II) in chitosan-based hydrogels, *Desalination*, 275 (1–3), 187–196.
- Plum, L.M., Rink, L., Haase, H., 2010, The essential toxin: Impact of zinc on human health. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 7, 1342–1365.
- Pourreza, N., Rastegarzadeh, S., Larki, A., 2014, Simultaneous preconcentration of Cd(II), Cu(II) and Pb(II) on Nano-TiO₂ modified with 2-mercaptobenzothiazole prior to flame atomic absorption spectrometric determination, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20, 2680–2686.
- Pradhan, S.K., Pareek, V., Panvar, J., Gupta, S., 2019, Synthesis and characterization of ecofriendly silver nanoparticles with yttrium oxide (Ag-Y₂O₃) nanocomposite with assorted adsorption capacity for Cu(II) and Cr(VI) removal: A mechanism perspective, *Journal of Water Process Engineering*, 32, 100917.
- Preetha, C.R., Gladis, J.M., Rao T. P., 2002, Solid phase extractive preconcentration of thorium onto 5,7-dichloroquinoline-8-ol modified benzophenone, *Talanta*, 58, 701–709.
- Pytlakowska, K., Matussek, M., Hachula, B., Pilch, M., Kornaus, K., Zubko, M., Pisarski, W.A., 2018, Graphene oxide covalently modified with 2,2'-iminodiacetic acid for preconcentration of Cr(III), Cu(II), Zn(II) and Pb(II) from water samples prior to their determination by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 147, 79–86.
- Rao, M.M., Ramana, D.K., Sessaiah, K., Wang, M. C., Chang Chien, S.W., 2009, Removal of some metal ions by activated carbon prepared from *Phaseolus aureus* hulls, *Journal of Hazardous Materials*, 166, 1006–1013.
- Rehab, M.A., Hesham, A.H., Mohamed, M.H., Gihan, F.M., 2016, Potential of using green adsorbent of heavy metal removal from aqueous solutions: Adsorption kinetics, isotherm, thermodynamic, mechanism and economic analysis, *Ecological Engineering*, 91, 371–332.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Resmi Gazete, 1991, Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği Teknik Usuller Tebliği, 20748 sayılı nüsha.
- Rosen, M.J., 2004, Surfactants and interfacial phenomena (3. Baskı). Amerika Birleşik Devletleri: John Wiley and Sons.
- Sabermahani, F., Taher, M.A., Bahrami, H., Fozooni S., 2011, Alumina coated with oxazolone derivative for extraction of trace amounts of cadmium and copper from water and plant samples. *Journal of Hazardous Materials*, 185, 945–950.
- Salih, S.S., Ghosh, T.K., 2017, Adsorption of Zn(II) ions by chitosan coated diatomaceous earth, *International Journal of Biological Macromolecules*, 106, 602–610.
- Sarıkaya, Y., 2000, Fizikokimya, Gazi Kitabevi, 633–653, Ankara.
- Sarıkaya, Y., 2003, Fizikokimya, Genişletilmiş 4.Baskı, Gazi Kitapevi, Ankara.
- Sen, T.K., Gomez, D., 2011, Adsorption of zinc (Zn^{2+}) from aqueous solution on natural bentonite, *Desalination*, 267, 286–294.
- Seyfi, M., 2014, Çevresel ortamlardaki eser kromun zenginleştirme şartlarının belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, AEÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, 70 s.
- Shrestha, S., Son, G., Lee, S.H., Lee, T.G., 2013, Isotherm and thermodynamic studies of Zn (II) adsorption on lignite and coconut shell-based activated carbon fiber, *Chemosphere*, 92, 1053–1061.
- Singer, F., Singer, S.S., 1963, *Industrial Ceramics*, Chapman And Hall Limited, London, 1455.
- Slimani, R., El Ouahabi, I., Elmchaouri, A., Cagnon, B., El Antri, S., Lazar, S., 2017, Adsorption of copper(II) and zinc(II) onto calcined animal bone meal. Part I: Kinetic and thermodynamic parameters, *ChemicalDataCollections*, 9–10, 184–196.
- Sneddon J., 1997, In *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*; Settle, F., Education, Prentice-Hall: Upper Saddle River, Atomic Absorption Spectrometry, New Jersey.
- Soylak, M., Elçi, L., Dogan, M., 2001, Solid phase extraction of trace metal ions with amberlite XAD resins prior to atomic absorption spectrometric analysis, *Journal of Trace and Microprobe Techniques*, 19 (3), 329–344.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Sutirman, Z.A., Rahim, E.A., Sanagi, M.M., Karim, K.J.A., Ibrahim, W.A., 2020, New efficient chitosan derivative for Cu(II) ions removal: Characterization and adsorption performance, *International Journal of Biological Macromolecules*, 153, 513–522.
- Şahan, S., 2006, Amberlite XAD–1180 reçinesinin yeni bir şelat yapıcı reaktif ile doyurularak eser düzeydeki ağır metallerin sorpsiyon özelliklerinin belirlenmesi ve FAAS ile tayinleri, Yüksek Lisans Tezi, EÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, 60 s.
- Şahan, T., 2019, Application of RSM for Pb(II) and Cu(II) adsorption by bentonite enriched with–SH groups and a binary system study, *Journal of Water Process Engineering*, 31, 100867.
- Şengil, İ. A., 1982, Su Tasfiyesinde Alünit ile Pıhtılaşma Üzerine Bir Araştırma, İstanbul Teknik Üniversitesi, Sakarya Mühendislik Fakültesi Matbaası.
- Şengil, İ.A., Gülensoy, H., 1984, Şaphane Alünit Cevherlerinden Alüminyum Sülfat Üretimi Yapan Bir Tesis Üzerinde İncelemeler, *Doğa Bilim Dergisi*, 8, 2, 158–163.
- Telkapıllar, N.G., Shivankar, V.M., 2018, Adsorption of Zinc onto Microwave assisted carbonized *Acacia nilotica* bark, *Material today: Proceedings*, 5, 22694–22705.
- Temelli, T.Y., 2006, Bazı doğal kil minerallerinin aktivasyonunun ağır metal iyonu tutma kapasitesine etkisi, Yüksek Lisans Tezi, İÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 75 s.
- Tohdee, K., Asadullah, L.K., 2018, Enhancement of adsorption efficiency of heavy metal Cu(II) and Zn(II) onto cationic surfactant modified bentonite, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6, 2821–2828.
- Toor, S.K., Kushwaha, J.P., Sangal, V.K., 2019, Single and Binary Adsorption of Zn (II) and Cr (VI) Heavy Metals onto Synthesized Silica–Based MCM–41, *Journal Information*, 4, 2576–2584.
- Topuz, B., 2010, Kompleks yapıcı polimer sentezi ve bu polimerin sulu ortamda ağır metal zenginleştirmesinde kullanımının araştırılması, Doktora Tezi, OMÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, 112 s.
- Tran, H.V., Tran, L.D., Nguyen, T.N., 2010, Preparation of chitosan/magnetite composite beads and their application for removal of Pb(II) and Ni(II) from aqueous solution, *Materials Science & Engineering C–Materials for Biological Applications*, 30 (2), 304–310.
- Trumbo, P., Yates, A.A., Schlicker, S., ve Poos, M., 2001, Dietary reference intakes for vitamin A, vitamin K, arsenic, boron, chromium, copper, iodine, iron, manganese, molybdenum, nickel, silicon, vanadium, and zinc. *Institute of Medicine*, 101 (3), 294–301.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Tunali, S., Akar, T., 2006, Zinc(II) biosorption properties of *Botrytis cinerea* biomass, *Journal of Hazardous Materials*, 131, 137–145.
- Tunali Akar, S., Akar, T., Kaynak, Z., Anılan, B., Cubuk, A., Tabak, Ö., Demir, T.A., Gedikbey, T., 2009, Removal of copper(II) ions from synthetic solution and real wastewater by the combined action of dried *Trametes versicolor* cells and montmorillonite, *Hydrometallurg*, 97, 98–104.
- Tunali Akar, S., Alp, T. Yilmazer, D., 2013, Enhanced adsorption of Acid Red 88 by an excellent adsorbent prepared from alunite, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 88, 293–304.
- Tunali Akar, S., Aslan, S., Akar, T., 2018, Conversion of natural mineral to effective geosorbent by coating MnO₂ and its application potential for dye contaminated wastewater, *Journal of Cleaner Production*, 189, 887–897.
- Tunali Akar, S., San, E., Akar, T., 2016, Chitosan–alunite composite: An effective dye remover with high sorption, regeneration and application potential, *Carbohydrate Polymers*, 143, 318–326.
- Tunali Akar, S., Tosun, I., Özcan, A., Gedikbey, T., 2010, Phosphate removal potential of the adsorbent material prepared from thermal decomposition of alunite ore–KCl mixture in environmental cleanup, *Desalination*, 260, 107–113.
- Tunali, S., 1999, Alünitlerin kimyasal analizi ve ürünlerin özelliklerinin belirlenmesi, *Yüksek Lisans Tezi, OÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü*, 96 s.
- Tunali, S., Akar, T., Özcan, S., Kiran, İ., Özcan, A., 2006, Equilibrium and kinetics of biosorption of lead (II) from aqueous solutions by *Cephalosporium aphidicola*, *Separation and Purification Technology*, 47, 3, 105–112.
- Türkiye Sınai Kalkınma Bankası Anonim Şirketi Araştırma Müdürlüğü, 1980, Şap ve Alüminyum Sülfat, 24, s. 85.
- United Nations, 2006, Water A Shared Responsibility, The United Nations World Water Development Report 2, ISBN UNESCO 92–3–104006–5.
- Uyduranoğlu Öktem, A., Aksoy, A., 2014, Türkiye'nin Su Riskleri Raporu, ISBN: 978–605–86596–7–4, s. 55.
- Uysal, R., 2010, Sulu Ortamdan Asit Kırmızısı 88 (AK88) Boyarmaddesinin Giderimi İçin Montmorillonit Türü Kil Mineralinin Adsorpsiyon Özelliklerinin Araştırılması, *Yüksek Lisans Tezi, OÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü*, 170 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Üçer, A., Uyanık, A., Aygün, F., 2006, Adsorption of Cu(II), Cd(II), Zn(II), Mn(II) and Fe(III) ions by tannic acid immobilised activated carbon, *Separation and Purification Technology*, 47, 113–118.
- Vaughan, F., 1955, Energy Changes When Kaolin Minerals Are Heated, *Clay Minerals Bull.*, 2, 265–274.
- Wan Ngah, W.S. , Ghani, S., Kamari, A., 2005, Adsorption behaviour of Fe(II) and Fe(III) ions in aqueous solution on chitosan and cross-linked chitosan beads, *Bioresource Technology*, 96, 443-450.
- Wang, A., Si, Y., Yin, H., Chen, J., Huo, J., 2019, Synthesis of Na⁻, Fe⁻, and Mg-containing titanate nanocomposites starting from ilmenite and NaOH and adsorption kinetics, isotherms, and thermodynamics of Cu(II), Cd(II), and Pb(II) cations, *Materials Science and Engineering:B* 249, 114411.
- Water Quality Enhancement Through Source Protection, p. 393, Pojasek RB.(ed), Ann Arbor Science, Ann Arbor.
- World Health Organization (WHO), 2004, Copper in Drinking–Water, Background Document for Development of WHO Guidelines for Drinking–Water Quality.
- Yalçınkaya, Ö., Kalfa, O.M., Türker, A.R., 2011, Chelating agent free–solid phase extraction (CAF–SPE) of Co(II), Cu(II) and Cd(II) by new nano hybrid material (ZrO₂/B₂O₃), *Journal of Hazardous Materials*, 195, 332–339.
- Yan, H., Yang, L.Y., Yang, Z., Yang, H., Li, A.M., Cheng, R.S., 2012, Preparation of chitosan/poly(acrylic acid) magnetic composite microspheres and applications in the removal of copper(II) ions from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials*, 229,371–380.
- Yavuz, O., Aksoy, A., 2006, Örnek hazırlamada katı faz ekstraksiyonu metodu. *Sağlık Bilimleri Dergisi*, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Veteriner Fakültesi, Farmakoloji ve Toksikoloji Anabilim Dalı, Samsun, 20, 259–269.
- Yıldız A., Genç, Ö., 1993, Enstrümental Analiz, Hacettepe Yayınları, 1–3, Ankara.
- Yıldız, A., Genç, Ö., 1997, Enstrümental Analiz, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, 181–203, Ankara.
- Yu, H., Liu, H., Yuan, X., Ding, W., Li, Y., Wang, J., 2019, Separation of oil–water emulsion and adsorption of Cu(II) on chitosan–cellulose acetate–TiO₂ based membrane, *Chemosphere*, 235, 239–247.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Zahoor, M., 2011, Bazı organik maddelerin adsorpsiyon–filtrasyon ve adsorpsiyon membran hibrid sistemleri ile sulardan uzaklaştırılması, Doktora Tezi, İÜ, Mühendislik Fakültesi.
- Zhang, H., Omer, A.M., Hu, Z., Yang, L., Ji, C., Ouyang, X., 2019, Fabrication of magnetic bentonite/carboxymethyl chitosan/sodium alginate hydrogel beads for Cu(II) adsorption, *International Journal of Biological Macromolecules*, 135, 490–500.
- Zhang, M., 2011, Adsorption study of Pb(II), Cu(II) and Zn(II) from simulated acid times drainage using manure compost, *Journal Chemical Engineering*, 72, 361–368.
- Zhang, X.L., Sheng, F., Quing, H., 2018, Adsorption characteristics of Copper(II), Zinc(II) ve Mercury(II) by four kinds of immobilized fungi residues, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 147, 357–366.
- Zhao, L., Zhang, Q., Li, X., Ye, J., Chen, J., 2020, Adsorption of Cu(II) by phosphogypsum modified with sodium dodecyl benzene sulfonate, *Journal of Hazardous Materials*, 387, 121808.
- Zhou, L.M., Wang, Y.P., Liu, Z.R., Huang, Q.W., 2009, Characteristics of equilibrium, kinetics studies for adsorption of Hg(II), Cu(II), and Ni(II) ions by thiourea–modified magnetic chitosan microspheres, *Journal of Hazardous Materials*, 161(2–3), 995–1002.
- Zolotov, Y.A., 1978, Preconcentration in inorganic trace analysis, *Pure&Application Chemistry*, p.129–148.
- Zolotov, Yu, A., Kuzmin, N.M., 1990, Preconcentration of trace elements, Elsevier Science Publisher Biomedical Division, Netherland.
- Zwain, M.H., Vakili, M., Dahlan, I., 2018, Optimization, equilibrium and kinetic studies of Zn²⁺ and Ni²⁺ adsorption from aqueous solutions using composite adsorbent, *Journal of Water Supply: Research and Technology–Aqua*, 67, 279–290.

ÖZGEÇMİŞ

Dilek TUNÇ, 1987 yılında Zonguldak'ta doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Zonguldak'ta tamamladı. 2006–2010 yılları arasında Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde lisans eğitimi aldı. 2010–2012 yılları arasında Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Analitik Kimya Bilim dalında Yüksek Lisans eğitimi tamamladı. 2014 yılında Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Analitik Kimya Bilim dalında Doktora başladı. 2016 yılından bu yana MEB'de Kimya/Kimya Teknolojileri Öğretmeni olarak çalışmaktadır.

