



**T.C.
BURDUR MEHMET AKİF ERSOY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
NANOBİLİM ve NANOTEKNOLOJİ ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**BİYOPOLİMER-KİL NANOKOMPOZİT
ADSORBENT ile CU(II) GİDERİMİ ve GERİ
KAZANIMI**

Burak Can GÜNEY

BURDUR, 2022

**T.C.
BURDUR MEHMET AKİF ERSOY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
NANOBİLİM ve NANOTEKNOLOJİ ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**BİYOPOLİMER-KİL NANOKOMPOZİT
ADSORBENT ile CU(II) GİDERİMİ ve GERİ
KAZANIMI**

Burak Can GÜNEY

Danışman: Prof. Dr. Yasin ARSLAN

BURDUR, 2022

ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin ilgili hükümleri uyarınca Yüksek Lisans Tezi / Doktora Tezi olarak sunduğum **“Biyopolimer-Kil Nanokompozit Adsorbenti ile Cu(II) Giderimi ve Geri Kazanımı”** başlıklı bu tezin;

- Kendi çalışmam olduğunu,
- Sunduğum tüm sonuç, doküman, bilgi ve belgeleri bizzat ve bu tez çalışması kapsamında elde ettiğimi,
- Bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara atıf yaptığımı ve bunları kaynaklar listesinde usulüne uygun olarak verdiğimi,
- Kullandığım verilerde değişiklik yapmadığımı,
- Tez çalışması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını,
- Bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya diğer bir üniversitede başka bir tez çalışması içinde sunmadığımı,
- Bu tezin planlanmasından yazımına kadar bütün safhalarda bilimsel etik kurallarına uygun olarak davrandığımı,

bildirir, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul edeceğimi beyan ederim.

30/ 12 / 2022

(İmza)

Burak Can GÜNEY

ÖNSÖZ ve/veya TEŞEKKÜR

Bu araştırma için beni yönlendiren, karşılaştığım zorlukları bilgi ve tecrübesi ile aşmamda yardımcı olan değerli Danışman Hocam Prof. Dr. Yasin ARSLAN'a teşekkürlerimi sunarım. Deneylerimi yapmam için laboratuvarlarını bana açan ve araştırmalarımnda hiçbir yardımı esirgemeyen Prof. Dr. Fatma TOMUL'a ve değerli hocalarıma teşekkür ederim.

Tezimin yürütülmesi sırasında beni her türlü konuda destekleyen değerli arkadaşlarım A. Alp YETİŞGİN ve Burak ÖZTÜRK'e teşekkürlerimi sunarım.

Eğitim hayatımın her aşamasında beni her anlamda destekleyen aileme sonsuz sevgi, saygı ve minnetlerimi sunarım.

Aralık, 2022

Burak Can GÜNEY

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖNSÖZ ve/veya TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
ŞEKİL DİZİNİ.....	iv
ÇİZELGE DİZİNİ	v
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ÖZET	viii
SUMMARY	ix
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	2
2.1. Ağır Metallerin Genel Özellikleri	2
2.2. Ağır Metal Toksisitesi	2
2.3. Ağır Metal Uzaklaştırma Yöntemleri.....	3
2.3.1. Kimyasal Çökeltme	4
2.3.2. Elektrodializ.....	4
2.3.3. Koagülasyon ve Flokülasyon	5
2.3.4. Ultrafiltrasyon.....	5
2.3.5. Ters Ozmoz.....	6
2.3.6. Adsorpsiyon.....	6
2.4. Adsorpsiyon İzotermi.....	10
2.4.1. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi	10
2.4.2. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi	11
2.4.3. Temkin Adsorpsiyon İzotermi.....	11
2.5. Adsorpsiyon Kinetiği	12
2.5.1. Sözde Birinci Derece (PFO) Denklem	12
2.5.2. Sözde İkinci Derece (PSO) Denklem	13
2.6. Adsorbent Çeşitleri.....	13
2.6.1. Kitin	13
2.6.2. Kitosan.....	13
2.6.3. Alümina ve Boksit	15
2.6.4. Zeolit.....	15
2.6.5. Turba.....	16
2.6.6. Kil	16
2.6.7. Bentonit	17
2.6.8. Silika Jel	18
2.6.9. Aktif Karbon.....	18
2.6.10. Tarımsal Atıklar.....	19
2.6.11. Endüstriyel Atıklar	19
2.6.12. Biyokütle	19
2.6.13. Nanoadsorbentler.....	20
2.6.14. Karbon Nanotüpler	21
2.6.15. Bor Nitrür	21
2.6.16. Metal Nanomalzemeler.....	22
2.6.17. Nanokompozitler	23
2.7. Kitosan/Bentonit Nanokompozitler Kullanılarak İyon Adsorpsiyonu.....	24

2.8. Kitosan/Bentonit Nanokompozitler Adsorbent Desorpsiyonu.....	26
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	28
3.1. Materyal.....	28
3.2. Aletler ve Cihazlar.....	28
3.3. Yöntem	29
3.3.1. CTAB ile Bentonit Modifikasyonu	29
3.3.2. Kitosan Bentonit Nanokompozit Adsorbentin Sentezi.....	31
3.3.3. Adsorpsiyon Deneyleri	32
3.3.4. İzoterm Uygulamaları.....	32
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	33
4.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Spektrometre Karakterizasyonu	33
4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılımı X-Işını Spektrometresi Analizi	34
4.3. XRD (X-Işını Kırınım) Analizi	36
4.4. Adsorpsiyona pH Etkisi.....	37
4.5. Adsorpsiyona Temas Süresinin Etkisi.....	39
4.6. Adsorpsiyona Adsorbent Miktarının Etkisi.....	39
4.7. Adsorpsiyona Sıcaklığın Etkisi	40
4.8. Adsorpsiyon Kinetiği	41
4.9. Adsorpsiyon İzotermi.....	43
4.10. Kitosan ve Bentonit Bazlı Adsorbentlerin Cu(II) Adsorpsiyon Kapasiteleri.....	46
4.11. Adsorbe Edilmiş Cu(II)'nin Adsorbent Yüzeyinde Desorpsiyonu	46
5. SONUÇ.....	48
KAYNAKLAR.....	49

ŞEKİL DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Elektrodializ Yönteminin Çalışma Prensibi.....	5
Şekil 2.2. Koagülasyon ve Flokülasyon Oluşumu	5
Şekil 2.3. Ultrafiltrasyon Yöntemi Çalışma Prensibi	6
Şekil 2.4. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyonun Basit Şeması.....	9
Şekil 2.5. Kitinin (a) Deasetillenmesi Sonucu Kitosan (b) Eldesi	14
Şekil 2.6. Boksit Mineralinden Alümina Eldesi.....	15
Şekil 2.7. Zeolitin Farklı Kristal Yapıları	16
Şekil 2.8. Bentonitin Molekül Yapısı.....	17
Şekil 2.9. Granül Aktif Karbon	18
Şekil 2.10. Grafit(A), Grafen(B) ve Karbon Nanotüp Gösterimi.....	21
Şekil 2.11. Bor Nitrid Molekül Yapısı	22
Şekil 2.12. Kitosan Molekül Yapısı	24
Şekil 3.1. CTAB Kimyasal Yapısı	29
Şekil 3.2. CTAB ile Bentonit Modifikasyon Şematik Gösterimi.....	30
Şekil 3.3. Kitosan-Bentonit Nanokompozit Adsorbentin Sentezi Şematik Gösterimi.....	32
Şekil 4.1. KBNK Adsorbentin Adsorpsiyon Öncesi ve Sonrası FTIR Spektrumu	34
Şekil 4.2. KBNK Adsorbentin Adsorpsiyon Öncesi SEM Mikrografi	34
Şekil 4.3. KBNK Adsorbentin Adsorpsiyon Sonrası SEM Mikrografi	35
Şekil 4.4. Adsorpsiyon Sonrası KBNK Adsorbenti Yüzeyinde Cu(II) Dağılımı.....	35
Şekil 4.5. Adsorpsiyon Sonrası KBNK Adsorbentin EDX Analizi	36
Şekil 4.6. A) Bentonit, CTAB-Bentonit ve Kitosan B) Kitosan ve KBNK'nin XRD Desenleri	37
Şekil 4.7. Adsorpsiyona pH Etkisi	38
Şekil 4.8. Adsorpsiyona Temas Süresinin Etkisi	39
Şekil 4.9. Adsorpsiyona Adsorbent Miktarının Etkisi	40
Şekil 4.10. Adsorpsiyona Sıcaklığın Etkisi	41
Şekil 4.11. Adsorpsiyonun PFO Kinetik Modeli	42
Şekil 4.12. Adsorpsiyonun PSO Kinetik Modeli	43
Şekil 4.13. Cu(II) Adsorpsiyonunun Langmuir İzoterminin	44
Şekil 4.14. Cu(II) Adsorpsiyonunun Freundlich İzoterminin	45
Şekil 4.15. Cu(II) Adsorpsiyonunun Temkin İzoterminin	45
Şekil 4.16. Adsorplanan Cu(II)'nin Farklı Ajanlar ile Desorpsiyon Verimi.....	47

ÇİZELGE DİZİNİ

	Sayfa
Tablo 4.1. PFO ve PSO Kinetik Modellerinin Denklem Parametreleri.....	43
Tablo 4.2. Kitosan ve Bentonit Bazlı Adsorbentlerin Cu(II) Adsorpsiyon Kapasiteleri	46



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Al	: Alüminyum
As	: Arsenik
BN	: Bor Nitrür
C	: Karbon
Cd	: Kadmiyum
CIB	: Bentonit Üzerinde İmmobilize Edilmiş Çapraz Bağlı Kitosan
CNT	: Karbon Nanotüp
Cr	: Krom
CTAB	: Setiltrimetilamonyum Bromür
Cu	: Bakır
ECH	: Epiklorohidrin
EDGE	: Etilen Glikol Diglisidil Eter
EDX	: Enerji Dağılımı X-Işını Spektroskopisi
FAAS	: Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
FDA	: Amerika Birleşik Devletleri Gıda ve İlaç Dairesi
Fe	: Demir
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
GAC	: Granüler Aktif Karbon
GLA	: Glutaraldehit
H	: Hidrojen
HCl	: Hidroklorik Asit
H₂SO₄	: Sülfirik Asit
Hg	: Cıva
HNO₃	: Nitrik Asit
KBNK	: Kitosan Kil Nanokompozit
MWCNT	: Çok Duvarlı Karbon Nanotüp
Na	: Sodyum
Na₂CO₃	: Sodyum Karbonat
NaCl	: Sodyum Klorür
NaOH	: Sodyum Hidroksit
Ni	: Nikel
O	: Oksijen
PAC	: Toz Aktif Karbon
Pb	: Kurşun
PFO	: Sözde Birinci Derece
PRB	: Geçirgen Reaktif Bariyer
PSO	: Sözde İkinci Derece
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
Si	: Silisyum
Sn	: Kalay
SWCNT	: Tek Duvarlı Karbon Nanotüp
UF	: Ultrafiltrasyon
XRD	: X-Işını Kırınım
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü
Zn	: Çinko

$^{\circ}\text{C}$	: Derece Selsiyus
ΔG	: Gibbs Enerji Değişimi
ΔH	: Entalpi Değişimi
ΔS	: Entropi Değişimi



ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Biyopolimer-Kil Nanokompozit Adsorbenti ile Cu(II) Giderimi ve Geri Kazanımı

Burak Can GÜNEY

Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Nanobilim ve Nanoteknoloji Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Yasin ARSLAN

Aralık, 2022

Atık sular organik ve inorganik bileşikler, ağır metaller, patojenik mikroorganizmalar gibi birçok kirletici içerebilmektedir. Bu kirletici maddelerden olan ağır metaller insanlar, hayvanlar ve bitkiler için tehlikelidir. Atık suların arıtılması, ağır metallerin atık sulardan uzaklaştırılması ve suyun geri kazanılması için uygun maliyetli çözümler gerekmektedir. Kontrol edilebilen özelliklere sahip, biyolojik olarak parçalanabilen, çevre dostu adsorbent malzemelerin geliştirilmesi önemli bir araştırma konusudur. Bentonit sahip olduğu yüksek adsorpsiyon kapasitesi nedeniyle istenmeyen maddeleri sulu çözeltilerden uzaklaştırmak için tercih edilen bir malzemedir. Kitosan ise biyoyumurluluğu ve biyobozunurluğu nedeniyle biyolojik uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Kitosan ile modifiye edilen bentonitler, ağır metal kontaminasyonunu önlemek ve su kalitesini iyileştirmek için önemli bir adsorbent adayıdır. Bu tez çalışmasında kitosan ve bentonit kullanılarak nanokompozit adsorbent sentezlenmiştir ve bu sentezlenen adsorbent ile Cu(II) ağır metalinin uzaklaştırılması gerçekleştirilmiştir. Bunun için pH değerleri 1 ile 6 arasında, temas süresi 5 dakika ile 1440 dakika arası zamanlarda, adsorbent miktarı 0.5 ile 3 g/L ve sıcaklık 25 ile 35 °C arasında olacak şekilde, bu parametrelerin etkileri optimize edilmiştir. pH=3, temas süresi 1440 dakika, adsorbent miktarı 1 g/L ve 25 °C optimum koşulları altında adsorpsiyonun en verimli hale geldiği ve Cu(II)'nin sulu çözeltiden %99.74 oranında giderimi elde edilmiştir. Ayrıca bu adsorpsiyon verileri Langmuir, Freundlich ve Temkin İzotermi ile modellenmiştir. Langmuir Adsorpsiyon İzoterminin Cu(II) için en uygun adsorpsiyon izoterm modeli olduğu belirlenmiştir. Kitosan-Bentonit Nanokompozit (KBNK) adsorbentin maksimum adsorpsiyon kapasitesi (q_m), Cu(II) için 214.28 mg/g bulunmuştur. Ayrıca sözde ikinci dereceden reaksiyon kinetik modeli Cu(II) adsorpsiyonu için en uygun kinetik modeldir. Daha sonra adsorbent molekülünün geri eldesi için desorpsiyon deneyleri uygulanıp, 2 mol/L HNO₃ kullanılarak KBNK yüzeyinden desorpsiyon verimi %99.36 olmuştur. Bu sonuçlar, KBNK'nin hem %99.74 uzaklaştırma verimliliği hem de 214.28 mg/g adsorpsiyon kapasitesine dayalı olarak Cu(II) giderimi için oldukça etkili, ekonomik ve önemli bir alternatif adsorbent olarak kabul edilebileceğini ortaya koymuştur.

Anahtar Kelimeler: Bakır, Kitosan Bentonit Nanokompozit, Adsorpsiyon, Desorpsiyon, Adsorpsiyon İzotermi ve Adsorpsiyon Kinetiği

SUMMARY

M. Sc. Thesis

Cu(II) Removal and Recovery with Biopolymer-Clay Nanocomposite Adsorbent

Burak Can GÜNEY

**Burdur Mehmet Akif Ersoy University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Nanoscience and Nanotechnology**

Supervisor: Prof. Dr. Yasin ARSLAN

December, 2022

The wastewater may contain many pollutants such as pathogenic microorganisms, organic and inorganic compounds and heavy metals. Heavy metals from these pollutants are dangerous for humans, animals and plants. Cost-effective solutions are required to treat wastewater, remove heavy metals from wastewater and recycle water. The development of environmentally friendly, biocompatible and biodegradable adsorbent materials with controllable properties is an important research topic. Bentonite is a preferred material for removing unwanted substances from aqueous solutions due to its high adsorption capacity. Chitosan is a preferred material in adsorption applications due to its biodegradability and biocompatibility. Chitosan-modified bentonites are an important adsorbent candidate to prevent heavy metal contamination and improve water quality. In this thesis study, nanocomposite adsorbent was synthesized using chitosan and bentonite and the removal of Cu(II) heavy metal was carried out with this synthesized adsorbent. For this, the effects of these parameters were optimized so that the pH values were between 1 and 6, the contact time between 5 minutes and 1440 minutes, the amount of adsorbent between 0.5 and 3 g/L and temperature between 25 °C and 35 °C. Under optimum conditions of pH=3, contact time of 1440 minutes, amount of adsorbent 1 g/L and 25 °C, adsorption became the most efficient and 99.74% removal of Copper(II) from aqueous solution was obtained. In addition, these adsorption data were modeled with Langmuir, Freundlich and Temkin Isotherms. It was determined that Langmuir Adsorption Isotherm is the most suitable adsorption isotherm model for Cu(II). The maximum adsorption capacity (q_m) of Chitosan-Bentonite Nanocomposite adsorbent was found to be 214.28 mg/g for Cu(II). In addition, the pseudo-second-order reaction kinetic model is the most suitable kinetic model for Cu(II) adsorption. Then, desorption experiments were applied to recover the adsorbent molecule and the desorption efficiency from the KBNK surface was 99.36% by using 2 mol/L HNO₃. These results revealed that KBNK can be considered as a highly effective, economical and important alternative adsorbent for Cu(II) removal based on both 99.74% removal efficiency and 214.28 mg/g adsorption capacity.

Keywords: Copper, Chitosan Bentonite Nanocomposite, Adsorption, Desorption, Adsorption Isotherms and Adsorption Kinetics

1. GİRİŞ

Hayatın en temel öğelerinden biri olan su, biyolojik potansiyeline ek olarak gıda ihtiyacının da büyük kısmını karşılamaktadır. Besin maddesi olmasının yanında, içerisindeki mineral ve bileşiklerle vücudumuzdaki birçok biyokimyasal reaksiyonun gerçekleşmesinde etkin rol oynamaktadır. Vücudumuzun pH dengesinin sağlanmasında, besinlerin ve artık maddelerin taşınmasında görev alarak hayatın varlığı ve devamı için vazgeçilmez değer taşımaktadır. Su, canlılar için bir yaşam ortamıdır (Hamutoğlu vd., 2012).

Büyük şehirlerin altyapılarındaki yük artışı nedeniyle çevre ve özellikle su kalitesi her geçen gün daha da bozulmaktadır. Endüstriyel atıklar, kanalizasyon atıkları ve çiftlik atıkları çevreyi yeterince etkin olarak filtrelenmediğinde çevre için başlıca kirleticilerdir. Endüstrilerin çoğu, atık sularını ve toksik maddeler içeren atıklarını yeterli bir arıtma olmaksızın su kaynaklarına boşaltabilmektedir. Özellikle atık sularda bulunan ağır metaller ve minerallerden kaynaklanan çevre kirliliği çok önemli bir sorundur. Ağır metaller toprak, su kaynakları, hava ve arıtılmış endüstriyel atık sular için başlıca kirleticidir. Madencilik çalışmaları, metal işleme ve üretimi, deri tabakhaneleri, ilaç üretimi, aşırı miktarda böcek ilaçları kullanımı, organik kimyasallar, kauçuk ve plastikler, kereste ve ahşap ürünlerinden kaynaklanan endüstriyel atıklar sulardaki ağır metal miktarının artmasına sebep olan kaynaklardır. Ağır metaller, deşarj suyuyla taşınmakta ve endüstriyel alanın altındaki su kaynaklarına ulaşp, onları kirletebilmektedir. Ağır metallerin toksik etkilerinden kaçınmak için, ilk olarak atık sudan uzaklaştırılması gereklidir. Atık sulara bırakılan ağır metallerin çoğu toksik ve kanserojen olarak bulunarak insan ve çevre sağlığını ciddi şekilde tehdit etmektedir (Taghipour vd., 2013).

Yoğun miktarda bu tür maddelerin doğaya salınması çevre sorunlarına yol açmış, biyolojik olarak parçalanamaması ve kalıcılığı sebebiyle besin zinciri gibi unsurlarda birikebilmekte ve bu nedenle canlı veya cansız birçok varlığa önemli bir tehlike oluşturabilmektedir (Davydova, 2005).

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Ağır Metallerin Genel Özellikleri

Genel olarak 39 element ağır metal olarak adlandırılmaktadır. Ağır metaller, atom ağırlıkları bakımından 63,5 ile 200,6 arası ve özgül ağırlıkları bakımından da 5'te büyük olan elementlerdir. Bakır(Cu), krom(Cr), demir(Fe), kurşun(Pb), kadmiyum(Cd), cıva(Hg), nikel (Ni), gümüş(Ag), kalay(Sn), çinko(Zn) ve arsenik(As) aktiviteleri açısından önemli olan, endüstride çok fazla kullanılan ağır metallerdir. Ağır metallerin element veya bileşik durumları da toksik olarak nitelendirilmiştir. Arseniğin özgül kütlesi düşük olmasına rağmen ağır metaller gibi toksik etki gösterdiğinden ağır metallerin arasında yer verilmiştir (Qasem vd., 2021).

2.2. Ağır Metal Toksisitesi

Ağır metallerin insan sağlığına yönelik başlıca etkileri bakır, arsenik, kurşun, kadmiyum ve cıva gibi ağır metallere maruz kalma ile ilişkilidir. Bu ağır metaller kapsamlı bir şekilde araştırılmış ve insan sağlığı üzerindeki etkileri, Amerika Birleşik Devletleri Gıda ve İlaç Dairesi (FDA), Dünya Sağlık Örgütü (WHO) gibi kuruluşlar ile düzenli olarak denetlenmektedir. Akut ağır metal zehirlenmeleri, akciğerlere, karaciğere, böbreklere, merkezi sinir sistemi fonksiyonlarına, gastrointestinal sistemlere, kardiyovasküler sistemlere, iskelet sistemine ve endokrin bezlerine zarar verebilir. Kronik olarak ağır metal zehirlenmeleri ise, bu organ ve sistemlerin daha çeşitli ve daha ağır hastalıklarında rol oynamakta ve kanser olasılığını oldukça artırmaktadır (Junianto ve Apriliani, 2017).

Bakır, birçok endüstri alanı için oldukça önemli bir elementtir. Genellikle ortamda iyonik halde bulunmaktadır ve diğer formlara dönüşümü çeşitli ve karmaşıktır. Bakır kirliliği, metal üretimi, bakır içeren tarım ilaçları ve fungusitlerin (mantar ilaçları) kullanımı ve elektrikli ev aletleri üretimi sırasında ortaya çıkmaktadır. Genellikle kirli suyu sisteme salarak hem akarsuların hem de alternatif su kütlelerinin kirlenmesine neden olunabilmektedir (Vázquez-Blanco vd., 2020).

Bakırın endüstride oldukça fazla kullanılmasının sebebi diğer elementlerde çok farklı ve üstün özelliklere sahip olmasıdır. Yüksek ısı ve elektrik iletkenliği, aşınma direnci, dayanıklılığı, çekilebilme ve dövülebilme kabiliyeti endüstride kullanımı için en önemli özellikleridir. Ayrıca bakırın diğer malzemelerle oluşturduğu alaşımları ile elektrik santralleri, dayanıklı ev aletleri, elektronik cihazlar, otomotiv sektörü vb. birçok alanda kullanılmaktadır (Han vd., 2016) .

Erişkin insan vücudunda yaklaşık 50–120 mg arasında bulunan bakır, vitaminlerin, yağ asitlerinin ve aminoasitlerin metabolizmasında önemli bileşendir. Bakır, birçok protein ve enzimin yapısında bulunmakla beraber, demirin vücut içerisindeki görevlerini yerine getirmesinde de aktivatör olarak rol oynar. Bakır eksikliğinde kansızlık, kemik hastalıkları ve sinir sisteminde bozukluklar gerçekleşmektedir. Bakır, kemik, saç, derinin esnek bölgeleri ve bazı iç organların yapısında da bulunmaktadır (Kardos vd., 2018).

1.300 µg/L'den fazla bakır içeren içme suyu herkes için sağlık riski oluşturabilmektedir. Genel olarak, Cu(II) iyonları toksik olabilir ve kusma, solunum güçlükleri, mide bulantısı, ishal, şiddetli mukoza zarı aşınması ve hasarı, karaciğer hasarı, böbrek hasarı, kılcal damar hasarı ve hatta karaciğer ve böbrek nekrozu gibi yan etkilere neden olabilir. Toksisitesi, organizmanın vücudundaki Cu(II) iyon konsantrasyonunun azalması ve artması ile doğrudan bağlantılıdır. Bu nedenle çevreye bırakılmadan önce bir şekilde atıklardan uzaklaştırılmaları gerekir (Lange vd., 2017). Birleşik Krallık Ekoloji ve Hidroloji Merkezi tarafından yapılan araştırmaya göre, bakırın su habitatlarına yönelik potansiyel tehlike riski diğer ağır metallere göre ilk sırada yer almaktadır. Bakırın, kadmium(Cd) ve çinko(Zn) gibi diğer ağır metal kirleticilere kıyasla suda yaşayan organizmalar için oldukça toksik olduğu açıklanmıştır. Bu nedenle Cu(II) iyonu toksik etkileri nedeniyle canlı organizmalara ve çevreye ciddi zararlar verebildiğinden, onunla kirlenmiş su, toprak ve havanın temizlenmesi gerekir (Malhotra vd., 2020).

2.3. Ağır Metal Uzaklaştırma Yöntemleri

Biyolojik olarak parçalanamayan kirleticiler ciddi sağlık ve çevre tehlikesi oluşturur ve bu atıkların giderilmesi basit yöntemlerle sağlanamaz. Bu nedenle, iyon değişimi, çöktürme, membran ayırma, elektroliz ve adsorpsiyon gibi ileri atık su arıtma yöntemleri, ağır metal atıkların giderilmesi için kullanılmaktadır (Carolin vd., 2017).

Kimyasal çöktürme, iyon değişimi, ters ozmoz, elektrodializ, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon, koagülasyon, flokülasyon, yüzdürme gibi ağır metallerin uzaklaştırılması için çeşitli yöntemler uygulanmıştır. Ancak bu işlemler genellikle yüksek veya orta konsantrasyonlardaki çözeltilerden ağır metal gideriminde etkili olmaktadır. Yüksek konsantrasyonlardaki ağır metal çözeltilerinde metalik tortular oluşur ve bu tortular sebebiyle metalin giderimini zorlaştırmaktadır. Tortunun ayrı bir şekilde uzaklaştırılması gerekmektedir. Seyreltilmiş metal tortusu veya daha düşük metal iyon konsantrasyonları için uygulandığında ise bu işlemler ya etkisiz kalmaktadır ya da yüksek maliyetli olmaktadır. Ayrıca yüksek düzeyde profesyonellik gerektirirler. Bu nedenlerden dolayı

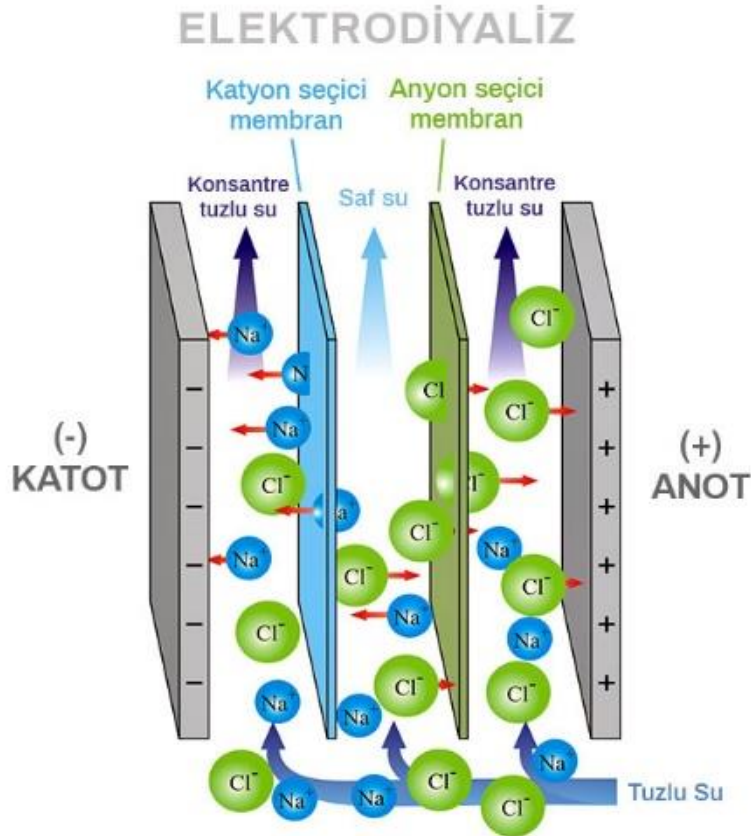
adsorpsiyon yöntemi, düşük maliyeti, basit uygulanabilirliği, çok yönlü olması nedeniyle çok geniş alanlarda uygulanmıştır (Azimi vd., 2017).

2.3.1. Kimyasal Çökeltme

Kimyasal çökeltme yöntemi, kimyasal reaktiflerin eklenip, çökeltme meydana getirmesini ve çökeltinin temizlenmiş sudan ayrılmasını içermektedir. Kireç, demir tuzları, şap ve organik polimerler gibi pıhtılaştırıcı ajanların eklenmesiyle metallerin çökeltmesi sağlanmaktadır. Kimyasal çökeltme ve hava yüzdürme sistemi kullanarak endüstriyel atık sulardan çinko, bakır ve kurşunun giderimi araştırılmıştır (Al-Saydeh vd., 2017).

2.3.2. Elektrodializ

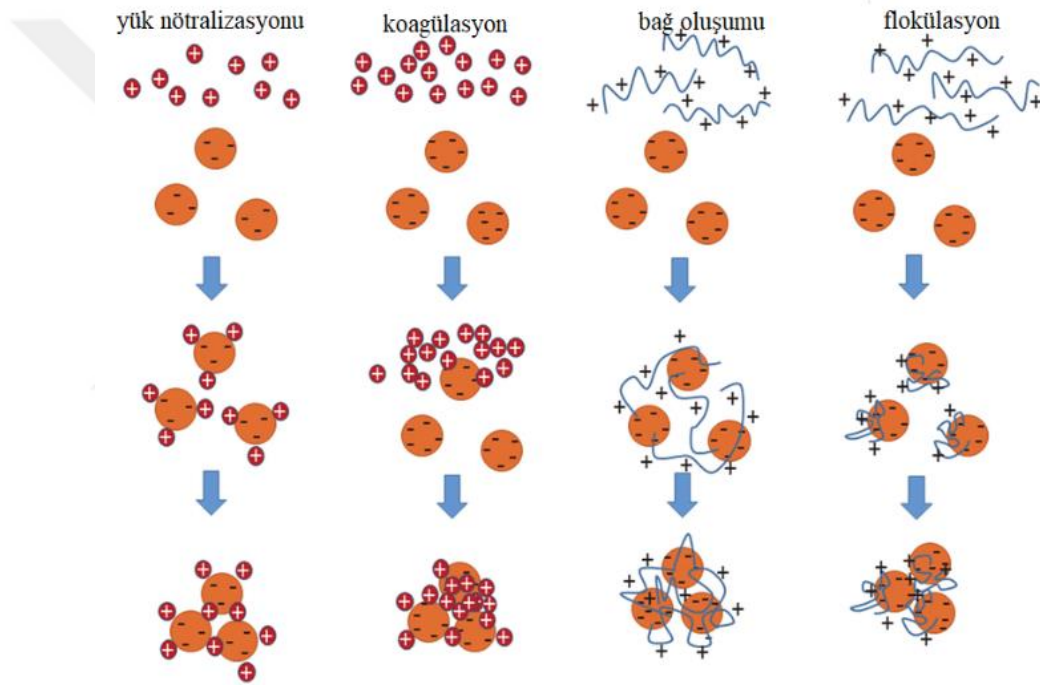
Elektrodializ yöntemi, iyonların elektrik potansiyeli etkisinde yarı geçirgen membranlar yoluyla taşındığı yöntemdir. Membranlar anyon veya katyon seçicidir, negatif yüklü iyonların veya pozitif yüklü iyonların akacağı anlamına gelmektedir. Katyon seçici olan membranlar, anyonları reddeden ve katyonların akmasını sağlayan, negatif yüklü maddeye sahip polielektrolitlerdir (Tian vd., 2021). Şekil 2.1.'de elektrodializ yöntemi ile tuzlu sudan saf su eldesinin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.1. Elektrodializ Yönteminin Çalışma Prensibi (Generalic Eni.,2022)

2.3.3. Koagülasyon ve Flokülasyon

Koagülasyon, çözeltiye bir kimyasal veya pıhtılaştırıcı eklendiğinde meydana gelen kimyasal olaydır. Çözeltideki kolloid maddenin "floklar" adı verilen agrega grupları halinde birleşmesini pıhtılaştırıcı sağlar. Askıdaki madde daha sonra bu topaklara çekilir. Topakların yerleşecek bir boyuta gelmesini ve büyümesini sağlamak için suyun yavaş ve nazik bir şekilde karıştırılması ise flokülasyondur (Şekil 2.2.). Organik kirleticilerin pıhtılaşma yoluyla uzaklaştırılmasında yer alan temel mekanizmalar birçok alanda uygulanmaktadır (Sun vd., 2020).

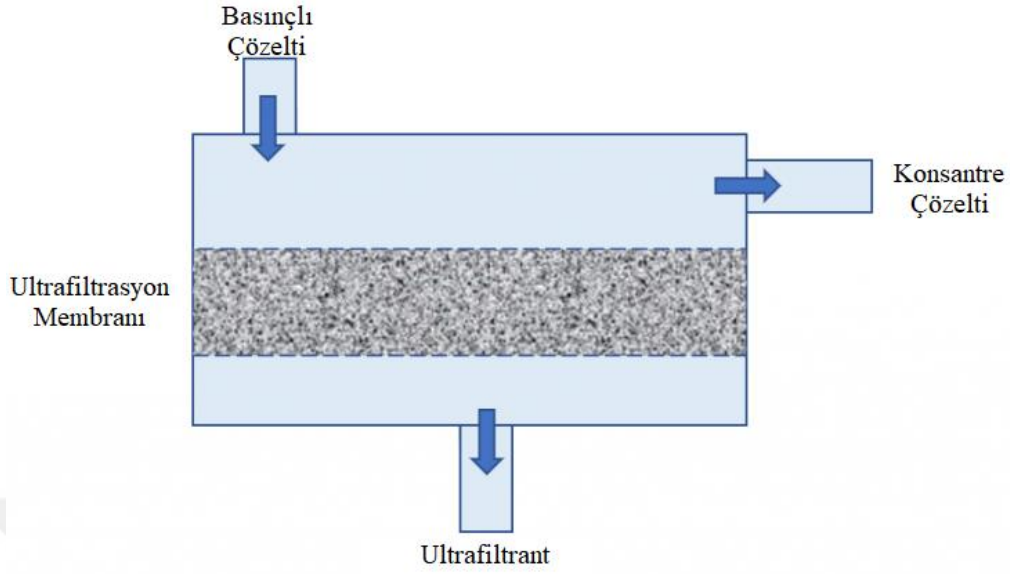


Şekil 2.2. Koagülasyon ve Flokülasyon Oluşumu (Suopajärvi, 2015)

2.3.4. Ultrafiltrasyon

Ultrafiltrasyon (UF), 0.1 ila 0.001 mikron aralıklarında gözenek boyutlarına sahip membranların kullanıldığı ayırma yöntemidir. UF, kolloidal malzemeler, inorganik ve organik polimerik molekülleri, yüksek moleküler ağırlıklı molekülleri uzaklaştırmaktadır. Şekil 2.3.'te görüldüğü üzere, su ve düşük moleküler ağırlıklı maddelerin bir zarıdan geçtiği, partiküllerin, kolloidlerin ve makro moleküllerin zarıdan geçemediği basınçla çalışan bir arıtma işlemidir. Zarın veya parçacıkların elektriksel yükü ve yüzey kimyası

saflık verimini etkilese de öncelikli uzaklaştırma mekanizması boyutsal ayırma olmaktadır (Garba vd., 2019).



Şekil 2.3. Ultrafiltrasyon Yöntemi Çalışma Prensibi (Gao vd., 2011)

2.3.5. Ters Ozmoz

Ters ozmoz yönteminde de zarlar arıtılmış suyu kirlenmiş sudan uzaklaştırmaktadır. Ters ozmoz membranın konsantre tarafına basınç uygulandığında, arıtılmış suyu seyreltik tarafa zorlar, konsantre taraftan ayrılan safsızlıklar, suda yıkanır. Ters ozmoz uygulama alanları arasında organik içerikli atık suların arıtılması, kağıt hamuru ve kağıt, elektro-kaplama ve metal proseslerinden oluşan atık sular, tekstil ve gıda işleme endüstrileri, radyoaktif atık su, madencilik ve petrokimya, kirlenmiş yeraltı suları ve belediye atık suları yer almaktadır (Wenten, 2016).

2.3.6. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, çözeltide çözülmüş halde bulunan maddelerin ara yüzey üzerine tutunması prosesidir. Ara yüzeye tutunan maddeye adsorplanan (adsorbat) ve adsorpsiyonun gerçekleştiği maddeye ise adsorbent (adsorban) denilmektedir. Yüzeye adsorplanan maddenin ortama geri verilmesine yani ara yüzeyde adsorbat konsantrasyonunun azalması işlemine ise desorpsiyon denilmektedir (Vikaj vd., 2021).

Adsorpsiyon işlemi, adsorbatlar ile adsorbentler arasında oluşan yüzey olgusudur. Son dönemlerde adsorpsiyon metodu, basit, düşük maliyetli, çevre dostu ve yüksek verimli olduğu için su ve atık su arıtımı için yaygın olarak uygulanmıştır. Adsorpsiyon mekanizmaları temel olarak iyon değişimi ile iyonik adsorpsiyonu, kimyasal bağların

oluşması ile kimyasal adsorpsiyonu (kemisorpsiyon), Van der Waals kuvveti etkisi ile ilgili fiziksel adsorpsiyonu (fizisorpsiyon) içermektedir (Vikaj vd., 2021; Peköz ve Donadio, 2016).

Adsorpsiyon sabit sıcaklık ve basınçta kendiliğinden oluştuğundan adsorpsiyon sırasında Gibbs Enerji Değişimi (ΔG) sürekli eksidir. Sıvı ya da gaz ortamlarında ise katıya göre daha düzensiz olan tanecikler adsorbentin ara yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden dolayı adsorpsiyon esnasında adsorpsiyon entropisi yani entropi değişimi (ΔS) de sürekli eksidir. Bu nedenle, adsorpsiyon Gibbs enerji değişiminin ve adsorpsiyon entropi değişiminin daima eksi işaretli olması nedeniyle, $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$ denkleminde, adsorpsiyon esnasındaki adsorpsiyon entalpisinin yani entalpi değişiminin (ΔH)’de daima eksi işaretli olmasını sağlamaktadır (Chakraborty ve Sun, 2014).

Çözünmüş parçacıklar ile adsorbent yüzey arasındaki çekim kuvvetlerinin türüne bağlı olarak üç değişik adsorpsiyon tipi tanımlanmaktadır. Bunlar;

- Fiziksel adsorpsiyon,
- Kimyasal adsorpsiyon
- İyonik adsorpsiyondur (Demir ve Yalçın, 2014).

2.3.6.1 Fiziksel Adsorpsiyon

Adsorbent ile adsorbat molekülleri arasındaki Van der Waals çekim kuvvetleri sonucu oluşan adsorpsiyon tipidir. Bu adsorpsiyon tipinde adsorpsiyon çok tabakalı gerçekleşip rejenerasyonu kolaydır. Fiziksel adsorpsiyonda genel olarak sıcaklık düşüktür. Fiziksel adsorpsiyon etkisini çözünenin derişimini değiştirerek etkilemek mümkündür. Fiziksel adsorpsiyonun dengesi tersinirdir ve işlem çok hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir (Tang vd., 2019).

2.3.6.2 Kimyasal Adsorpsiyon

Adsorbat molekülleri ile adsorbentin ara yüzeyi arasında meydana gelen kimyasal tepkime ile adsorbat, adsorbentin ara yüzeyine kimyasal bağlar ile tutunur ve bu olaya kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon) adı verilir. Kimyasal adsorpsiyonda kovalent ya da iyonik bağlar söz konusu olduğundan kimyasal olarak adsorplanmış moleküllerin adsorbent yüzeyi üzerinde serbest hareketinden söz edilememektedir. Adsorbent yüzeyinde adsorplanan moleküller tekli bir tabaka oluşturmaktadır (Huber vd., 2019).

2.3.6.3 İyonik Adsorpsiyon

Adsorbent yüzeydeki yüklü bölgelere, elektrostatik kuvvetler ile çözeltideki iyonik karakterde adsorplanan moleküllerin çekilmesi sonucu meydana gelir. Adsorpsiyon,

adsorbent ve adsorbatların iyonik güçleri ve moleküler büyüklüklerine göre oluşmaktadır. Pek çok farklı özelliklerine rağmen, çoğu durumda fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon arasında kesin bir ayrım yapılamaz, aynı anda veya art arda oluşabilirler (Huvd. 2013).

2.3.6.4 Fiziksel Adsorpsiyon ve Kimyasal Adsorpsiyon Arasındaki Farklar

Fizisorpsiyonda Van der Waals kuvvetleri adsorbent ile adsorbat arasındaki bağlantıyı sağlar. Adsorplanacak moleküller adsorbentin yüzeyinde birikir, tabaka oluşturur. Kemisorpsiyonda adsorbent ve adsorbat arasında kimyasal bağlanma olur (Şekil 2.4.). Genellikle adsorbent yüzeyinde bir molekül kalınlığında tabaka oluşur ve moleküller yüzey üzerinde hareket etmezler (Peköz ve Donadio, 2016; Güneş, 2020).

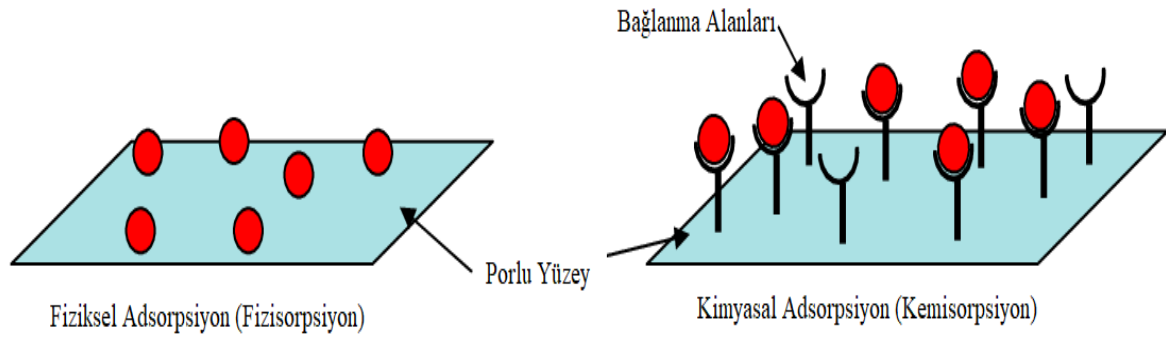
Fizisorpsiyon sırasında ortaya çıkan ısı 5 kcal/mol'e kadar çıkabilir. Bu nedenle reaksiyonda aktivasyon enerjisi bulunmamaktadır, elektrostatik kuvvetler rol oynamaktadır. Kemisorpsiyonda ise açığa çıkan aktivasyon enerjisi 50 kcal/mol'e kadar yükselebilir. Bu nedenle kemisorpsiyonda oluşan bağlar fizisorpsiyonda oluşan bağlardan oldukça kuvvetli ve sağlamdır.

Kemisorpsiyon sadece tek tabakaya sahip olabilir, fizisorpsiyon ise tek tabaka veya çoklu tabakaya sahip olabilir. Kimyasal adsorpsiyonda adsorbent yüzeyinin tamamı, tek molekülli tabakalar ile kaplandığında adsorbentin adsorplama kapasitesi bitmiş olur (Aksoy, 2012).

Fizisorpsiyon genellikle tersinir olaydır. Ortam şartlarının değiştirilmesi ile desorpsiyon meydana gelirken; kemisorpsiyon, kuvvetli bağ oluşumu söz konusu olduğu için tersinmez işlemdir. Kimyasal olarak adsorplanmış bir molekülü yüzeyden koparmak büyük enerji gerektirir ve bu enerjinin verilmesi adsorbent yapısının bozunması ile sonuçlanabilir (Aksoy, 2012; Pattersen ve Murray 1970).

Fizisorpsiyonun hızı artan sıcaklık ile hızlı bir şekilde düşerken, kemisorpsiyonda ise sıcaklık yükseldikçe adsorpsiyon hızı artmaktadır.

Fizisorpsiyon oldukça hızlıdır, kemisorpsiyon hızını ise aktifleşme enerjisi ile belirlemektedir. Düşük sıcaklıklarda, fizisorpsiyon herhangi bir adsorbent ile adsorbat arasında meydana gelebilir. Bu olay ikilinin türüne bağlı değildir. Kemisorpsiyon ise ikili sistemin türüne bağlıdır ve adsorbent ile adsorbat arasında bir kimyasal ilgi gerektirmektedir (Aksoy, 2012; Smith, 1981).



Şekil 2.4. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyonun Basit Şeması

2.3.6.5 Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyona etki eden faktörler sıcaklık, pH, adsorbent yüzey alanı, karıştırma hızı, çözünürlük, adsorbent yüzeyindeki fonksiyonel gruplar, adsorbat ve adsorbent kimyasal yapısı, adsorbat parçacık boyutu, temas süresi ve adsorbent miktarıdır (Sahmoune, 2019).

Sıcaklık Etkisi: Adsorpsiyon genellikle ısı veren (ekzotermik) bir tepkime biçiminde gerçekleşir. Adsorpsiyonun endotermik ya da ekzotermik olmasına bağlı olarak sıcaklığın etkisi değişmektedir. Endotermik adsorpsiyon proseslerinde artan sıcaklıkla adsorbent belirli bir molekülü adsorplama kapasitesi artarken, ekzotermik adsorpsiyonda ise adsorplama kapasitesi azalmaktadır (Dinu ve Dragan, 2008).

pH Etkisi: Hidronyum (H_3O^+) ve hidroksil (OH^-) iyonları kuvvetli bir şekilde adsorplandıkları için diğer iyonların adsorpsiyonunda çözelti pH'ı oldukça etkilidir. Anyonların adsorpsiyonunda çözelti pH değeri yüksek olursa hidroksil (OH^-) iyonları ile anyonlar rekabete girer ve adsorpsiyon hızı düşük olur. Organik asitler düşük pH değerlerinde daha fazla adsorbe olurken, organik bazlar ise yüksek pH'ta daha iyi adsorplanmaktadır (Huang vd., 2019).

Temas Süresi Etkisi: Adsorbent etrafını çevreleyen sıvı filmdeki maddeyi hızla adsorplamaktadır. Adsorbent ile çözeltinin ilk temas anında adsorpsiyon hızı yüksektir. Süre ilerledikçe adsorpsiyon hızında azalma görülmektedir.

Yüzey Alanı Etkisi: Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğundan adsorpsiyon büyüklüğü adsorbent yüzey alanı ile doğru orantılıdır. Adsorbent partikül boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonu artırır. Adsorbent miktarının artışı ile yüzey alanının artması adsorpsiyonu aynı şekilde arttırmaktadır (Aksoy, 2012).

Adsorbatın Tanecik Boyutu Etkisi: Bir adsorbat taneciğinin büyüklüğü, adsorpsiyon hızını etkilemektedir. Adsorbat tanecik boyutu azaldıkça gözeneklerdeki tutunma kolaylaşacağı için adsorpsiyon artmakta iken, tanecik boyutu büyüdükçe adsorpsiyon azalmaktadır (Kazak, 2020).

Çözünürlük Etkisi: Genellikle bir maddenin adsorpsiyon miktarıyla bu maddenin adsorpsiyonunun gerçekleştiği ortamdaki çözünürlüğü arasında ters bir ilişki bulunmaktadır. Çözünürlük ne kadar büyük olursa adsorplanmak istenen çözelti arasındaki bağ o kadar kuvvetli olur ve adsorpsiyon miktarı da o kadar düşük gerçekleşmektedir.

Polarite Etkisi: Polar bir çözünen, polar bir adsorbent tarafından polar olmayan bir çözücüye göre çok daha iyi adsorbe edilir.

Yabancı Çözünenlerin Etkisi: Genellikle bir bileşenin adsorpsiyonu ortama katılan diğer çözünen maddelerin etkisi oluşacak rekabet ile azalmaktadır. Ancak bunun tersinin olduğu durumlar da gözlenmiştir.

Karıştırma Hızı Etkisi: Karıştırma hızı arttıkça adsorbent ve adsorbat moleküllerinin çarpışma olasılığı artacağından dolayı adsorpsiyon hızını arttırmaktadır (Aksoy, 2012).

2.4. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon yöntemini etkili ve ekonomik bir hale getirmek için ucuz ve yenilenebilir adsorbentler araştırılmaktadır. Adsorpsiyon, çözeltilerde kalan madde konsantrasyonu ile adsorbent ara yüzeyinde adsorbat konsantrasyonu arasında denge oluşuncaya kadar devam etmektedir. Gaz konsantrasyonları genel olarak kısmi basınç veya mol yüzdesi olarak verilmektedir. Çözeltilerde ise konsantrasyon kütle birimleri olarak tanımlanmaktadır (mg/L, ng/mL vs.). Bu denge durum adsorpsiyon izotermi ile matematiksel olarak açıklanmaktadır (Ayawei vd., 2017).

2.4.1. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Langmuir izoterminde adsorpsiyon, adsorplanan madde başlangıç derişimi ile doğrusal olarak artmaktadır. Yüzey tek tabaka ile kaplanır ve adsorbent yüzeyine adsorplanan adsorbat miktarı sabit kaldığında adsorpsiyon maksimum doyma noktasına ulaşılmıştır. Adsorpsiyon hızı adsorbent yüzeyindeki adsorpsiyon alanları ve adsorbat konsantrasyonu ile doğru orantılıdır.

Langmuir izotermi, aynı enerji seviyelerine sahip sınırlı bağlanma alanlarına sahip adsorbentin yüzeyinde meydana gelen adsorpsiyonu karakterize etmektedir. Adsorplanan

türler arasında net etkileşim olmadan tek tabakalı yüzey kaplamasında meydana gelen homojen adsorpsiyon olarak kabul edilir. Düşük konsantrasyonlarda Henry yasasına uymaktadır (Chen vd., 2022).

Langmuir denklemi şu şekilde ifade edilebilir:

$$q_e = \frac{q_m \times K_L \times C_e}{1 + K_L \times C_e} \quad (2.1)$$

Bu denklemde, C_e (mg/L) denge durumu konsantrasyonudur, q_e (mg/g) adsorbentin birim kütlesi başına adsorbe edilen miktardır, adsorbentin maksimum tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesi q_m 'dir (mg/g) ve K_L (L/mg), Langmuir adsorpsiyonunun sabitidir (El-Enein vd., 2020).

2.4.2. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

Freundlich izotermi, adsorpsiyonu ifade eden ampirik denklemden oluşmaktadır. Freundlich izotermine göre adsorbent ara yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon alanları heterojendir. Bu izoterm, Langmuir izotermi temel alınıp bazı varsayımlar ve geliştirmeler yapılarak bu eşitlik türetilmiştir. Bu izoterm, Langmuir izotermine göre düşük konsantrasyonlarda Henry yasasını uygulamaz ve denge sonrası sabit bir adsorbat değerine ulaşamaz.

Freundlich izoterm modeli, heterojen bir yüzey üzerinde birden fazla katman oluşturan izoterm modelidir. Freundlich denklemi şu şekildedir:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2.2)$$

Denklemde denge durumundaki konsantrasyon C_e (mg/L), adsorbentin birim kütlesi başına adsorbe edilen miktarı q_e (mg/g), adsorbentin adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili sabit K_F , $1/n$ ve n adsorpsiyon yoğunluğu ile ilgili sabiti temsil eder (Girish, 2017).

2.4.3. Temkin Adsorpsiyon İzotermi

Temkin izotermine göre, tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısındaki azalma doğrusal bir sırada gerçekleşmektedir. Bu, bağlanma enerjisinin homojen olduğunu gösterir. Temkin izoterm denklemi aşağıda verilmiştir.

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln K_T C_e \quad (2.3)$$

Denklemde C_e (mg/L) denge durumundaki konsantrasyon, q_e (mg/g) adsorbentin birim kütlesi başına adsorbe edilen miktarı, b Temkin izoterm sabiti ve K_T (L/g) ise denge bağlama sabitidir (Khan vd., 2018).

2.5. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon mekanizması ve buna bağlı olarak tasarlanacak süreçler için deneysel verilerin yorumlanması oldukça önemlidir. Bu sebeple adsorpsiyon kinetiğinin belirlenmesi gereklidir. Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılmasıyla adsorbat adsorbent yüzeyi arası temas süresi belirlenir (Yuşan, 2016).

Adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyonun hızına etki eden adsorpsiyon basamakları için önemlidir. Bir çözeltideki maddenin adsorpsiyon sırasında taşınım mekanizması dört basamaklıdır. Birinci basamak çözelti fazındaki taşınımdır (yığın taşınımı). Adsorbent, adsorbat çözeltisine ilave edildikten hemen sonra gerçekleşir. Adsorbat, adsorbenti kapsayan bir film tabakası sınırına doğru taşınır. Çok hızlı gerçekleşebilmektir. İkinci basamak film difüzyon aşamasıdır. Bu basamakta adsorbat molekülleri bulundukları yığın fazdan adsorbentin dış yüzeyine yani film tabakasına taşınır. Yavaş gerçekleşmektedir. Üçüncü basamak ise adsorbat moleküllerinin adsorbentin dış yüzeyinden adsorbentteki gözeneklere ve gözenek duvarlarına taşınmasını içerir ve parçacık içi difüzyon olarak bilinir ve yavaş gerçekleşmektedir. Son basamak ise adsorpsiyon basamağıdır ve çok hızlı gerçekleşmektedir.

Eğer adsorbat moleküllerinin bulunduğu faz hareketsizse, ilk basamak en yavaş gerçekleşip, adsorpsiyon hızını belirleyebilir. Adsorbat fazı hareket ettirilse, ara yüzey tabakası kalınlığında azalma meydana geleceği için adsorpsiyon hızlanır. Son basamağın çok hızlı gerçekleştiği ve birinci basamakta karıştırma olduğunda adsorpsiyon hızına etki etmezler. İkinci ve üçüncü basamak adsorpsiyon hızının belirleyicisidir. İkinci basamak adsorpsiyon ilk dakikalarında, üçüncü basamak ise adsorpsiyonun diğer süresince olduğu için, adsorpsiyon hızında en etkin olan basamağın üçüncü basamak olduğunu söylenebilir (Hasanzadeh vd., 2020).

Adsorpsiyon verilerini kinetik modelleyerek adsorbent ve adsorbat arasındaki etkileşimi, adsorpsiyon hızını ve süreç modelini incelememizi sağlar. Sözde birinci derece ve sözde ikinci derece olmak üzere iki farklı kinetik model kullanılmaktadır (Özmal ve Duman, 2021).

2.5.1. Sözde Birinci Derece (PFO) Denklem

Sözde birinci derece denklem şu şekilde ifade edilebilir:

$$q_t = q_{e1} \times [1 - \exp(-k_1 t * t)] \quad (2.4)$$

q_{e1} (mg/g) denge anındaki adsorpsiyon kapasitesini, q_t (mg/g) ise herhangi bir t anındaki adsorpsiyon kapasitesini ve k_1 (min^{-1}) sözde birinci derece hız sabitini belirtmektedir. (Lima vd., 2021).

2.5.2. Sözde İkinci Derece Denklem

Sözde ikinci dereceden denklem şu şekilde ifade edilebilir:

$$q_t = \frac{q_{e2}^2 \times k_2 \times t}{[k_2 \times q_{e2} \times t] + 1} \quad (2.5)$$

k_2 (g/mg.min), sözde ikinci derece hız sabitidir. q_{e2} (mg/g) denge anındaki adsorpsiyon kapasitesini ve q_t (mg/g) ise herhangi bir t anındaki kapasiteyi belirtmektedir (Bujdak, 2020).

2.6. Adsorbent Çeşitleri

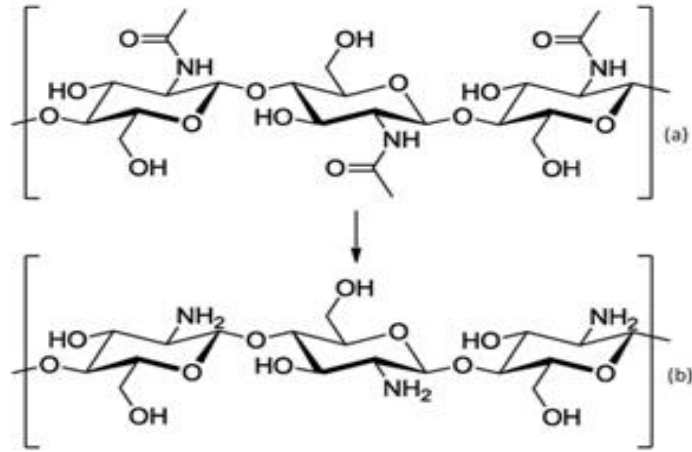
Uygun ve iyi bir adsorbentin sahip olması gereken en önemli özellik, yüksek yüzey alanı sağlayan gözenekli bir yapıya sahip olmasıdır. Ayrıca, adsorpsiyon dengesinin kurulması için geçen süre, kirleticileri daha kısa sürede uzaklaştırmak için kullanılabilmesi için mümkün olduğunca az olmalıdır. Bu nedenle kirleticilerin uzaklaştırılması için yüksek yüzey alanı ve gözenekliliğe sahip ve hızlı adsorpsiyon kinetiği gösteren adsorbentlere bakılır (Akgül ve Bekaroğlu, 2022).

2.6.1. Kitin

Kitin, adsorpsiyon yönteminde adsorbent olarak en umut verici doğal biyopolimerlerden biridir. Böceklerin, kabukluların ve mikroorganizmaların sırasıyla kütikülünün, dış iskeletinin ve hücre duvarının ana bileşenlerinde biridir. Kitinin deasetillenmesi ayrıca adsorpsiyon için kitinden çok daha umut verici olan kitosan ve türevlerinin oluşmasıyla da sonuçlanmaktadır. Doğadaki bolluk miktarına göre de selülozdan sonra ikinci olarak yer almaktadır (Anastopoulos, 2017).

2.6.2. Kitosan

Kitosan, deasetilasyon işlemi sonucu kitinden elde edilebilmektedir (Şekil 2.5.). Kitosan doğal olarak doğada daha az miktarda bulunmaktadır ancak kitinden kolaylıkla elde edilebilmektedir. Karides ve yengeç kabuğu, karides, böcekler ve mantarların hücre duvarındaki kabuklulardan elde edilebilir.



Şekil 2.5. Kitinin (a) Deasetillenmesi Sonucu Kitosan (b) Eldesi (Rinaudo, 2006)

Deniz ürünlerinin tüketilmesi nedeniyle dünyada yaklaşık 60-80 bin ton miktarlarında kabuklu atık üretilmektedir. Bu atıkların ayrıştırılması oldukça yavaş bir süreçtir. Dolayısıyla bu atıklardan kitosan elde etmek çevre dostu bir çözümdür. Kitosan biyobozunurdur, toksik değildir, düşük maliyetlidir, biyoyumludur, hidrofiliktir ve adsorpsiyon özelliğine sahiptir (Begum vd., 2021).

Kitosan bir polimer olduğundan, özellikleri polimerik yapısının moleküler ağırlığına bağlıdır. Kitin, son ürün kitosan için her zaman kısmen deasetillenme işlemi uygulanır. Çeşitli derecelerde deasetilasyon uygulanan kitosan, özellikleri için karar verilebilme faktörü haline gelerek sentezlenebilmektedir. Kitin deasetilasyonunun derecesi ve molekül ağırlığı, kitosana dönüştürülmesi esnasında ortam şartları veya bazı işlem sonrası değişiklikler uygulanarak manipüle edilebilmektedir (Habiba vd., 2017).

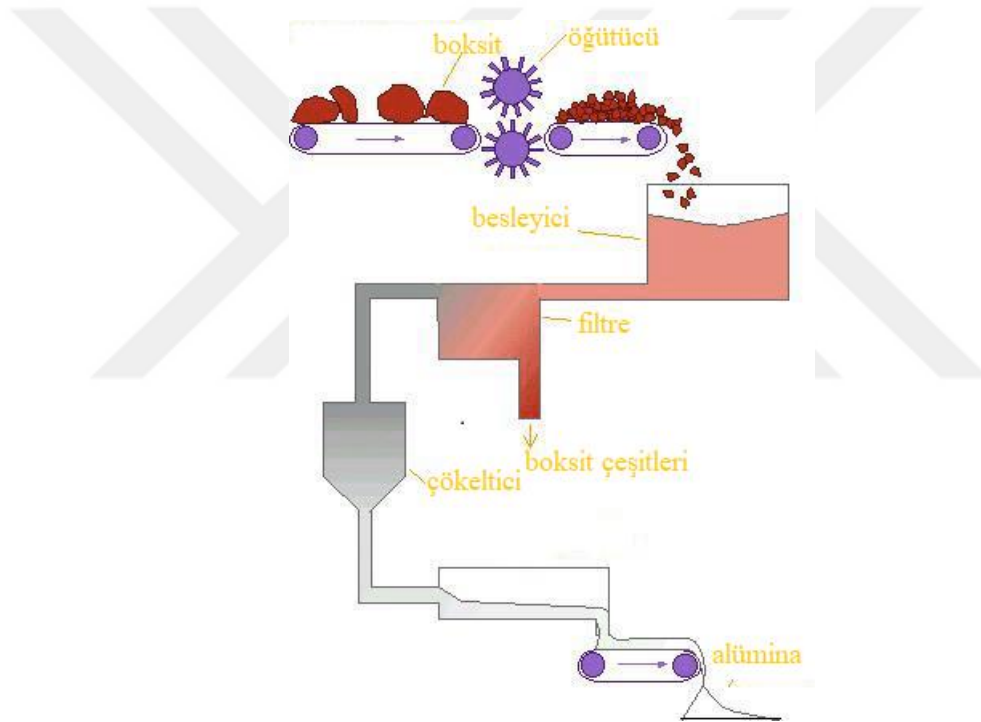
Yüksek adsorpsiyon yeteneği ve verimi, elde edilme sürecinin çevre dostu olması, enerji ve maliyet açısından ekonomiklik, ikincil atıklar üretilmeden basit ve az maliyetli rejenerasyon ve geri dönüşüme sahip olmak adsorbentin gerektirdiği özelliklerdir (80). Kitosanın sahip olduğu bu özellikleri, onu bir adsorbent olarak kullanmaya oldukça elverişli hale getirir. Ayrıca biyopolimer olması sebebiyle biyogüvenlidir.

Biyolojik olarak parçalanabilir olması çevre dostu yapar ve kullanılması çevreye herhangi bir toksik etki etmez ve böylece ekstra kirlilik riskini azaltır. Hidroksil grupları ve amino grupları, yağ, ağır metal iyonları, boyalar vb. su kirleticisi maddeleri adsorplama kabiliyetine sahiptir. Kitosan, uygun ve benzersiz özelliklerinden dolayı çok yönlüdür. Atık su arıtma, ilaç endüstrisi, gıda endüstrisi, tekstil endüstrisi ve kağıt endüstrisi gibi alanlarda uygulanmıştır (Wang ve Zhuang, 2017).

2.6.3. Alümina ve Boksit

Alümina, farklı boyutlarda granüller halinde olan sentetik gözenekli kristal jeldir. Yaklaşık 200-300 m²/g arasında değişen yüzey alanına sahiptir. Gaz akışlarından suyun uzaklaştırılmasını, suyun renksizleştirilmesini ve petrol yağlarının, petrol mumlarının saflaştırılmasını gerektiren petrokimya endüstrisinde kullanılmaktadır.

Boksit ise değişik oranlarda demir oksit ve kaolinitle karışık, doğal olarak oluşan gözenekli kristal alüminadır. Alümina yerine yaygın olarak kullanılmaktadır. Anaerobik ve aerobik bakteriyi ortadan kaldırdığı deneylerle elde edilmiştir. Yüzey alanı, yaklaşık 25-250 m²/g arasında değişmektedir (Erdemoğlu vd., 2018). Şekil 2.6.'da boksit mineralinde alümina eldesi gösterilmiştir.



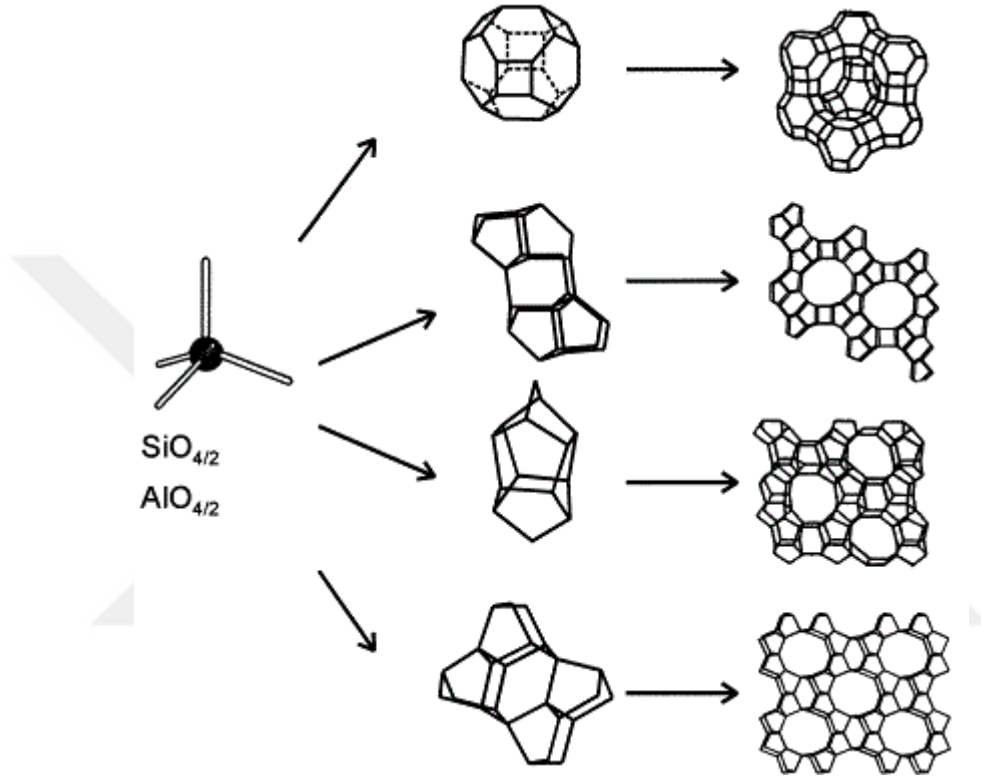
Şekil 2.6. Boksit Mineralinden Alümina Eldesi (Wahyudi vd., 2015)

2.6.4. Zeolit

Zeolitler doğal olarak oluşan ve ayrıca sentetik olarak hazırlanan mikro gözenekli, kristalli alüminosilikat maddelerdir. Yaygın formülü, alüminyum(Al) ve silikon(Si) atomlarının paylaşılan oksijen(O) atomu ile dörtyüzlü olarak koordine edildiği sodyum alümina orto silikattır ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$). Farklı kristal yapıları Şekil 2.7.'de gösterilmiştir. Doğada bol miktarda bulunmaktadırlar. Bu sayede düşük maliyetlidirler.

Moleküler elek özelliklerine ve kation değiştirme yeteneğine sahiptirler, dolayısıyla adsorbent olarak su arıtım uygulamalarında kullanılmaktadır.

Doęal zeolitler arasında klinoptilolit geniř çapta uygulama alanına sahiptir. Klinoptilolit su ve atık sudan ağır metallerin, boyaların ve fenollerin uzaklařtırılmasında kullanılmıřtır. Doęal zeolitler genel olarak dūřuk yūzey alanına sahiptirler; ancak, sentetik zeolitlerin yūzey alanı 700 m²/g kadar olabilmektedir (Gūmūř ve Gūmūř, 2018).



şekil 2.7. Zeolitin Farklı Kristal Yapıları (Daramola vd., 2012)

2.6.5. Turba

Turba, geniř yūzey alanına sahip, doęal olarak bulunan gōzenekli bir malzemedir. Bu doęal malzeme doęada bol miktarlarda bulunmaktadır. Nispeten ucuzdur ve bazı kirleticiler için yūysek adsorpsiyon kapasitesine sahiptirler. Turbanın ana bileřenleri selūloz, hūmik asit ve lignindir. Su ve atık suyun arıtılması için etkili adsorbent yapan polar fonksiyonel gruplara sahiptirler (Karaca, 2021).

2.6.6. Kil

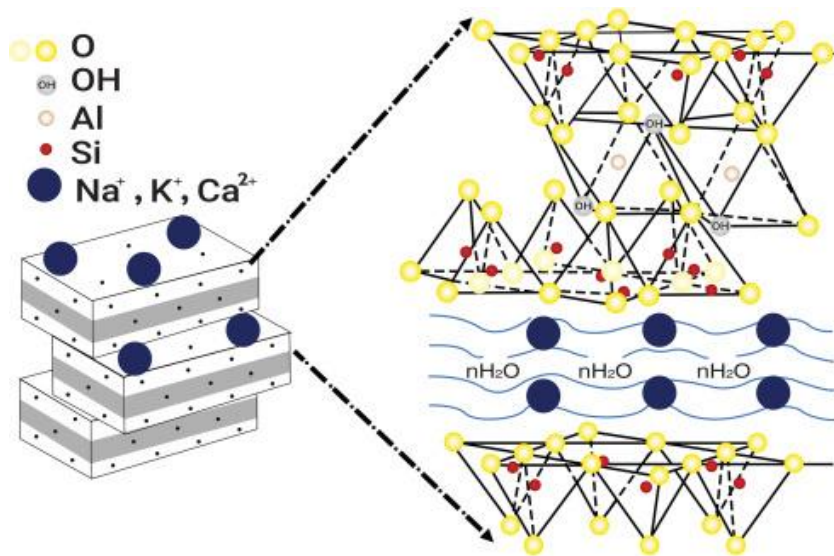
Killer bařlıca bentonit, kaolinit ve montmorillonittir. Kil, dūřuk geçirgenlięe, geniř yūzey alanına, yūysek mekanik ve kimyasal kararlılıęa ve yūysek emme kapasitesine sahiptir. Kil yūzeyinde çok sayıda anyon (PO_4^{-3} , NO_3^{-} , SO_4^{-2} ve Cl^{-}) ve kation (NH_4^{+} ,

Ca^{+2} , Na^+ , H^+ , Mg^{+2} ve K^+) bulunur ve çözeltisinde bulunan iyonlarla kolayca yer değiştirebilmektedir. Killer doğal ve modifiye formlarında adsorbent olarak kullanılmıştır (Bayar, 2018).

2.6.7. Bentonit

Bentonit adsorpsiyon için yüksek yüzey alanı, yüksek gözeneklilik, yüksek kation değişim kapasitesi ve düşük maliyet gibi avantajlara sahipken, anyonların adsorpsiyonu için modifikasyon gerektirmesi dezavantajına sahiptir. Bentonitin yapısını değiştirmek, yüzey alanını ve adsorpsiyon alanını arttırmaya yardımcı olur ve böylece adsorpsiyon kapasitesini artırır. Bentonitin yapısının değiştirilmesi, farklı proseslere uygulanabilirliğinin artırılması için gereklidir. Bentonit kilinin bileşimi, kullanıldığı işlem tipine, adsorpsiyon kapasitesine, nereden elde edildiğine ve orijinal tabaka yüküne bağlı olarak değişir (Zou vd., 2019).

Bentonit, boşluklarının ara katmanına polimer ilave edilerek modifiye edilebilir. Bentonitin polimer ile modifikasyonu, kilin yapısını ve doğasını fiilen değiştirmeden kimyasal ve fiziksel özellikleri iyileştirir. Ancak bentonit molekülleri ile polimer arasındaki bağın çok güçlü olmaması gibi bir dezavantajı vardır. Bentonit, uygun yüksek sıcaklık koşulları altında hidroklorik asit (HCl) ve sülfürik asit (H_2SO_4) gibi güçlü asitlerle işleminden geçirilerek de değiştirilebilir. Asit aktivasyonu ile modifikasyon, yüzey alanını değiştirmeye yardımcı olur, adsorpsiyon bölgelerini artırır, termal kararlılığı ve adsorpsiyon kapasitesini artırır (Fernandez vd., 2020).



Şekil 2.8. Bentonitin Molekül Yapısı

2.6.8. Silika Jel

Farklı boyutlarda gözenekli ve kristal olmayan granüllerin oluşumuyla sonuçlanan kolloidal silisik asidin pıhtılaşmasıyla hazırlanmaktadır. Alümina ile karşılaştırıldığında 250-900 m²/g arasında değişen daha yüksek bir yüzey alanına sahiptir. Silika jel iyi bir adsorbent olarak kabul edilir ve birçok endüstride gazların ve sıvıların kurutulması, hidrokarbonların saflaştırılması vb. uygulamalar için kullanılır (Örs, 2019).

2.6.9. Aktif Karbon

Aktif karbon bilinen en eski adsorbenttir ve genellikle kömür, Hindistan cevizi kabukları, linyit ve odun gibi kaynak malzemelerden hazırlanır. Aktif karbon genellikle 500-2000 m²/g arasında değişen geniş bir yüzey alanına sahip çok gözenekli bir yapıya sahiptir. Aktif karbon üzerindeki adsorpsiyonun, Van der Waals kuvvetleri aracılığıyla gerçekleştiği için genellikle seçici olmadığı bulunmuştur.

Su arıtma için aktif karbon iki ana formda mevcuttur: toz aktif karbon (PAC) ve granül aktif karbon (GAC). Kirleticilerin sudan uzaklaştırılmasıyla ilgili çalışmaların çoğu, granüler formun sürekli temasa daha uygun olması ve karbonu yığın sıvıdan ayırmaya gerek olmaması nedeniyle GAC üzerinde olmuştur. Öte yandan, kullanımdan sonra adsorbentin sıvıdan ayrılması gerekliliği nedeniyle PAC kullanımı bazı problemler sunmaktadır. Ancak, bu sorunlara rağmen, düşük maliyeti ve daha az temas süresi gereksinimi nedeniyle PAC atıksu arıtımı için de kullanılmaktadır (Ma vd., 2020).



Şekil 2.9. Granül Aktif Karbon

Aktif karbon, metal iyonları, fenoller, boyalar, pestisitler, klorlu hidrokarbonlar, hümitik maddeler, deterjanlar, tat ve kokuya neden olan organik bileşikler ve diğer birçok kimyasal ve organizma gibi farklı kirletici türlerini adsorplama kabiliyeti nedeniyle atık su arıtımında kullanılır. Aktif karbonlar düşük maliyetli malzemeler değildir; bu nedenle, çok

çeşitli malzemeleri adsorplama için iyi verimliliklerine ve uygulanabilirliklerine rağmen, ekonomik kaygılar nedeniyle kullanımları bazen kısıtlanabilir (Seydioğlu, 2016).

2.6.10. Tarımsal Atıklar

Meyve ve sebze kabukları atık maddelerdir ve genellikle hiçbir yerde uygulama alanı bulamazlar. Bazı işlemlerden sonra düşük maliyetli adsorbent olarak kullanılabilirler. Tarımsal atıklar esas olarak lignin ve selülozdan oluşur ve spesifik yapıları ve kimyasal özellikleri nedeniyle ilgi çekici alternatif adsorbentler olarak işlev görmektedir. Polimer zincirlerinde alkol, fenol, aldehit, karboksil ve keton gibi spesifik fonksiyonel gruplar bulunur ve bu da çeşitli kirleticilerin sudan uzaklaştırılmasına yardımcı olur.

Portakal kabuğu, greyfurt kabuğu, limon kabuğu, muz kabuğu, pirinç kabuğu, buğday kepeği, bakliyat tohum kabuğu, hindistancevizi kabukları vb. çok sayıda tarımsal atık, adsorbent olarak kullanılmıştır (Alalwan vd., 2020).

2.6.11. Endüstriyel Atıklar

Endüstriyel atıklar, endüstrilerin yan ürünleridir ve ağır metallerin, boyaların ve organik bileşiklerin su ve atık sudan uzaklaştırılması için düşük maliyetli adsorbentler olarak kullanılabilirler. Büyük miktarlarda bulunurlar ve ucuzdurlar. Palm yağı külü, kırmızı çamur, çay fabrikası atıkları, kahve atıkları, zeytinyağı dahil olmak üzere endüstriyel atıklar endüstri atığı, uçucu kül ve küspe külü su ve atık sudan toksik kimyasalların yok edilmesi için araştırılmıştır (De Gisi vd., 2016).

2.6.12. Biyokütle

Biyosorpsiyon ve biyobirikim, ağır metaller, boyalar ve organik bileşikler gibi toksik elementlerin sudan uzaklaştırılmasında büyük potansiyele sahip olduğu düşünülmektedir Algler, mantarlar, mayalar ve bakteriler vb. çeşitli toksik elementler için önemli adsorpsiyon kapasitelerine sahiptir (Udaiyappan vd., 2017).

Algler, yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip oldukları ve denizlerde ve okyanuslarda büyük miktarlarda kolaylıkla bulunabildikleri için en umut verici biyosorbent türlerinden biri olarak kabul edilmektedir. Biyosorpsiyon, alg hücre duvarının bileşimine bağlıdır. Algal hücre duvarı birkaç polisakkaritten oluşur: mannan, ksilan, alginik asit, kitin, vb. Bu bileşenler, mevcut proteinlerle birlikte amino, amin, hidroksil, imidiazol, fosfat ve sülfat grupları gibi asit bağlama bölgeleri sağlayabilir. Alglerin ağır metalleri,

boyaları ve organik bileşikleri uzaklaştırmadaki adsorpsiyon uygulamaları çalışılmıştır (Liu vd., 2020).

Mantarlar ve mayalar endüstriyel atık biyokütlelerinden biridir ve toksik kimyasallar için mükemmel bir adsorbentlerdir. Bu ölü ve canlı hücreler tarafından toksik elementlerin hücre içi ve hücre dışı alımı hücre duvarına bağlıdır. Mantarların ve mayaların hücre duvarı, polisakkaritler, kitinler, glukanlar ve proteinlerden oluşur. Fonksiyonel gruplar fosfat, karboksilat, sülfat, hidroksil ve amino gruplarını içerir. Etkileşimler iyon değişimi, kompleksleşme ve fiziksel adsorpsiyon yoluyla gerçekleşir (Yu vd., 2020).

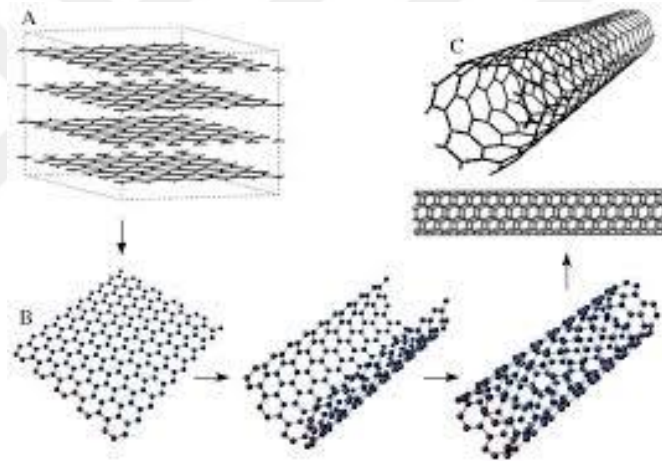
Bakteriler ayrıca toksik kimyasalların uzaklaştırılması için biyosorbent olarak kullanılır. Küçük boyutları, her yerde bulunmaları ve değişen çevresel koşullar altında büyüme yetenekleri onları iyi adsorbent yapar. Bakteriler polisakkarit katmanlarına sahiptir ve metallerin biyosorpsiyonu için kolayca amino, karboksil, fosfat ve sülfat grubu sağlar. Bakteriye biyokütle genellikle endüstriyel işlemlerin bir yan ürünü olarak üretilir veya özel olarak büyük ölçekte çoğaltılabilir. *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Streptomyces*, *Escherichia*, *Micrococcus*, vb. gibi boya, metal veya organik madde alımında başarıyla kullanılmış çok sayıda bakteri türü vardır (Chen vd., 2020).

2.6.13. Nanoadsorbentler

Su ve atık suların boyalardan, ağır metallerden ve organik bileşiklerden arındırılması için uygulanan umut verici tekniklerden biri olarak adsorpsiyon gözlemlenmiştir ve farklı tipte adsorbentler kullanılmıştır. Son zamanlarda, nanoadsorbentler (nanopartiküller) kullanılarak su ve atık sudan farklı kirleticilerin uzaklaştırılması konusunda çok sayıda araştırma yapılmıştır. Geleneksel malzemelerle karşılaştırıldığında, nanoyapılı adsorbentler, olağanüstü yüksek yüzey alanı nedeniyle, su arıtımında çok daha yüksek verimlilik ve daha hızlı adsorpsiyon oranları gösterir. Endüstriyel atıkların, yeraltı suyunun, yüzey suyunun ve içme suyunun detoksifikasyonunda potansiyel uygulamalar için benzersiz işlevselliklere sahip çeşitli verimli, düşük maliyetli ve çevre dostu nanomalzemeler önerilmiştir. Atık su arıtma için ideal adsorbent, çevreye zararsız olmalı, özellikle suda düşük konsantrasyonda oluşan kirleticilere karşı yüksek seçicilik ve yüksek adsorpsiyon kapasitesi göstermeli, adsorplanan kirleticileri yüzeyinden kolayca çıkarılabilmeli ve geri dönüştürülebilir olmalıdır (Ali vd., 2020).

2.6.14. Karbon Nanotüpler

Karbon nanotüpler (CNT), karbon ailesine ait malzemelerdir. CNT'ler, tek duvarlı nanotüpler (SWCNT) ve çok duvarlı nanotüpler (MWCNT) olarak sınıflandırılır. Karbon nanotüpler (CNT'), doğal su kaynaklarında bulunan metal iyonlarının ve organik ve inorganik safsızlıkların uzaklaştırılması için adsorbent olarak kullanılmaktadır. CNT'ler atık sudan metal iyonlarını etkin bir şekilde adsorplamaktadır. Ağır metallerin MWKNT'ler üzerindeki adsorpsiyon kapasitesi SWKNT'lerden daha yüksektir. Adsorpsiyon çalışmalarının çoğunda, Langmuir izoterm modeli, adsorbent yüzeyi üzerinde tek tabakalı adsorpsiyon öneren denge verilerine en iyi şekilde uyar ve sözde ikinci dereceden kinetik modele uyar. Genel olarak adsorpsiyon, çözeltinin pH'si (kasyonlar için) arttıkça artar ve çözeltinin iyonik gücü arttıkça azalır (Aslam vd., 2021).



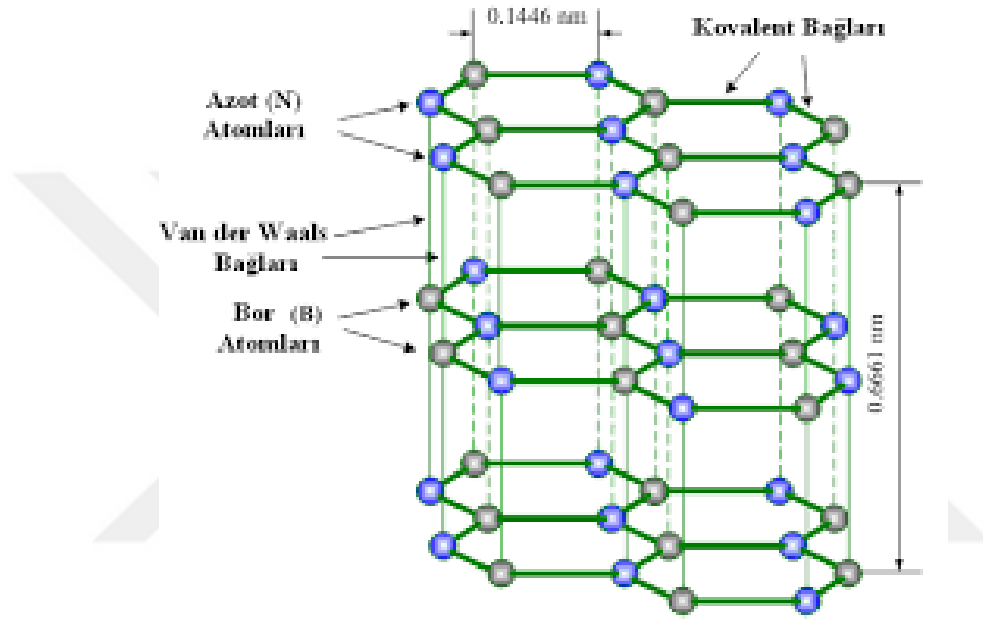
Şekil 2.10. Grafit(A), Grafen(B) ve Karbon Nanotüp Gösterimi (Küçükyıldırım ve Eker, 2012)

2.6.15. Bor Nitrür

Grafen benzeri bir yapıya sahip olan bor nitrür (BN), yüksek yüzey alanları, yüksek sıcaklıkta yüksek oksidasyon direnci ve yüksek kimyasal kararlılık gibi birçok olağanüstü özelliğe sahiptir. Çevreye zarar vermeyen bir malzemedir ve gözenekli BN nanomalzemeleri sudan gelen çok çeşitli kirleticileri (boyalar, organik çözücüler, ağır metal iyonları, yağlar vb.) arıtabilir.

BN ve grafen arasındaki yapısal benzerliğe rağmen, sudan kirleticilerin uzaklaştırılması konusunda BN malzemelerine daha az dikkat edilmektedir. Farklı türde BN bazlı malzemeler, organik ve inorganik kirleticiler için verimli emme kapasitesi

sergilemiştir. BN'nin mükemmel emme kapasitesi, yüksek spesifik yüzey alanı, yapısal kusurlar ve gözenek hacmi nedeniyle olmuştur. BN, metal iyonlarını ve organik kirleticileri atık sudan çok verimli bir şekilde uzaklaştırır. Aktifleştirilmiş BN ile farklı metal iyonlarının uzaklaştırılmasının etkinliğinin, BN'nin kendisinden ve aktif karbondan çok daha yüksek olduğu bildirilmektedir. Ağır metal iyonlarının BN ile uzaklaştırılması sırasında ikisi arasında elektrostatik etkileşim olduğu bildirilmektedir. Organik kirleticiler de BN tarafından etkili bir şekilde uzaklaştırılmıştır (Yu vd., 2018).



Şekil 2.11. Bor Nitrür Molekül Yapısı (Muhammed, 2016)

2.6.16. Metal Nanomalzemeler

Gümüş ve altın gibi asil metal nanopartiküller, içme suyunun arıtılmasında kullanılmaktadır. Gümüş nanopartiküller, içme suyundan bir dizi toksik kirleticinin uzaklaştırılmasında kullanılmıştır. Altın nanoparçacıklar ise sudan cıvanın uzaklaştırılmasında kullanılmıştır. Nano ölçekli sıfır değerlikli demir hem yüzeyde hem de yeraltı atık suyunda bulunan toksik ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması için kullanılmıştır. Çevreye zarar vermeyen bir malzeme olan nano ölçekli sıfır değerlikli demir, sulu çözeltilerdeki çeşitli metal iyonlarını (Pb(II), Ba(II), Zn(II), As(III), Cr(VI), As(V), Cu(II), Cd(II) ve Co(II)), kontrol edilebilir partikül boyutu, yüksek reaktivitesi ve bol reaktif yüzey bölgeleri ile başarıyla gidermiştir. (Lu vd., 2016; Salem ve Fouda, 2021).

Fe_3O_4 , TiO_2 , ZnO gibi çok sayıda metal oksit nanomateryalleri ve bunların kompozitleri, toksik metal iyonlarının ve organik kirleticilerin, su ve atık sudan

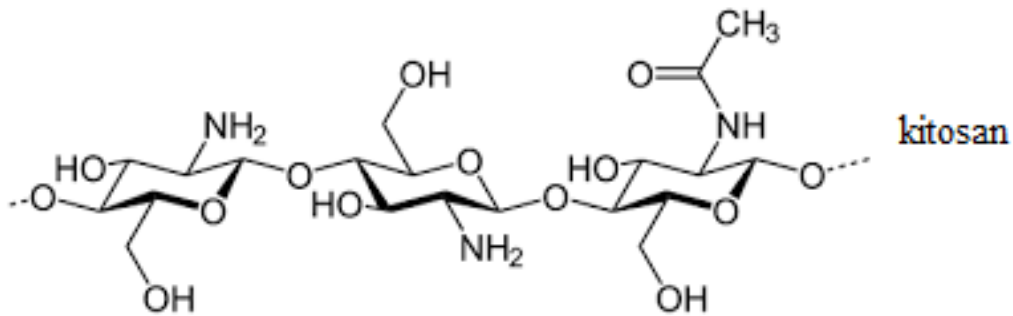
uzaklaştırılmasında kullanılmıştır. Manyetik nanomalzemeler, manyetik ayırma özelliğine sahip oldukları ve yeniden kullanılabilirlikleri için adsorbent olarak da kullanılmıştır. Nano oksitlerin bazıları, boyaların ve organik bileşiklerin bozunması için iyi bir foto katalizör görevi görmektedir (Amil Usmani vd., 2017).

2.6.17. Nanokompozitler

Atık su arıtımında nanopartiküllerin kullanılabilirliğini arttırmak için, nanokompozit adsorbentler elde etmek için diğer matrislere özellikle polimerlere geçirilirler. Polimer nanokompozitler çok daha iyi adsorbentlerdir. Suyun iyileştirilmesi için çok sayıda nanomalzeme kullanılmıştır. Nanokompozitlerin su arıtma dahil olmak üzere çeşitli sektörlerde uygulamaları vardır (Khodakarami ve Bagheri, 2021).

Adsorpsiyon işleminde, biyosorbentler, doğal adsorbentler, sentetik adsorbentler, kompozitler veya tarımsal yan ürünler dahil olmak üzere farklı malzemeler üzerinde gerçekleştirilmiştir. Biyopolimer-kil nanokompozitler, yüksek elastikiyet, boyutsal kararlılık, geniş yüzey alanı, gözenekli yüzey, sertlik, mukavemet, elektrik iletkenliği, ısıya dayanıklılık, boyanabilirlik ve her iki içerikle çözünürlük değişimi gibi gelişmiş özellikleri nedeniyle çok ilgi görmüştür. Buna göre, son yıllarda çeşitli biyopolimer bazlı kompozit adsorbentler ağır metaller için adsorpsiyon özellikleri açısından incelenmiştir (Hnamte ve Pulikkal, 2022).

Kitosan hem biyobozunurluk hem de biyouyumluluk özelliği ve antibakteriyel, antifungal ve antioksidan etkisinden dolayı çevre dostu bir biyopolimer olarak kabul edilmektedir. Ayrıca yenilenebilirliği, düşük maliyeti, ileri fizikokimyasal özelliği ve doğada bol miktarda bulunması nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Yapısında amino, hidroksil ve asetamido gruplarının bulunması, atık su arıtımı gibi pek çok alanda kullanılabilmesini ilginç kılmaktadır. Yüksek hidrofilikliği ve zincirlerinde hem hidroksil hem de amino gruplarının bulunması nedeniyle diğer killerle uyumluluk sağlar ve ağır metal giderimi için iyi adsorpsiyon kapasitesi gösterir (Desbrières ve Guiba, 2018).



Şekil 2.12. Kitosan Molekül Yapısı (Cui vd., 2014)

Literatürde farklı kirleticilerin kitosan ve kompozitleri ile adsorpsiyonu ile ilgili birçok çalışma bulunmaktadır. Öte yandan, adsorbent malzeme olarak kullanılan saf kitosan, zayıf mekanik özelliklere sahip olması, maliyetli olması, suda çözündüğünde şişmesi ve yüzebilmesi, asidik ortamda düşük stabilitesi ve düşük özgül ağırlığı gibi birçok sınırlamaya sahiptir. Bu sınırlamaların üstesinden gelmek için hem kitosan hem de düşük maliyetli bentonit malzeme bileşimi önerilmiştir (Giannakas ve Pissanou, 2018).

2.7. Kitosan/Bentonit Nanokompozitler Kullanılarak İyon Adsorpsiyonu

Bentonit üzerinde immobilize edilmiş kitosan kullanarak sulu çözeltiden Cu(II), Ni(II) ve Pb(II)'nin karşılaştırmalı adsorpsiyonunu araştırılmıştır. Adsorpsiyon verileri, Cu(II) ve Pb(II)'nin Freundlich izotermine en iyi şekilde uyduğunu, Ni(II) ise Langmuir izotermine en iyi şekilde uyduğunu göstermiştir. İkili sistemlerde, adsorpsiyon kapasitelerinde ve izotermal sabitlerde bir azalma gözlemlendi. Kinetik deneyler, sözde ikinci dereceden modelin daha iyi uyduğunu gösterdi. Termodinamik çalışmalar, bentonit üzerinde immobilize edilmiş kitosan adsorpsiyonunun ekzotermik olduğunu ve entropide bir azalmaya neden olduğunu göstermiştir. Pb(II)'nin adsorpsiyonu kendiliğindendir, oysa Ni(II) 25-55°C'de kendiliğinden değildir. Cu(II) adsorpsiyonu sadece 25°C'de kendiliğinden gerçekleşmiştir (Futalan vd., 2011a).

Çapraz bağlı olmayan kitosan kaplı bentonit boncukları ve çapraz bağlı kitosan kaplı bentonit boncukları kullanarak Cu(II)'nin sulu çözeltilerden çıkarılmasını araştırmak için kesikli deneyler gerçekleştirilmiştir. Cu(II) iyonlarının yüzde uzaklaştırma ve adsorpsiyon kapasitesi, başlangıç konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak incelenmiş ve çapraz bağlı olmayan kitosan kaplı bentonit boncukları denge verileri Langmuir modeliyle iyi bir uyum içindeyken, çapraz bağlı kitosan kaplı bentonit boncukları Freundlich modeliyle daha iyi bir uyum göstermiştir. İzoterm çalışmasına dayanarak, çapraz bağlı olmayan kitosan kaplı bentonit boncukların homojen bir adsorbent olduğu, çapraz bağlı kitosan kaplı bentonit boncukların ise heterojen bir adsorbent olduğu belirlenmiştir. Çapraz bağlı olmayan kitosan kaplı bentonit boncukları ve çapraz bağlı kitosan kaplı bentonit boncukların pH 4'te adsorpsiyon kapasitelerini sırasıyla 12.21 ve 9.43 mg/g bulunmuştur. Kinetik veriler, sözde ikinci dereceden denklemle iyi bir şekilde uyumludur, bu da kimyasal absorpsiyonun hız belirleyici adım olduğunu göstermektedir. Araştırmalar,

Çapraz bağlı kitosan kaplı bentonit boncukların kirlenmiş yeraltı suyunun iyileştirilmesi için filtrelerin yapımında veya Cu(II)'nin uzaklaştırılması için atık su arıtımında kullanılabileceğini göstermiştir (Dalida vd., 2011).

Kesikli deneyler yoluyla bentonit üzerinde immobilize edilmiş çapraz bağlı olmayan ve çapraz bağlı kitosan (CIB) kullanarak sulu zeltiden Cu(II) adsorpsiyonunu araştırılmıştır. Adsorbentin kimyasal ve mekanik özelliklerini geliştirmek için epiklorohidrin (ECH), glutaraldehit (GLA) ve etilen glikol diglisidil eter (EDGE) gibi çapraz bağlama maddeleri kullanıldı. Cu(II) atomlarının çıkarılması için adsorpsiyon yetenekleri; CIB EGDE> CIB-ECH> CIB> CIB-GLA. Daha yüksek başlangıç konsantrasyonu ve pH'nin 1'den 4'e artması adsorpsiyon kapasitesini desteklemiştir. CIB, CIB-EGDE ve CIB-ECH boncuklarının adsorpsiyon izoterminin Langmuir izotermi kullanarak iyi bir şekilde ifade edilebileceği elde edilmiştir. Öte yandan, CIB-GLA boncukları kullanarak adsorpsiyon, Freundlich izotermi ile iyi bir korelasyon göstermiştir. Ek olarak, genel kinetik veriler en iyi sözde ikinci dereceden denklem tarafından tanımlanmış, bu da kimyasal absorpsiyonun hız belirleyici adım olduğunu göstermektedir. Genel olarak, bu çalışma sonuçları, asidik ve kirlenmiş yeraltı suyunun arıtılması için potansiyel bir malzeme olarak CIB-EDGE ve CIB-ECH kullanma uygunluğunu göstermiştir (Grisdanurak vd., 2012).

Bentonit üzerinde immobilize edilmiş kitosan kullanarak sulu çözeltiden bakır, nikel ve kurşunun rekabet şekilde uzaklaştırılmasını araştırılmıştır. Kinetik alışma, çok metalli bir sistemde Cu(II), Ni(II) ve Pb(II)'nin bentonit üzerinde immobilize edilmiş kitosan üzerine adsorpsiyonunun sözde ikinci dereceden denklemi izlediğini ortaya koymuş, bu, hız belirleyici adımın kimyasal adsorpsiyon olduğunu göstermektedir. Kovalent bağların, bentonit üzerinde immobilize edilmiş kitosan ve metal iyonları arasında elektron paylaşımı yoluyla oluştuğu anlamına gelmektedir. İzoterm alışması Pb(II) ve Cu(II)'nin Freundlich izotermini takip ettiğini, Ni(II)'nin ise en iyi Langmuir modeliyle tanımlandığını göstermiştir. Ayrıca Cu(II), Nikel(II) ve Pb(II) için Langmuir sabiti değerleri sırasıyla 12.6, 6.1 ve 15.0 mg/g olarak bulunmuştur. Bentonit üzerinde immobilize edilmiş kitosan üzerinde Cu(II) ve Ni(II) zerinde Pb(II)'nin adsorpsiyonu, elektronegatiflik, hidroliz sabiti ve yumuşama değeri gibi özelliklerden kaynaklanmaktadır. Pb(II), Cu(II) ve Ni(II)'nin uzaklaştırılmasının, iyonik gücün ve düşük başlangıç konsantrasyonunun azalmasıyla arttığı gözlemlenmiştir. Sonuç olarak, ağır metallerin atık sudan veya kirlenmiş yeraltı suyundan uzaklaştırılmasında pahalı olmayan büyük ölçekli bariyer filtreler veya geçirgen reaktif bariyerler oluşturmak için bentonit üzerinde

immobilize edilmiş kitosan kullanılması uygun bir potansiyel olduğunu göstermektedir (Futalan vd., 2012).

Kitosan ile modifiye edilmiş bentonit kullanarak Cu^{+2} , Cl^- ve 2,4-diklorofenoksiasetik asidin (2,4-D) sulu çözeltiden uzaklaştırılmasını araştırmak için kesikli deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada en iyi adsorpsiyon verimini elde etmek için bentonit üç işlemle hazırlanmıştır: Na_2CO_3 işlemi, ısıtma işlemi ve kompozit işlem. Bentonit daha sonra kitosan ile modifiye edilmiştir. Kitosana bentonit kütle oranı 1:0,01 olarak seçilmiştir. Deneysel sonuçlara göre Cu^{+2} , Cl^- ve 2,4-D için adsorpsiyon sırasıyla %90.13, %75.66 ve %87.80 olarak bulunmuş ve kitosan-bentonitin endüstriyel uygulamada çevresel iyileştirme için alternatif adsorbent olarak kullanılabileceğini göstermiştir (Ba vd., 2014).

Bir diğer çalışmada sulu çözeltiden Cu(II) adsorbe etmek için potansiyel bir adsorbent olarak çapraz bağlı kitosan kaplı bentonit boncukları hazırlanmıştır. Kinetik çalışmada 10, 25 ve 50 mg/L olmak üzere üç farklı Cu(II) konsantrasyonu kullanılmıştır. Deneysel verilerin, kimyasal adsorpsiyonun hız kontrol mekanizması olduğunu bir göstergesi olan sözde ikinci derece modele çok yakın olduğu bulunmuştur. İzotermal çalışma ise farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilmiş ve bakır konsantrasyonu 10 ila 200 mg/L arasında değişmiştir. 300, 310 ve 320 K°'de Langmuir izoterm modeline göre çapraz bağlı kitosan kaplı bentonit boncukları üzerinde maksimum bakır tek tabaka adsorpsiyonu sırasıyla 114.94 mg/g, 119.05 mg/g ve 77.52 mg/g bulunmuştur. Bu nedenle, bakır adsorpsiyonu düşük sıcaklıklarda daha uygundur. Bu çalışma, çapraz bağlı kitosan kaplı bentonit boncuklarının atık su çözeltilerinden bakırın hızlı bir şekilde uzaklaştırılması için etkili bir adsorbent olduğunu göstermiştir (Md. Ariff vd., 2017).

2.8. Kitosan/Bentonit Nanokompozitler Adsorbent Desorpsiyonu

Bentonit üzerinde immobilize edilmiş çapraz bağlı olmayan ve çapraz bağlı kitosandan bakır desorpsiyonunu incelenmiştir. Kullanılan desorpsiyon ajanları, farklı pH'lerde musluk suyu (pH 1, 3 ve 7) ve HCl solüsyonudur. Musluk suyu (pH 7) ve HCl solüsyonu (pH 3) kullanılarak desorpsiyonun çok düşük Cu(II) geri kazanım değerleri verdiği gözlemlenmiştir. Sırasıyla %0.02 ila %3.37 ve %0.07 ila %13.45 arasındadır. Bu, hafif asidik ve nötral koşullar altında Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonunda bentonit üzerinde immobilize edilmiş çapraz bağlı kitosan boncuklarının kararlılığını göstermiştir. Geçirgen reaktif bariyer (PRB'ler) yapımında malzeme olarak kullanılacak bentonit üzerinde immobilize edilmiş çapraz bağlı kitosan boncuklarının potansiyelini de ifade

etmektedir. Üç desorbe edici ajan arasında, HCl çözeltisi (pH 1), çapraz bağlı boncuklardan elde edilen en yüksek Cu(II) miktarına sahiptir. Bir desorpsiyon döngüsünden sonra, adsorbent ikinci bir adsorpsiyon döngüsüne tabi tutulmuştur. pH'si 1 olan HCl çözeltisi kullanılarak 100 ve 500 mg/L'de adsorpsiyon kapasitesi, ilk adsorpsiyon döngüsü ile benzer q_e ve yüzdece uzaklaştırma değerlerine sahiptir. Öte yandan, 1000 ve 2000 mg/L'de q_e sırasıyla %90.68'den %77.16'ya ve %67.37'den %42.65'e düştü. Bu, desorbe edici ajan olarak HCl solüsyonu (pH 1) kullanan CIB-ECH boncuklarının iyi rejenerasyon kabiliyetini gösterir (Futalan vd., 2011b).

Bir başka çalışmada ise pH 4'te 25 ila 500 mg/L Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) yüklü kitosan/bentonit kompozitlerinin desorpsiyonunu incelenmiştir. Yüklü kitosan/bentonit kompozitler, desorpsiyon için ajanlarına eklenmiştir. 0.1 mol/L HCl, 0.1 mol/L NaCl ve 0.1 mol/L NaOH desorpsiyon ajanı madde olarak kullanılmıştır. Bu çalışmada, desorpsiyon ajanları NaCl, HCl ve NaOH kullanılarak üç döngü adsorpsiyon-desorpsiyon gerçekleştirilmiştir. Pb(II), Cu(II) ve Ni(II) için üç desorbe edici ajan kullanılırken, ilk metal konsantrasyonu arttıkça desorpsiyon artmıştır. Metal iyonu M^{+2} 'nin kitosan/bentonit kompozitlerin yüzeyinden ayrılması, adsorbe edilen M^{+2} iyonları tarafından tutulan bölgelerle doğru orantılıdır. Genel olarak, ilk metal konsantrasyonu 25'ten 500 mg/L'ye yükseldikçe daha fazla metal adsorbe edilir, bu da desorpsiyon oranının 500mg/L'de yüksek olduğu anlamına gelir. Kitosan/bentonit kompozitlerde daha fazla yer tutulduğundan, daha fazla metal iyonu desorbe edilecektir. En yüksek uzaklaştırma kapasitesine sahip olan Pb(II), aynı zamanda NaCl, HCl ve NaOH ajanları kullanılarak desorbe edilen en yüksek miktarı sağlamaktadır. Metal iyonlarının uzaklaştırılması ve geri kazanılması yüzdesi birbirini izleyen her döngüden sonra azalmıştır. Geri kazanma yüzdesindeki düşüş, kitosan/bentonit kompozit üzerindeki bağlanma bölgelerinin doygunluğundan kaynaklanmaktadır. Üç döngüden sonra, daha az iyon adsorbe edilir, bu da daha az metal iyonunun emileceğini göstermiştir. Desorpsiyonun en yüksek HCl ve ardından NaCl ve NaOH kullanıldığında gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Desorbe edici ajan olarak HCl'nin kullanılması, çözeltide yüksek sayıda H^+ iyonu bulunması anlamına gelmektedir. Hidrojen iyonunun, kitosanın temel -NH gruplarına bağlı M(II) metal iyonunun yerini alacağı bir katyon değişimi gerçekleşir. Ek olarak, ilk desorpsiyon döngüsünden sonra kitosan/bentonit kompozitler boncuklarının malzeme bozulması gözlemlenmiştir. Asidik koşullar altında, kitosan çözünmesi meydana gelmiş ve kitosan/bentonit kompozitlere bağlı metal iyonlarının çoğunluğu çözeltiliye salınmıştır. Kitosan/bentonit kompozit boncuklarının bentonit gibi bir dokuya sahip daha ince

parçacıklarla toz haline dönüştüğü yerde boncukların fiziksel değişimleri gözlenmiştir. NaOH kullanılarak düşük metal geri kazanımı, kitosan/bentonit kompozitler üzerindeki -NH bölgelerinin protosuzlaşmasına bağlanır, bu da kitosan/bentonit kompozit yüzeyine bağlanan metal iyonlarının ayrılmasını çok zorlaştırır. Bu reaksiyon, kitosan/bentonit kompozit boncukları üzerinde negatif bir yüzey yükü ile sonuçlanır, bu da bağlı metal iyonlarının desorbe edilmesini zorlaştırır. Nötr bir tuz çözeltisi olan NaCl'nin bir desorbe edici ajan olarak kullanılması, Pb(II), Cu(II) ve Ni(II) ile stabil komplekslerinin oluşumu nedeniyle, daha yüksek desorpsiyon ile verildiği gibi alkalın NaOH ortamından daha iyidir. Ek olarak, yüklü Cl⁻ türlerinin varlığı, kitosan/bentonit kompozitleri çevreleyen elektrik çift tabakasının sıkışmasına neden olur, bu da metal iyonları ve kitosan/bentonit kompozit yüzeyindeki bağlanma bölgeleri arasındaki etkileşimin zayıflamasına neden olur (Futalan vd., 2011a).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Kitosan-Bentonit Nanokompozit (KBNK) için kitosan (düşük molekül kütleli, Cas No: 9012-76-4, Sigma Aldrich), setiltrimetilamonyum bromür (CTAB, C₁₉H₄₂NBr, moleküler ağırlık: 364.46 g/mol, ≥%98.0 saflık, Merck) ve asetik asit sentezi için (CH₃COOH, Cas No: 64-19-7, moleküler ağırlık: 92.09 g/mol, ≥99.5 saflık Sigma Aldrich) kullanıldı. Çankırı bölgesinden montmorillonit içeriği yüksek Hançılı Beyaz Bentonit (HB) olarak adlandırılan bentonit kili örneği kullanılmıştır. Bentonit kili örneği Çanbensen'dan (Çankırı Bentonit Sanayi ve Ticaret A.Ş., Türkiye) temin edilmiştir. Cu(II) standart çözeltilerini hazırlamak için bakır sülfat (CuSO₄.5H₂O, molekül ağırlığı: 249.68, INDOSAW) kullanıldı. Tüm solüsyonlar PURIS su arıtma sisteminden (PURIS, Expe-UP Serisi) elde edilen yüksek saflıkta (18 MΩ.cm) su ile hazırlandı. Tüm materyaller analitik reaktif saflığındaydı ve herhangi bir saflaştırma yapılmadan alındığı gibi kullanıldı.

3.2. Aletler ve Cihazlar

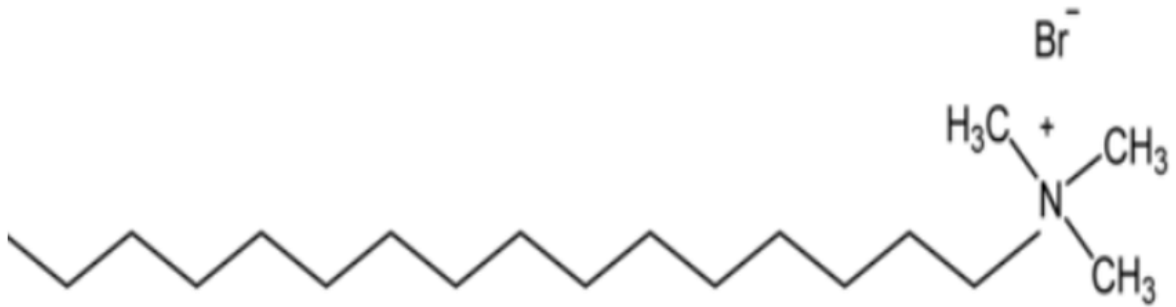
KBNK'nin hazırlanması sırasında ısıtma ve karıştırma işlemleri için Heidolph MR 3001 model ve Labart SH5 model ısıtmalı manyetik karıştırıcılar kullanılmıştır. Hem kil hem de nanokompozit malzemelerin homojenizasyonu, 20 kHz frekansta ve 60 W güç koşullarında çalışan bir ultrasonik prob (SONICS, VCX 750 Model) kullanılarak

gerçekleştirilmiştir. Elde edilen malzemeleri kurutmak için Nuve FN 300 model fırın kullanılmıştır. Ayırma işlemleri Hettich marka Universal 320 model santrifüj ile yapılmıştır. pH metre (Thermo Orion 3 Stars Model) ile pH değerleri kontrol edilmiştir. Sentezlenen KBNK için morfolojik ve kimyasal karakterizasyonlar Thermo Fisher Scientific Nicolet IS10 model Attenuated Total Reflectance-Fourier Transform Infrared spektrofotometre (ATR-FTIR) ve Zeiss Leo Supra VP35 model Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM) ile yapılmıştır. Kuru numuneler karbon bant kullanılarak yapılandırılmış ve Au/Pd ile 120 s 40 mA kullanılarak püskürtülerek kaplanmış ve 15 kV hızlandırıcı voltaj kullanılarak gözlem yapılmıştır. Ayrıca, SEM sistemine birleştirilmiş Enerji Dağılımı X-Işını Spektroskopisi (EDX) detektörü (Bruker, ABD) kullanılarak numunelerin element tayinleri yapılmıştır. Sulu çözeltideki Cu(II), arka plan düzeltmesi için bir döteryum lambası ile donatılmış bir ATI UNICAM 939 model alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi (FAAS) kullanılarak belirlendi. Biyopolimer-kil nanokompozit malzemenin kristal yapısını ve kilin polimer matriks içindeki dağılım karakterini belirlemek için, X-ışını Kırınımı (XRD) desenleri 2θ (yansıma açısı) = $20-60^\circ$, 0,02 adım ve 0,25 ($2\theta/s$) aralığında) tarama hızı 0.15406 nm dalga boyuna sahip CuK α ışın kaynağı, Rigaku Ultima-IV model X-Ray Kırınım Cihazı (Rigaku Company, Japonya) ile elde edilmiştir.

3.3. Yöntem

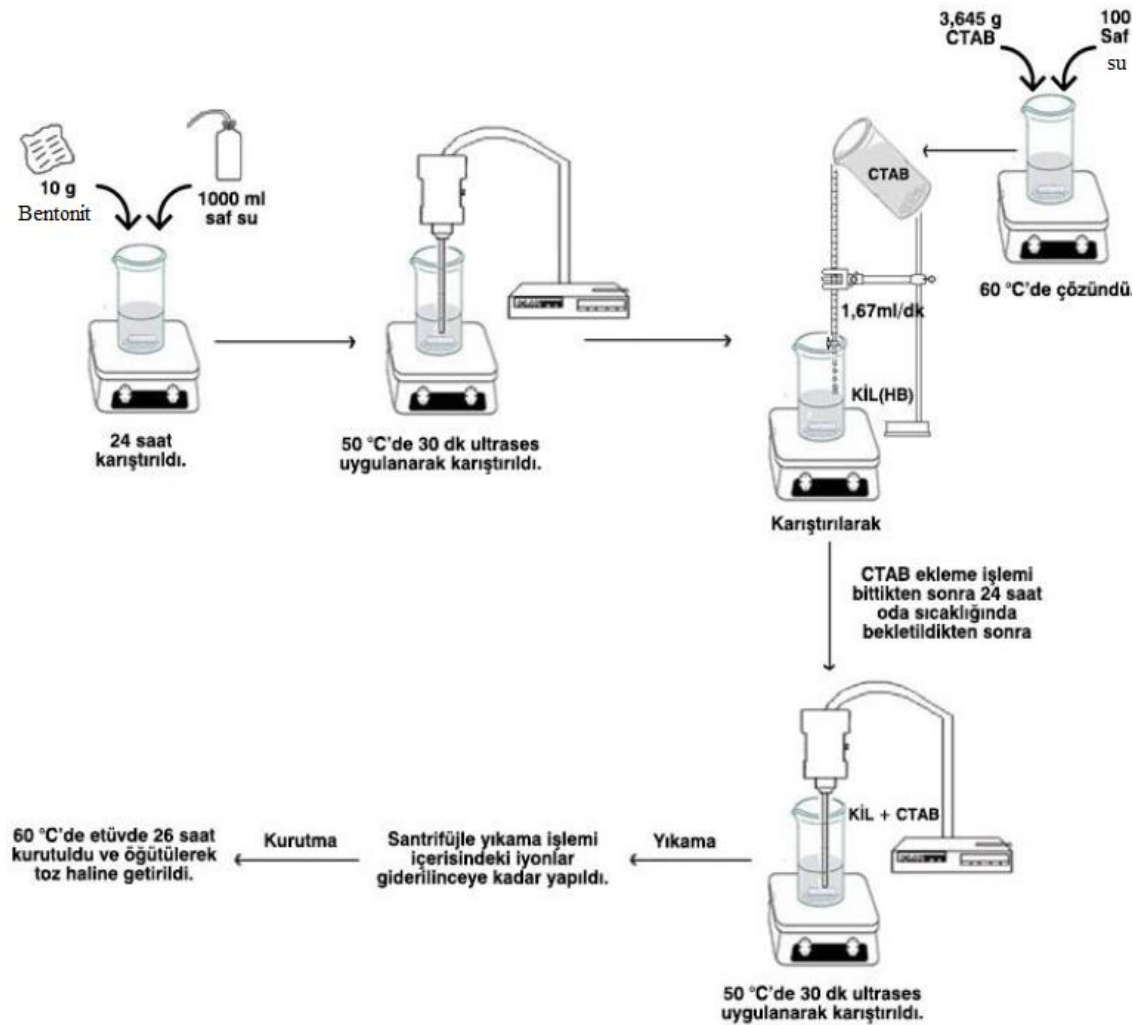
3.3.1. CTAB ile Bentonit Modifikasyonu

Bentonit yüzeyinin hidrofil yapısı ve tabakalar arası mesafenin az olması nedeniyle organik polimer fazda homojen dağılımda zorluklar yaşanmaktadır. Organofil yapı sağlamak ve organik polimer formunda homojen dağılım için oda sıcaklığında CTAB ile modifiye edildi.



Şekil 3.1. CTAB Kimyasal Yapısı (Chieng vd., 2020)

Daha sonra bu karışım oda sıcaklığında 24 saat boyunca manyetik karıştırıcıda, sonra 50 °C'de 30 dakika ultrasonik prob ile ultrason uygulanıp ve ardından santrifüjleme ile sıvı fazdan ayrıldı ve deiyonize su ile yıkandı. Elde edilen CTAB ile modifiye edilen bentonit nanokil, 26 saat boyunca 60 °C etüvde bekletildikten sonra toz haline getirilmiştir (Gülpınar, 2021).



30

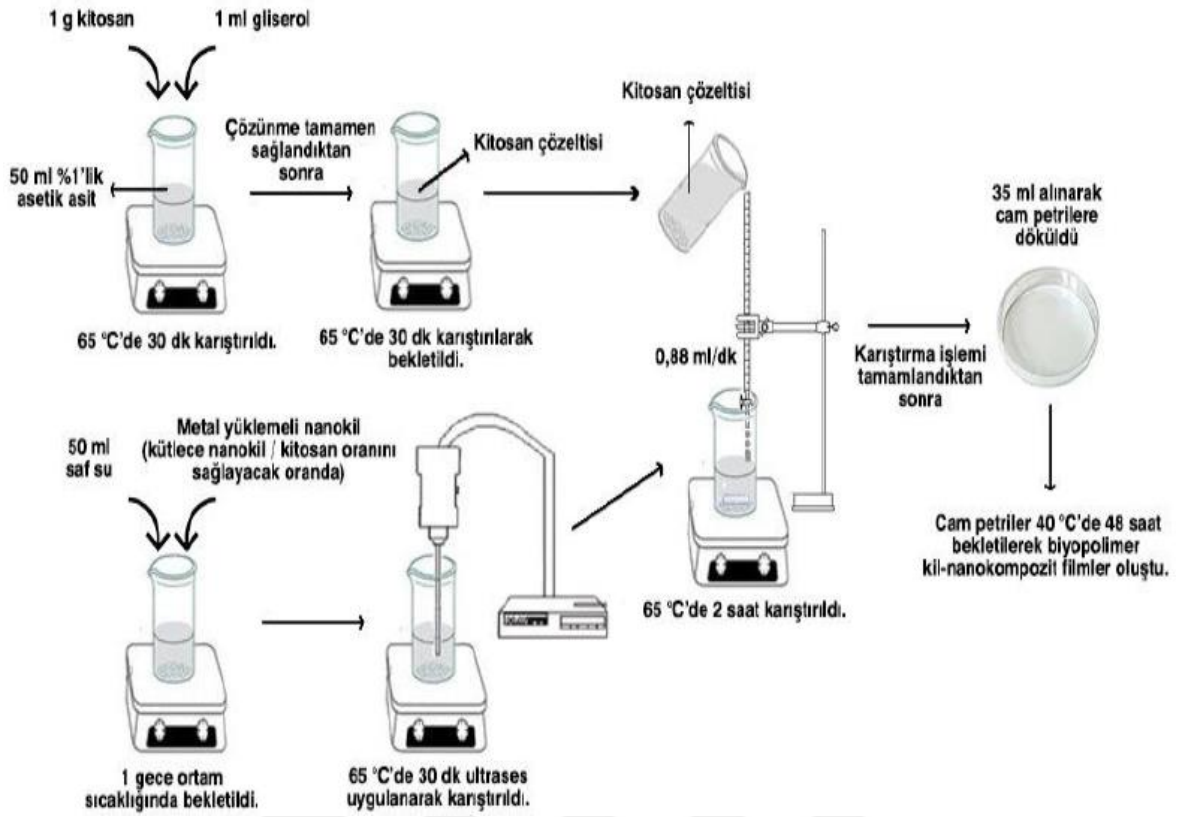
Bu sayede bentonitin CTAB ile modifikasyonundan sonra, özgül yüzey alanı kademeli olarak azalır, ortalama gözenek çapı artar, yüzey hidrofobikliği ve su giderim etkisi artar. CTAB, bentonitin yüzeyine yüklenir ve çok aşamalı gözenekli bir adsorpsiyon malzemesi oluşturur. Gözenek boyutu ve adsorpsiyon kapasitesi artar (Tong vd., 2022).

Şekil 3.3., CTAB ile modifiye edilmiş bentonitin azot adsorpsiyon analizini göstermektedir. Bentonitin ve CTAB ile modifiye edilmiş bentonitin yüzey özellikleri BET izoterminden elde edilir. Bentonitin özgül yüzey alanı ve gözenek hacmi sırasıyla 51 m²/g ve 0,093 cm³/g bulunurken, CTAB ile modifiye bentonit için her iki parametrenin karşılık gelen değerleri 121 m²/g ve 0,214 cm³/g'dir. Artan özgül yüzey alanı ve gözenek hacmi, tabakalar arasındaki lamel aralığının genişlemesi ile açıklanabilir (Yuliana vd., 2020).

3.3.2. Kitosan Bentonit Nanokompozit Adsorbentin Sentezi

KBNK sentezi, hem nanokompozit olarak kullanılan CTAB ile modifiye edilmiş bentonitler hem de biyopolimer olarak kullanılan kitosan kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

50 mL %1 asetik asit çözeltisine 1.0 g kitosan eklendi ve ayrıca gliserol plastikleştirici etkisi nedeniyle çözeltiye dahil edildi. Karışım manyetik karıştırıcıda 65 °C'de kitosan tamamen çözülene kadar karıştırıldı ve tamamen çözünme gerçekleşikten sonra 30 dakika karıştırılarak aynı sıcaklıkta tutuldu. Elde edilen CTAB nanokil ile modifiye edilmiş bentonit nanokil ise 50 mL deiyonize su ile karıştırılarak istenen nanokil/kitosan kütle oranını sağlayacak şekilde hazırlanan nanopartikül içeren süspansiyonlar elde edildi ve ortam sıcaklığında bekletildi. Bir gece karıştırıldıktan sonra 30 dakika 65 °C'de ultrasonik proba karıştırılarak bekletildi. Daha sonra kitosan solüsyonu 0.83 mL/min akış hızında nanopartiküller içeren süspansiyona damlalar halinde eklendi. İki saat boyunca 65 °C'de karıştırılan kitosan-nanopartikül karışımından 35 mL, 70 mm çapındaki bir cam petriye aktarıldı ve 48 saat boyunca 40 °C'de tutularak nanokompozit oluşumu sağlandı (Gülpınar, 2021).



Şekil 3.3. Kitosan-Bentonit Nanokompozit Adsorbentin Sentezi Şematik Gösterimi
(Gülpınar, 2021)

3.3.3. Adsorpsiyon Deneyleri

Cu(II) için en yüksek adsorpsiyon verimini elde etmek için temas süresi, adsorbent miktarı ve pH değerleri gibi deneysel parametreler, 20 mg/L Cu(II) standart çözeltileri kullanılarak oda sıcaklığında optimize edilmiş ve optimum değerleri bulunmuştur. FAAS ölçümlerinden elde edilen değerler ile sırasıyla 1440 min, 1 g/L ve 3 olarak alınmıştır.

KBNK'nin bağlanma yerleri hidroksil (–OH) ve amino (–NH₂) gruplarıdır. Amino grubunun azotu ve hidroksil grubunun oksijeni, Cu(II) ile koordineli kovalent bağlar oluşturabilen mevcut bir elektron çiftine sahiptir. Hidroksil grubundaki oksijen atomu, amino grubundaki azot atomuna göre elektron yalnız çiftlerine daha güçlü bir çekime sahiptir, bu nedenle amino grubunun, yalnız çiftleri Cu(II) ile kovalent bağ kurma olasılığı daha yüksektir.

3.3.4. İzoterm Uygulamaları

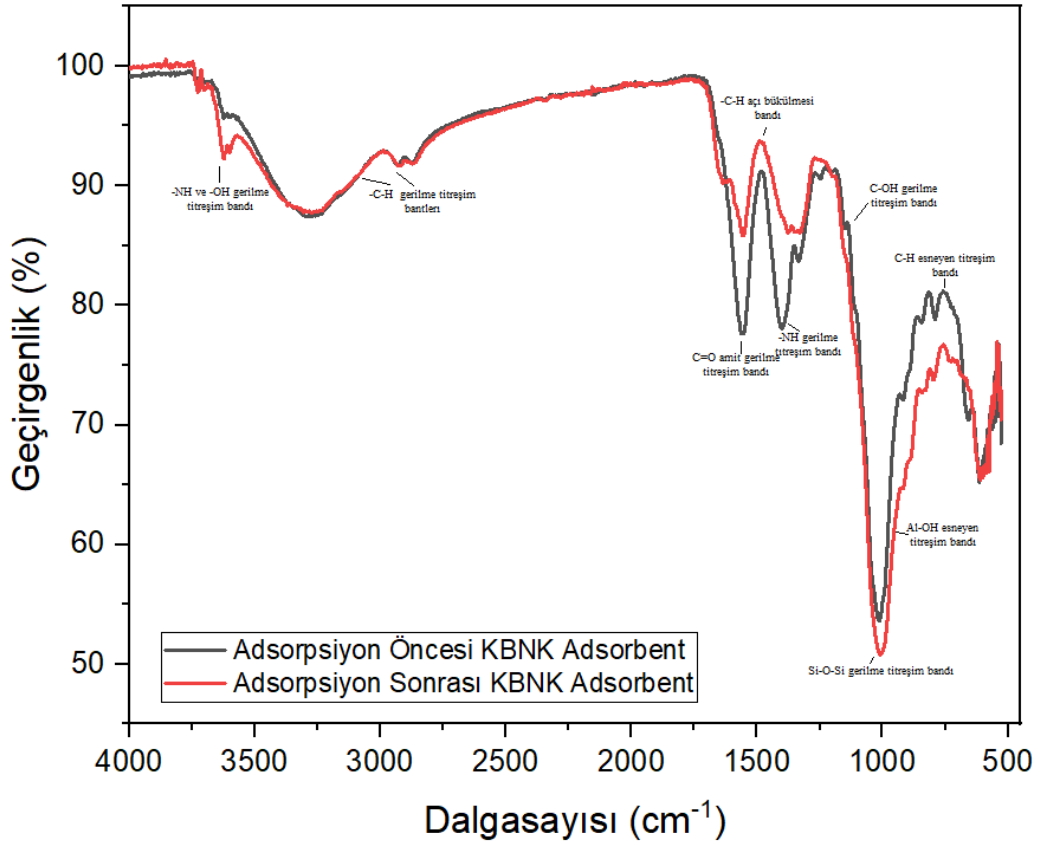
Adsorpsiyon deneyi optimum koşullar altında 10, 20, 40, 80, 100, 200, 400 ve 800 mg/L Cu(II) standart çözeltileri kullanılarak gerçekleştirilmiş ve deneysel olarak elde

edilen adsorpsiyon verileri Langmuir, Freundlich ve Temkin adsorpsiyon izotermi ile modellenmiştir ve izoterm sabitleri hesaplanmıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Fourier Dönüştümlü Kızılötesi (FTIR) Spektrometre Karakterizasyonu

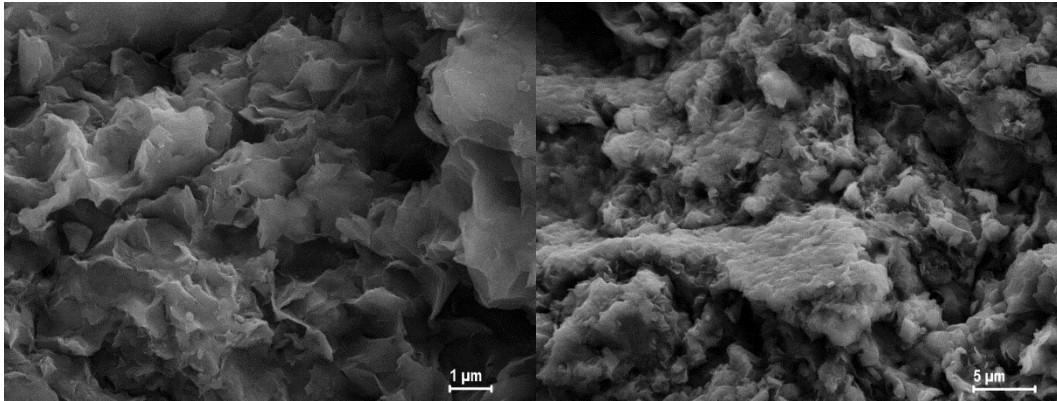
KBNK adsorbentin Cu(II) adsorpsiyonundan önceki ve sonraki FTIR spektrumları şekilde sunulmuştur. KBNK örneğinin FTIR spektrumu incelendiğinde 2922 cm^{-1} ve 2858 cm^{-1} 'de gözlenen -CH gerilme titreşim bantları kompozit yapının başarıyla oluştuğunu göstermektedir. KBNK'nin FTIR spektrumunda, 3626 cm^{-1} 'de geniş bant -NH ve -OH gerilme titreşim bandı, 2919 cm^{-1} 'de C-H gerilme titreşim bandı, 1374 cm^{-1} 'de C-H açılı bükülmesi, 1657 cm^{-1} 'de C=O amit gerilme titreşim bandı, 1438 cm^{-1} 'de -NH gerilme titreşim bandı ve 1104 cm^{-1} piklerinde C-OH gerilme titreşimleri gözlemlendi. 3267 cm^{-1} 'de KBNK'de gözlenen karakteristik pik, kitosanın -OH ve -NH fonksiyonel grupları ile bentonitin -OH fonksiyonel grupları arasındaki hidrojen bağı oluşumundan kaynaklanmaktadır. 916 cm^{-1} 'de esneme titreşimleri Al-OH, 1043 cm^{-1} 'de esneme titreşimi Si-O-Si ve 463 cm^{-1} 'deki açılı bükülmesi Si-O-Si, bentonitin baskın pikleridir. (Liu vd., 2015)



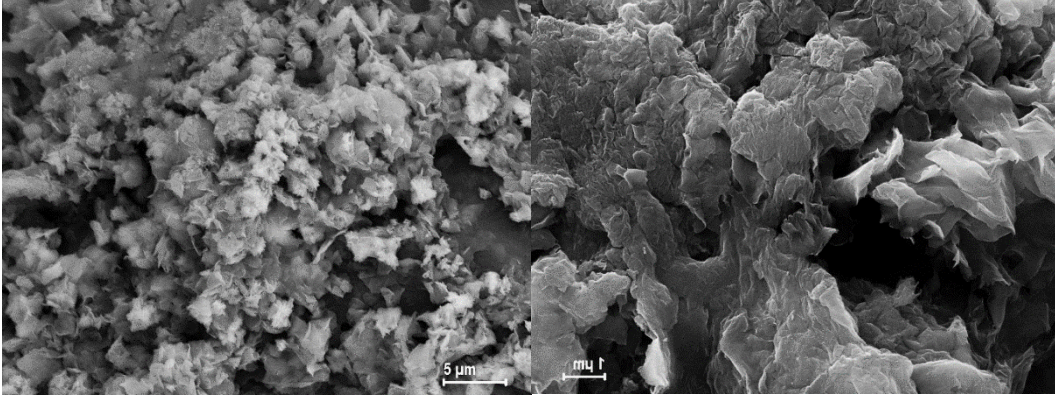
Şekil 4.1. KBNK Adsorbentin Adsorpsiyon Öncesi ve Sonrası FTIR Spektrumları

4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılımı X-Işını Spektrometresi Analizi

Adsorpsiyondan önce KBNK'nin ve adsorpsiyondan sonra 20 mg/L Cu(II) adsorbe edilmiş KBNK'nin SEM mikrografları ve EDX spektrumları sırasıyla aşağıdaki şekillerde gösterilmiştir. Şekil 4.2.'de adsorpsiyon öncesi ve Şekil 4.3.'de adsorpsiyon sonrası KBNK'nin yüzey morfolojisi gösterilmiştir.



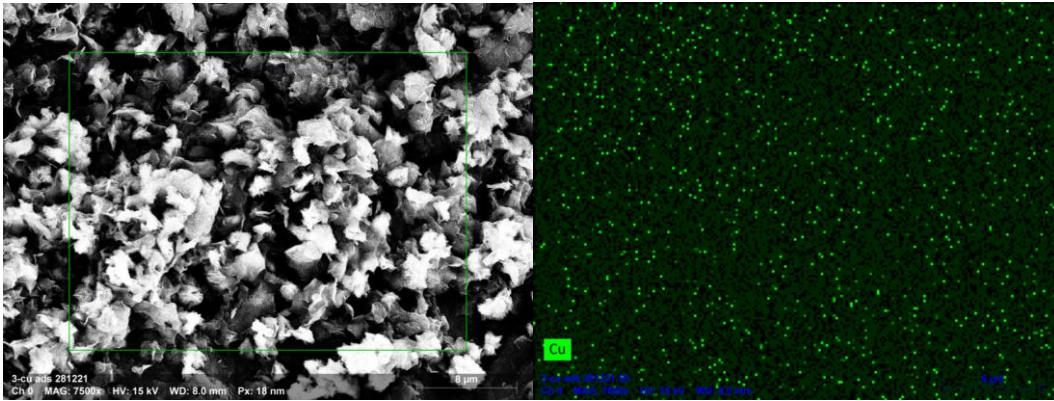
Şekil 4.2. KBNK Adsorbentin Adsorpsiyon Öncesi SEM Mikrografı



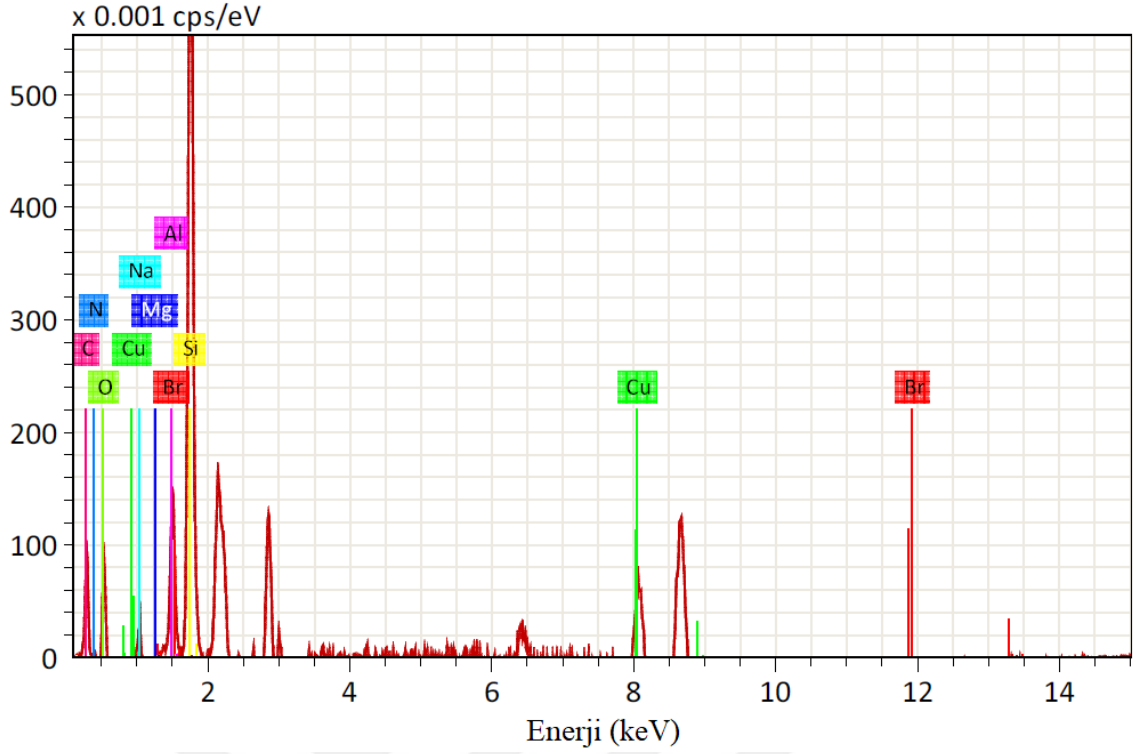
Şekil 4.3. KBNK Adsorbentin Adsorpsiyon Sonrası SEM Mikrografı

KBNK üzerine 20 mg/L Cu(II) adsorpsiyonundan sonra adsorbent yüzeyi, Şekil 4.3.'de görüldüğü gibi daha aglomere ve paketlenmiş hale gelir. Şekil 4.4.'de bakır iyonlarının adsorbent üzerinde dağılımı görülmektedir.

Şekil 4.5.'te silikon, sodyum ve bromür piklerinin varlığı bentonite karşılık gelirken, oksijen ve karbon pikleri kitosana karşılık gelir. Şekil 4.5.'te 20 mg/L Cu(II) adsorpsiyonundan sonra, C (%38.58), Br (%10.95), Na (%1.99), O (%10.68), Si (%34.51) piklerine ek olarak Cu(II) (%3.29) gösterilmiştir.



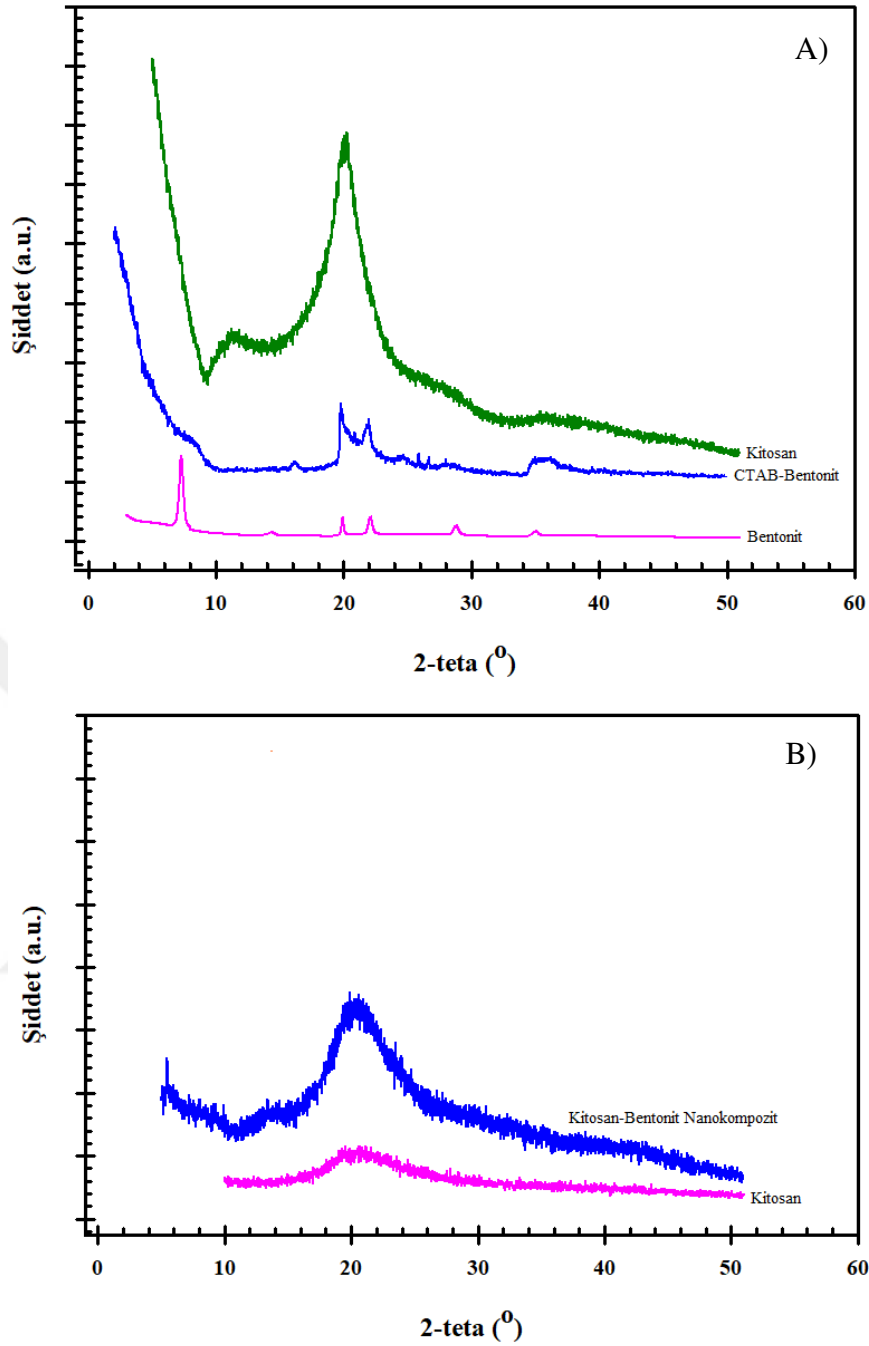
Şekil 4.4. Adsorpsiyon Sonrası KBNK Adsorbenti Yüzeyinde Cu(II) Dağılımı



Şekil 4.5. Adsorpsiyon Sonrası KBNK Adsorbentin EDX Analizi

4.3. XRD (X-Işını Kırınım) Analizi

KBNK yapısı hakkında bilgi edinmek ve kilin polimer matriks içindeki dispersiyon karakterini belirlemek için, CTAB ile modifiye edilmiş bentonit, bentonit ve kitosan örneğiyle (Şekil 4.6.A) KBNK örneğinin (Şekil 4.6.B) XRD desenleri incelenmiş ve Şekil 4.6.'da gösterilmiştir. Bentonitin 001 düzleminde Bragg açısı (2θ)=7,34° bulunmuş ve Bragg yasası ile katmanlar arası mesafe 1,23 nm hesaplanmıştır. Bentonit CTAB ile modifiye edildikten sonra 001 düzleminde tabakalı yapının bozulmasından kaynaklı pik gözlemlenememiştir. Biyopolimer-kil nanokompozit malzemede ise kitosan için Bragg açısı 2θ =20.69°'de gözlenen geniş pik ile saf bentonitin 001 düzlemindeki pik değerinde ise düşük yoğunluklu bir pik gözlenmiştir. Sentezlenen KBNK yapılarında kitosan için spesifik olan pik gözlemlenebilmesi, kristal yapısındaki molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarının bozunmadan korunabildiğini göstermiştir.



Şekil 4.6. A) Bentonit, CTAB-Bentonite ve Kitosan B) Kitosan ve KBNK'nin XRD Desenleri (Gülpınar,2021)

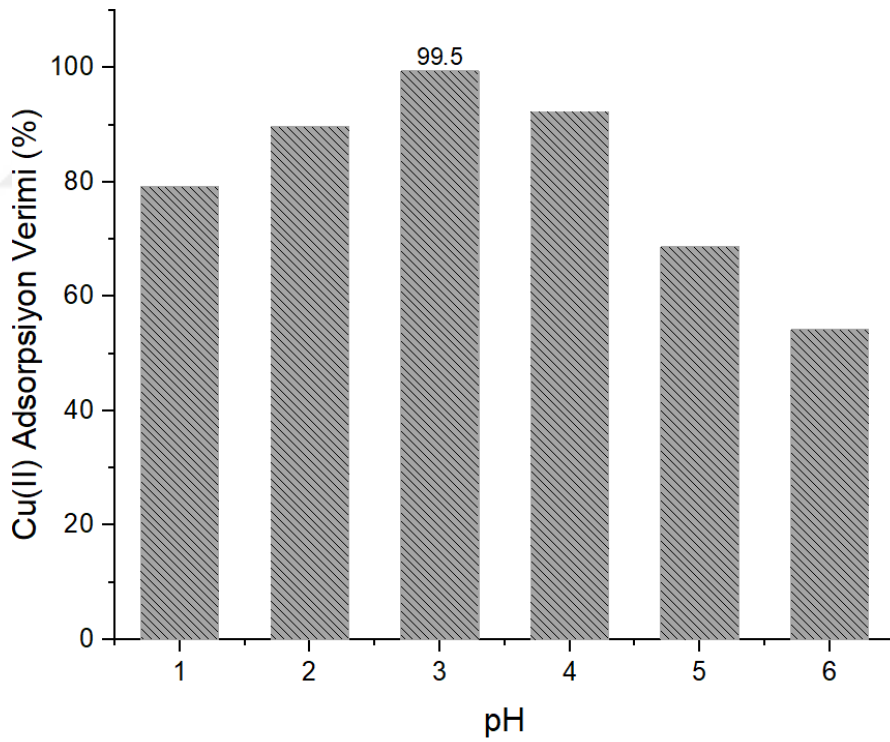
4.4. Adsorpsiyona pH Etkisi

Cu(II) iyonlarının KBNK'ye adsorpsiyonu üzerindeki pH etkisi, diğer koşullar sabit tutularak (20 mg/L Cu(II); 1 g/L adsorbent miktarı; 1440 dakika temas süresi) 1 ile 10 arasındaki pH aralığında incelenmiştir ve Şekil 4.6.'da gösterilmiştir. pH değeri artışıının pH=3 olana kadar Cu(II) iyonları giderim verimini arttırdığı, artış devam ettikçe adsorpsiyon veriminin düştüğü gözlenmiştir. Cu(II)'nin daha asidik pH'de düşük

adsorpsiyonu, adsorbent yüzeyindeki bağlanma yerleri için Cu(II) iyonları ile rekabet eden yüksek miktarda H^+ iyonu ile ilişkili olabilir. Ayrıca, çok daha düşük pH değerlerinde, adsorbent yüzeyinin çoğu amino grupları ile protonlanır ($-NH_3^+$), bu da adsorbentin Cu(II) iyonları adsorpsiyonu için uygun bağlanma bölgelerini azaltır. Cu(II) iyonları adsorbente taşınırken, protonlanmış amino grupları ($-NH_3^+$) adsorbent yüzeyindeki elektrostatik itme kuvveti nedeniyle Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonunu engeller.

pH değerinin 6 ve üzeri olduğu değerlerde ise Cu(II) iyonlara çökmeye başlar. Bu nedenle hem OH^- iyonu ile rekabet hem de çökme nedeniyle adsorpsiyon verimliliği çok düşük gerçekleşmektedir.

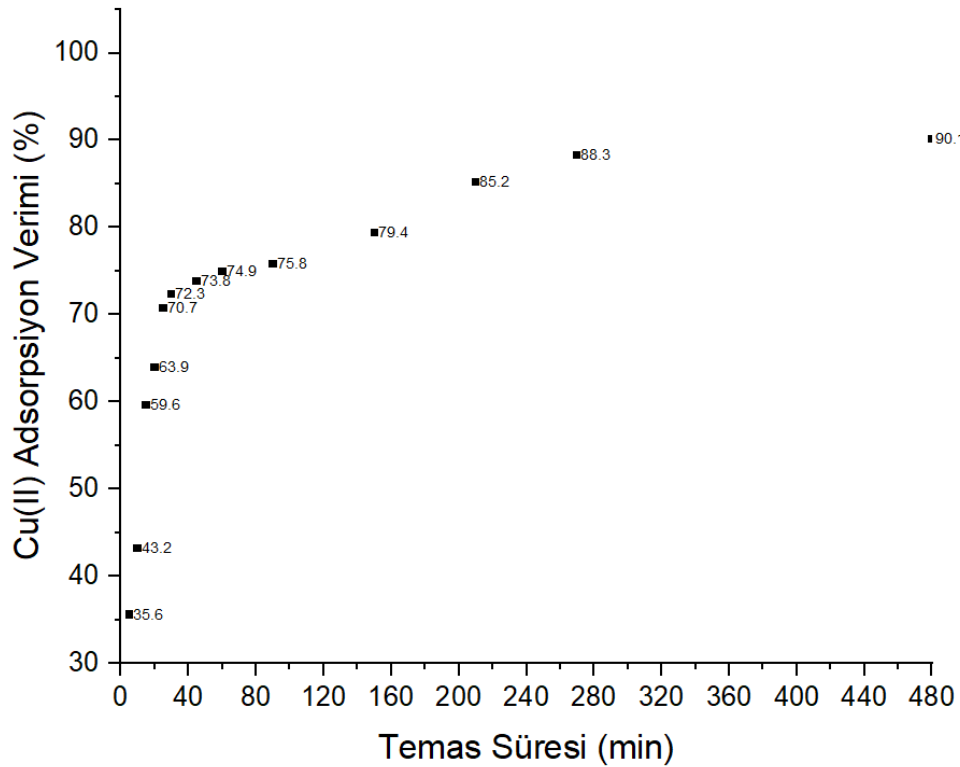
Adsorpsiyon tekniği, yüzey adsorbat ilişkisi ile ilgili olduğundan, adsorbent yüzeyi çok önemli bir parametredir ve adsorpsiyon etkinliği için kilit bir rol oynar. pH değerinin nötr-alkali ortamda Cu(II) iyonları çökmeye başladığı için çözeltinin pH değerinin artmasıyla adsorpsiyon veriminin düştüğü tespit edilmiştir. Bu nedenle, sonraki adsorpsiyon deneyleri için pH 3 seçilmiştir.



Şekil 4.7. Adsorpsiyona pH Etkisi (20 mg/L Cu(II) Çözeltisi, 1440 Dakika, 1 g/L Adsorbent Miktarı, 25 °C)

4.5. Adsorpsiyona Temas Süresinin Etkisi

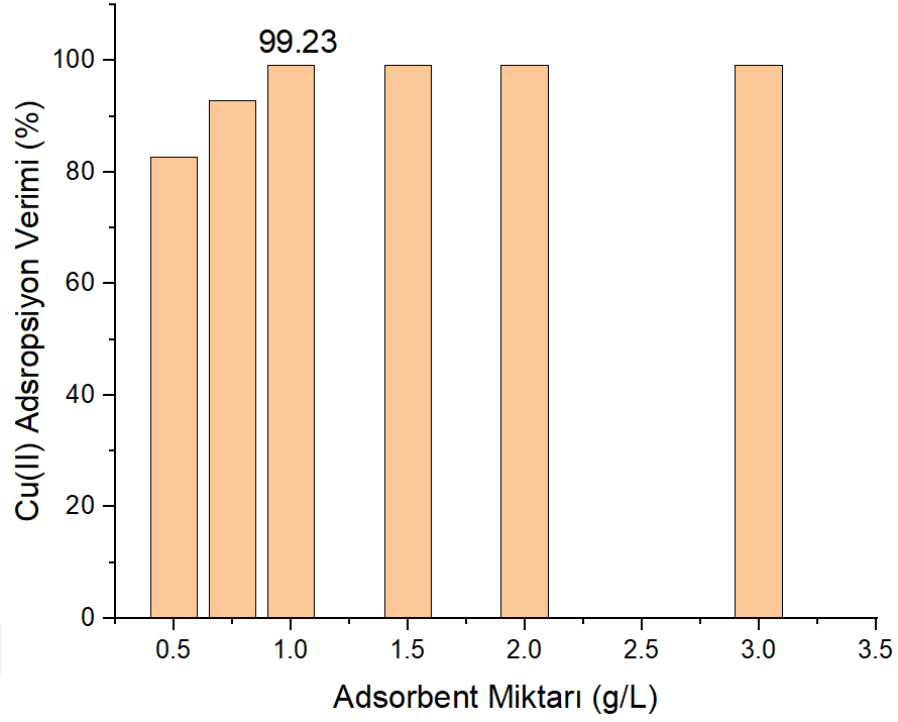
5, 10, 15, 20, 25, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240, 270, 300, 480 ve 1440 dakikalık farklı temas süreleri ile diğer koşullar korunarak (sabit 20 mg/L Cu(II); 1 g/L adsorbent miktarı; pH 3) optimizasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. FAAS ölçümlerinden elde edilen değerler ile optimum temas süresi 1440 dakika olarak bulunmuştur. FAAS ölçümlerine göre, Şekil 4.7’de gösterilen Cu(II) için giderim verimliliği 480 dakikada %90 bulunurken, 1440 dakikada %99.74 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.8. Adsorpsiyona Temas Süresinin Etkisi (20 mg/L Cu(II) Çözeltisi, pH=3, 1 g/L, Adsorbent Miktarı, 25 °C)

4.6. Adsorpsiyona Adsorbent Miktarının Etkisi

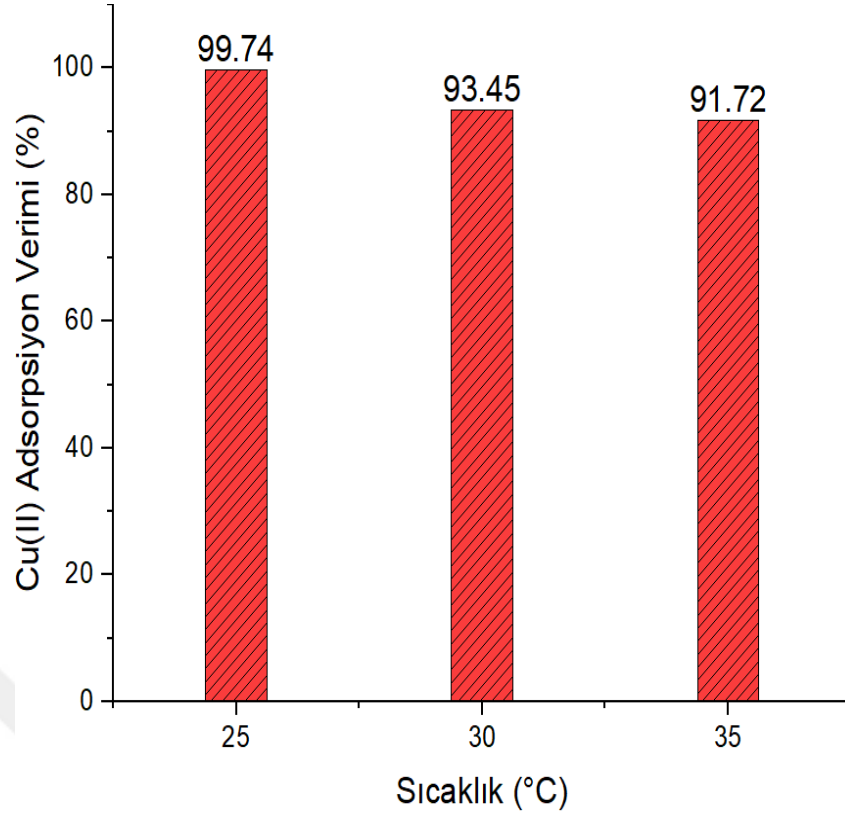
Adsorbent miktarının optimizasyonu için diğer koşullar sabit tutularak (1440 dakika temas süresi, pH 3) 20 mg/L Cu(II) içeren çözeltide adsorbent miktarları 0.5, 0.75, 1, 1.5, 2 ve 3 g/L olarak değiştirilmiştir. Şekil 4.8.’de gösterilen FAAS ölçümlerinden elde edilen değerlerle optimum adsorbent miktarının 1.0 g/L olduğu bulunmuştur.



Şekil 4.9. Adsorpsiyona Adsorbent Miktarının Etkisi (20 mg/L Cu(II) Çözeltisi, pH=3, 1440 Dakika, 25 °C)

4.7. Adsorpsiyona Sıcaklığın Etkisi

Sıcaklık optimizasyonu için diğer koşullar sabit tutularak (1440 dakika temas süresi, pH 3, 1 g/L adsorbent miktarı) 20 mg/L Cu(II) içeren çözeltide ortam sıcaklığı 25, 30 ve 35 °C olacak şekilde adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.9.'da gösterilen FAAS ölçümlerinden elde edilen değerlerle optimum ortam sıcaklığının 25 °C olduğu bulunmuştur.



Şekil 4.10. Adsorpsiyona Sıcaklığın Etkisi (20 mg/L Cu(II) Çözeltisi, pH=3, 1440 Dakika, 1 g/L Adsorbent Miktarı)

4.8. Adsorpsiyon Kinetiği

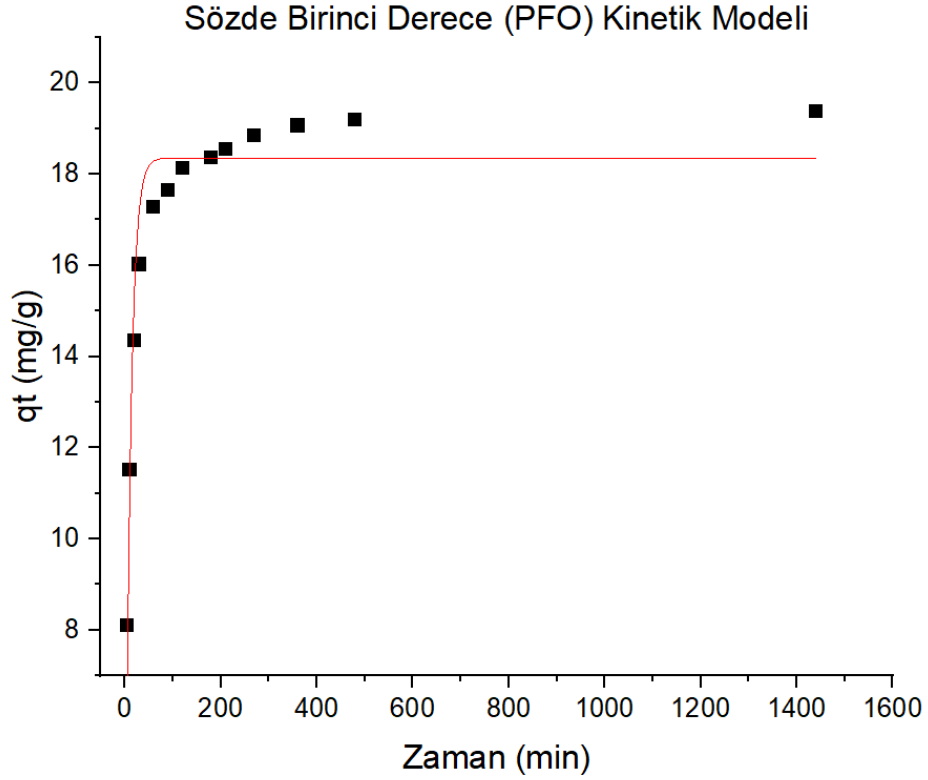
Cu(II)'nin KBNK üzerindeki adsorpsiyon kinetiği, pH=3'te 20 mg/L Cu(II) başlangıç konsantrasyonunda birkaç zaman aralığında incelenmiştir. Adsorpsiyon sürecinin potansiyel hız belirleme adımını incelemek için deneysel verilere kinetik denklemler uygulandı. Bu çalışmada, denklem 4.1'de gösterilen sözde birinci derece (PFO) ve denklem 4.2'de gösterilen sözde ikinci derece (PSO) denklem olarak iki kinetik model kullanılmıştır.

$$q_t = q_{e1} \times [1 - \exp(-kt * t)] \quad (4.1)$$

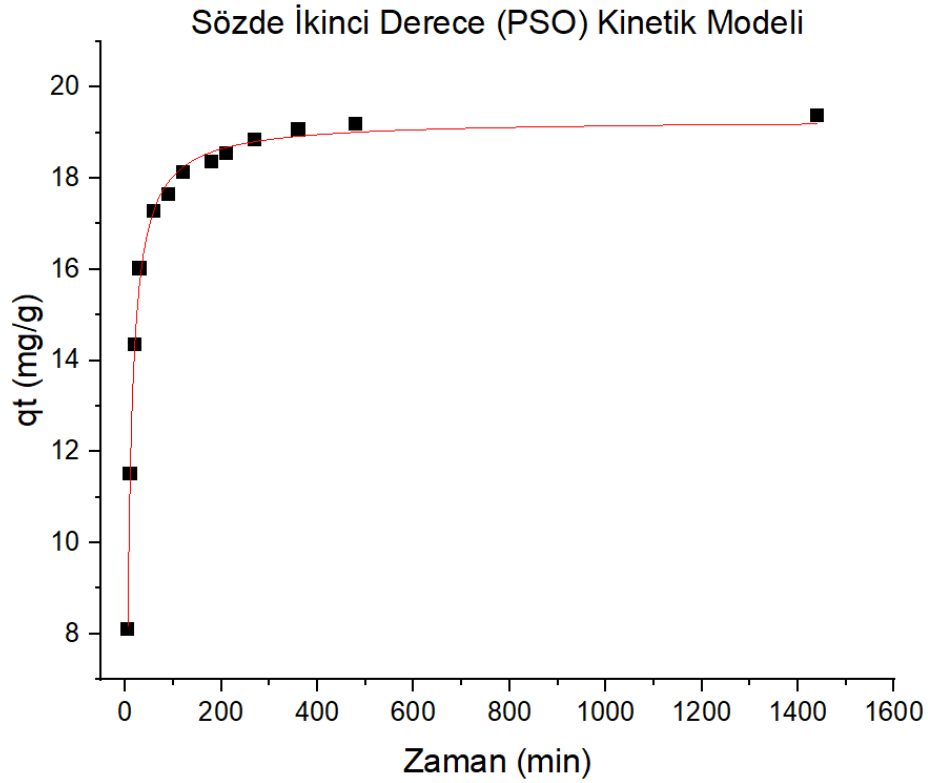
$$q_t = \frac{q_{e2}^2 \times k_2 \times t}{[k_2 \times q_{e2} \times t] + 1} \quad (4.2)$$

KBNK için PFO (Şekil 4.11.) ve PSO (Şekil 4.12.) denklemlerinin kinetik hız sabitleri tabloda gösterilmiştir. Tablo 4.1.'den görüldüğü gibi, kinetik verilerin PFO denklemi için düşük korelasyon katsayısı değerine ($R^2 = 0.93789$) sahip olduğu

görülmektedir. PSO korelasyon katsayısı değerli ise daha yüksek korelasyon katsayısı değerine ($R^2 = 0.99753$) sahip olduğu için adsorpsiyonun kinetik verileriyle iyi bir şekilde ilişkilidir. Bu, kimyasal adsorpsiyonun, Cu(II)'nin KBNK'de adsorpsiyonu için hız sınırlayıcı adım olduğu anlamına gelir. Adsorpsiyon tekniğinin, adsorbentin bağlanma bölgeleri ile Cu(II) iyonları arasında elektron paylaşımı yoluyla kovalent bağ oluşumunu içerdiği anlamına gelebilmektedir.



Şekil 4.11. : Adsorpsiyonun PFO Kinetik Modeli (pH=3, 1440 Dakika ve 1 g/L Adsorbent Miktarı, 25 °C)



Şekil 4.12. : Adsorpsiyonun PSO Kinetik Modeli (pH=3, 1440 Dakika ve 1 g/L Adsorbent Miktarı, 25 °C)

Tablo 4.1. PFO ve PSO Kinetik Modellerinin Denklem Parametreleri

Sözde Birinci Derece Denklemi			Sözde İkinci Derece Denklemi		
k_1 (min^{-1})	q_e (mg/g)	R^2	k_2 (g/mg.min)	q_e (mg/g)	R^2
0.092 ± 0.008	18.357 ± 0.290	0.93789	0.00762 ± 0.00021	19.279 ± 0.069	0.99753

4.9. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon deneyi sırasıyla 10, 20, 40, 80, 100, 200, 400 ve 800 mg/L Cu(II) çözeltilerinde optimum koşullar altında gerçekleştirilmiştir.

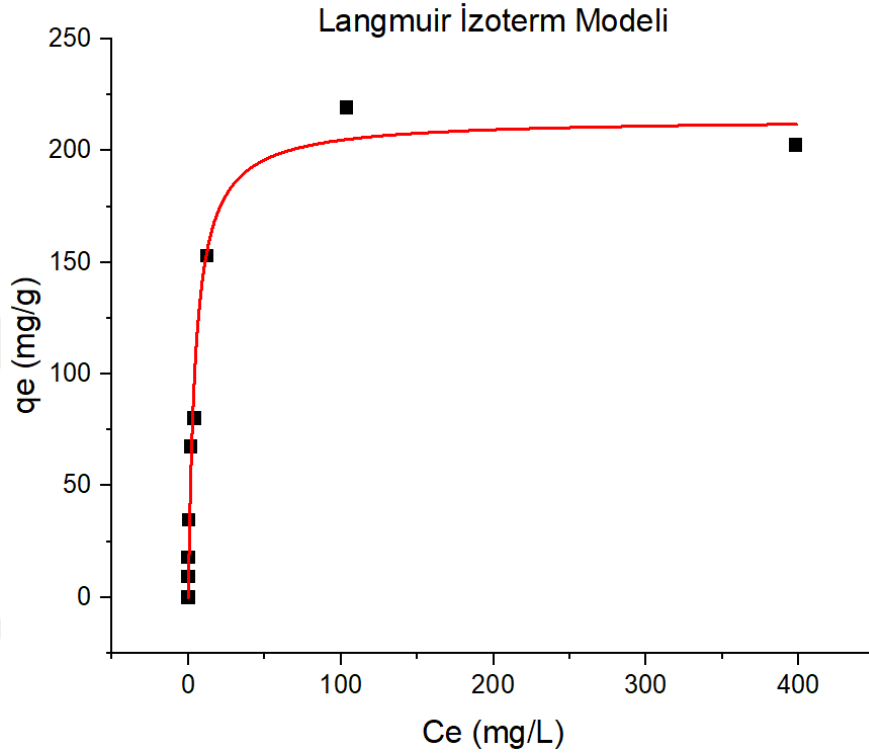
FAAS ölçümleri sonucunda elde edilen değerler ile Langmuir (Denklem 4.3), Freundlich (Denklem 4.4) ve Temkin (Denklem 4.5) izoterm modelleri kullanılmıştır.

$$q_e = \frac{q_m \times K_L \times C_e}{1 + K_L \times C_e} \quad (4.3)$$

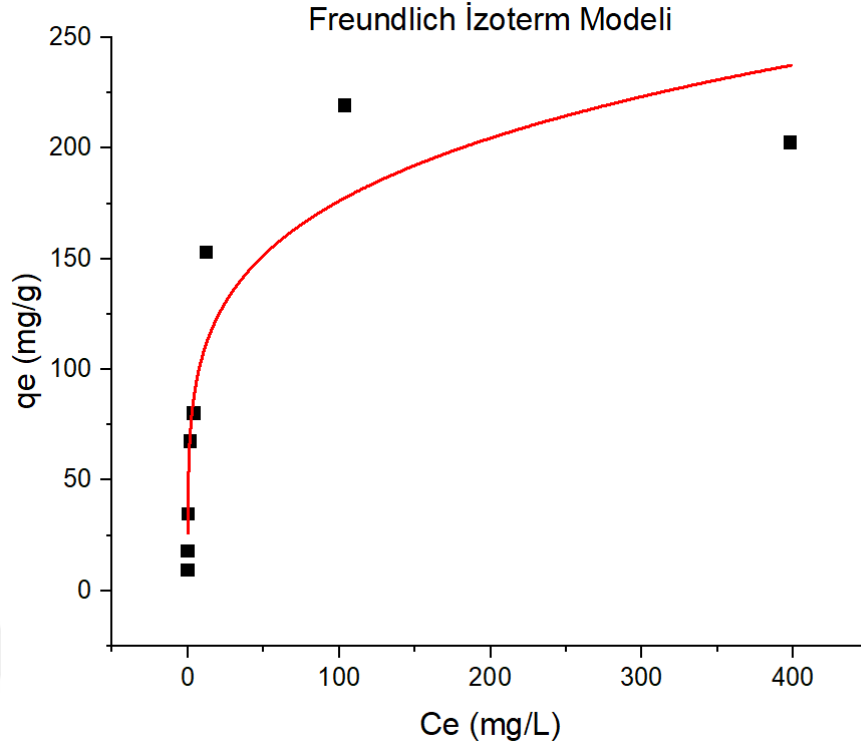
$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4.4)$$

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln K_T C_e \quad (4.5)$$

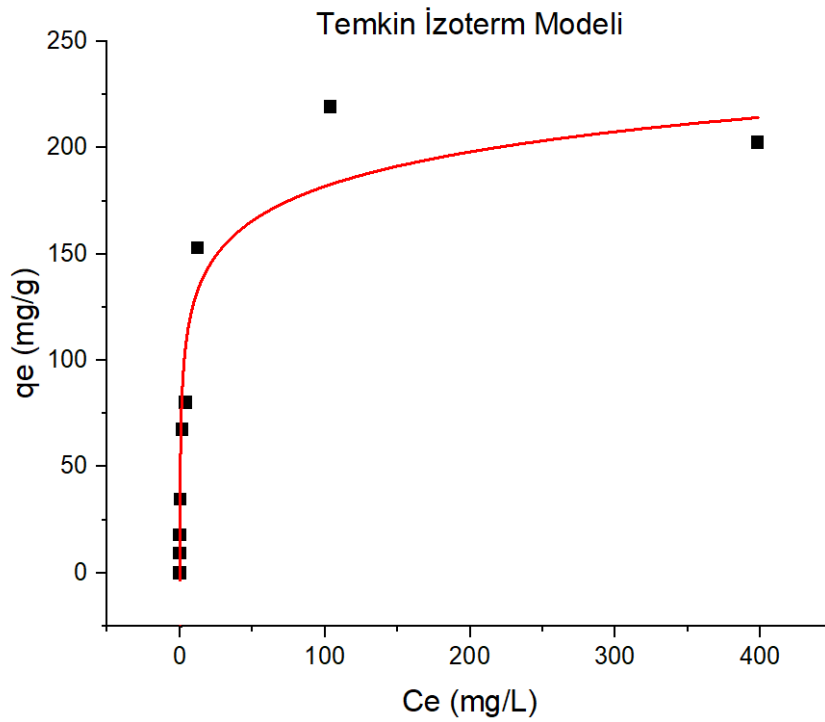
Şekil 4.13.'deki Langmuir izoterminin korelasyon katsayısı değeri (R^2) 0.97842 olarak bulunurken, Şekil 4.14.'deki Freundlich izoterminin ve Şekil 4.15.'deki Temkin izoterminin korelasyon katsayısı değerleri (R^2) sırasıyla 0.87323 ve 0.91594 olarak bulunmuştur. Bu nedenle, sonuç Langmuir İzoterm modeli ile uyumludur. Langmuir izoterminin göre q_m değeri 214.28 mg/g ve K_L değeri 0.213 L/mg olarak elde edilmiştir.



Şekil 4.13. : Cu(II) Adsorpsiyonunun Langmuir İzotermi (pH=3, 1440 Dakika ve 1 g/L Adsorbent Miktarı, 25 °C)



Şekil 4.14. : Cu(II) Adsorpsiyonunun Freundlich İzotermi (pH=3, 1440 Dakika ve 1 g/L Adsorbent Miktarı, 25 °C)



Şekil 4.15. : Cu(II) Adsorpsiyonunun Temkin İzotermi (pH=3, 1440 Dakika ve 1 g/L Adsorbent Miktarı, 25 °C)

4.10. Kitosan ve Bentonit Bazlı Adsorbentlerin Cu(II) Adsorpsiyon Kapasiteleri

Tablo 4.2., kitosan ve bentonit bazlı adsorbentlerin Cu(II) metal iyonuna maksimum adsorpsiyon kapasiteleri hakkında bilgi vermektedir.

Tablo 4.2. Kitosan ve Bentonit Bazlı Adsorbentlerin Cu(II) Adsorpsiyon Kapasiteleri

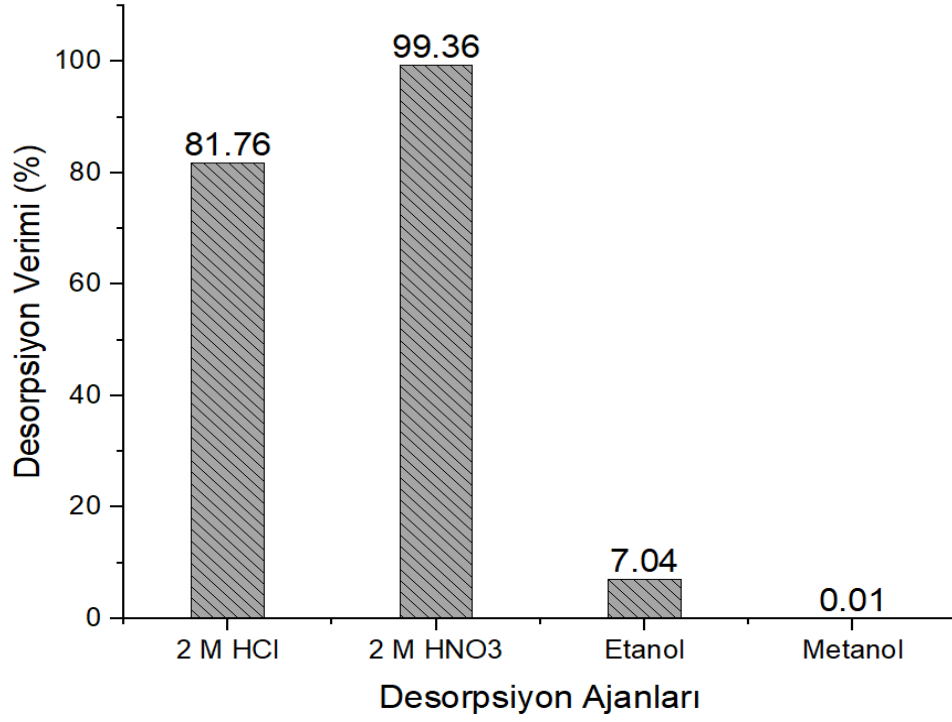
Kitosan Bazlı Adsorbentler		
Adsorbent	q_m (mg/g)	Kaynak
Bentonit-Kitosan	176.5	(Liu vd., 2020)
Kitosan-Atık Aktif Çamur Biyokömür	1810	(Dandil vd., 2019)
Kitosan-Manyetik Epiklorohidrin	123.1	(Gutha vd., 2017)
Kitosan-(N-vinil-2-pirolidon)	122	(Sutirman vd., 2018)
Kitosan-Hemiselüloz	333.3	(Wu vd., 2017)
Grafen Oksit/Karboksimetil Kitosan	95.37	(Luo vd., 2019)
Metil Metakrilat-Çapraz Bağlı Kitosan	192.31	(Sutirman vd., 2020)
Poli(akrilik asit)-Kitosan-Biyokömür Kompozit	111.11	(Zhang vd., 2019)
Bentonit Bazlı Adsorbentler		
Adsorbent	q_m (mg/g)	Kaynak
Amin ile Modifiye Poliakrilamid Bentonit	112.5	(Li vd., 2009)
8-Hidroksi Kinin Bentonit	56.55	(Anirudhan ve Suchithra, 2010)
Sodyum Aktif Bentonit	30	(Schütz vd., 2016)
Poliakrilamid Kompozit Bentonit	33	(Gök vd., 2008)
Manganez Oksit Kaplı Bentonit	58.88	(Pawar vd., 2016)

4.11. Adsorbe Edilmiş Cu(II)'nin Adsorbent Yüzeyinde Desorpsiyonu

KBNK adsorbentine adsorbe olan Cu(II) iyonlarını desorbe etmek için 2 mol/L HCl, 2 mol/L HNO₃, NaOH, Metanol, Etanol ve Aseton çözeltileri gibi bazı desorpsiyon ajanları kullanılmıştır. Metanol, Etanol ve Aseton kullanılarak yapılan desorpsiyonun, %0.01'den %7.04'e değişen çok düşük Cu(II) iyonları geri kazanımı sağladığı gözlenmiştir. Bu, nötr ve hafif asidik koşullar altında Cu(II) iyonlarını yakalamada adsorbent stabilitesini göstermektedir. Bu, KBNK'lerin geçirgen reaktif bariyerlerin yapımında malzeme olarak kullanılma potansiyeline atıfta bulunur. Atık su ve kirli su kaynaklarından kirletici

maddelerin tutulmasının etkinliği ve kararlılığı, geçirgen reaktif bariyerler olarak kullanım için malzemenin arzu edilen özellikleridir.

Desorpsiyon ajanları arasında 2 mol/L HNO₃ zeltisi %99.36 ile en yüksek Cu(II) geri kazanım verimine sahipken, 2 mol/L HCl kullanılarak geri kazanım verimliliği aşağıda gösterilen FAAS ölçümlerinden elde edilen değerler ile %81.76 olarak bulunmuştur.



şekil 4.16. : Adsorplanan Cu(II)'nin Farklı Ajanlar ile Desorpsiyon Verimi

5. SONUÇ

Kitosan-bentonit kompleksinde malzemelerin en iyi özelliklerini sergiledikleri bulunmuştur (Giannakas ve Pissanou, 2018). Kitosanın fonksiyonel grupları, biyouyumluluğu ve mükemmel adsorpsiyon kapasitesi özellikleri, bentonitin ise düşük maliyeti, düşük kristal boyutu, yüksek gözenekliliği, geniş yüzey alanı, yüksek katyon değişim kapasitesi ve adsorpsiyon kapasitesi özellikleri, kitosan-bentonit kompozitleri önemli ve umut vadeden adsorbent haline getirmektedir.

DeneySEL sonuçlara göre, Cu(II)'nin KBNK'ye adsorpsiyonu, Cu(II) iyonlarının su kaynaklarından etkili bir şekilde adsorpsiyonu için oldukça verimlidir. Bu çalışmada KBNK 'nin Cu(II) giderimindeki performansı optimum deneySEL koşullar altında detaylı olarak incelenmiştir. Tek değişkenli optimizasyonun gerçekleştirildiği değişen temas süresi, adsorbent miktarı, sıcaklık ve pH değeri altında adsorpsiyon verileri elde edildi. pH 3'te, adsorbent miktarı, temas süresi ve sıcaklığın sırasıyla, 1 g/L 1440 dakika ve 25 °C olduğu ve bu optimum koşullar altında Cu(II) giderim veriminin %99.74 olduğu elde edilmiştir. FTIR spektrumları, kitosanın hem amino hem de hidroksil gruplarının ve bentonitin siloksan grubunun Cu(II) iyonlarının giderimi için etkili olduğunu göstermiştir. KBNK'nin adsorpsiyon izotermi, denge koşulları altında adsorbentin homojen yüzeyi üzerindeki tek tabakalı kaplamayı tanımlayan Langmuir izoterm modeliyle uyumlu olduğu belirlenmiştir. Optimum durumda adsorpsiyon kapasitesi 214.28 mg/g olarak bulunmuştur. Cu(II) iyonlarının yaklaşık %99.36'sı 2 mol/L HNO₃ çözeltisi kullanılarak KBNK'den ayrıştırılmıştır. Bu desorpsiyon verimi de adsorbentin yeniden kullanılmasını mümkün kılmaktadır. Saf bentonitin ve kitosanın aynı optimize şartlar altındaki (pH=3, 1 g/L 1440 dakika ve 25 °C) adsorpsiyon deneylerinde ise bentonitin sadece %36.23, kitosanın ise %75.65 olarak adsorpsiyon verimi gerçekleştirebildiği saptanmıştır. Sonuçlar, kitosan ve CTAB ile modifiye edilmiş bentonitten sentezlenen Kitosan-Kil Nanokompozit malzemenin Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonu için büyük verimlilik gösteren önemli bir adsorbent adayı olduğunu göstermiştir.

KAYNAKLAR

- Alalwan, H. A., Kadhom, M. A., Alminshid, A. H., 2020. Removal of heavy metals from wastewater using agricultural byproducts. *Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua*, 69,2, 99-112.
- Ali, M. E., Hoque, M. E., Safdar Hossain, S. K., Biswas, M. C., 2020. Nano-adsorbents for wastewater treatment: next generation biotechnological solution. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 17, 9, 4095-4132.
- Akgül, S. T., Bekaroğlu, Ş. Ş. K., 2022. Düşük Maliyetli ve Çevre Dostu Adsorbentler ile Sulardan Arsenik Giderimi. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 12, 3, 1395-1404.
- Aksoy, Ö., 2012. Sulu Çözeltilerden Bazı Boyarmaddelerin ve Bakır Metalinin Uzaklaştırılmasında Yeni Bir Adsorplayıcı Olarak Nar Posasının Değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır, TÜRKİYE
- Al-Saydeh, S. A., El-Naas, M. H., Zaidi, S. J., 2017. Copper removal from industrial wastewater: A comprehensive review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 56, 35-44.
- Amil Usmani, M., Khan, I., H Bhat, A., S Pillai, R., Ahmad, N., K Mohamad Haafiz, M., Oves, M., 2017. Current trend in the application of nanoparticles for waste water treatment and purification: a review. *Current Organic Synthesis*, 14, 2, 206-226.
- Anastopoulos, I., Bhatnagar, A., Bikiaris, D. N., Kyzas, G. Z., 2017. Chitin adsorbents for toxic metals: a review. *International Journal of Molecular Sciences*, 18, 1, 114.
- Anirudhan, T. S., Suchithra, P. S., 2010. Humic acid-immobilized polymer/bentonite composite as an adsorbent for the removal of copper (II) ions from aqueous solutions and electroplating industry wastewater. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 16, 1, 130-139.
- Aslam, M. M. A., Kuo, H. W., Den, W., Usman, M., Sultan, M., Ashraf, H., 2021. Functionalized carbon nanotubes (Cnts) for water and wastewater treatment: Preparation to application. *Sustainability*, 13, 10, 5717.
- Ayawei, N., Ebelegi, A. N., Wankasi, D., 2017. Modelling and interpretation of adsorption isotherms. *Journal of chemistry*.
- Azimi, A., Azari, A., Rezakazemi, M., Ansarpour, M., 2017. Removal of heavy metals from industrial wastewaters: a review. *ChemBioEng Reviews*, 4, 1, 37-59.
- Ba, K., He, L. L., Tang, H., Gao, J. Q., Zhu, S. F., Li, Y., Sun, W. N., 2014. Use of Chitosan-modified Bentonite for Removal of Cu²⁺, Cl⁻ and 2, 4-Dichlorophenoxyacetic Acid (2, 4-D) from Aqueous Solution. *Kemija u Industriji*, 63.

- Bayar, S., 2018. Metilen mavisinin doğal kil üzerine adsorpsiyonu. *Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 8, 2, 264-272.
- Begum, S., Yuhana, N. Y., Saleh, N. M., Kamarudin, N. H. N., Sulong, A. B., 2021. Review of chitosan composite as a heavy metal adsorbent: Material preparation and properties. *Carbohydrate polymers*, 259, 117613.
- Bujdák, J., 2020. Adsorption kinetics models in clay systems. The critical analysis of pseudo-second order mechanism. *Applied Clay Science*, 191, 105630.
- Carolin, C. F., Kumar, P. S., Saravanan, A., Joshiba, G. J., Naushad, M., 2017. Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review. *Journal of environmental chemical engineering*, 5, 3, 2782-2799.
- Chakraborty, A., Sun, B., 2014. An adsorption isotherm equation for multi-types adsorption with thermodynamic correctness. *Applied Thermal Engineering*, 72, 2, 190-199.
- Chen, X., Hossain, M. F., Duan, C., Lu, J., Tsang, Y. F., Islam, M. S., Zhou, Y., 2022. Isotherm models for adsorption of heavy metals from water-a review. *Chemosphere*, 135545.
- Chen, J., Wei, J., Ma, C., Yang, Z., Li, Z., Yang, X., ... Zhang, C., 2020. Photosynthetic bacteria-based technology is a potential alternative to meet sustainable wastewater treatment requirement?. *Environment international*, 137, 105417.
- Chieng, Z. H., Mohyaldinn, M. E., Hassan, A. M., Bruining, H., 2020. Experimental investigation and performance evaluation of modified viscoelastic surfactant (VES) as a new thickening fracturing fluid. *Polymers*, 12, 7, 1470.
- Cui, Z., Zhao, H., Peng, Y., Han, J., Turng, L. S., Shen, C., 2014. Fabrication and characterization of highly porous chitosan/poly (DL lactic-co-glycolic acid) nanocomposite scaffolds using electrospinning and freeze drying. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, 8, 3, 281-291.
- Dalida, M. L. P., Mariano, A. F. V., Futralan, C. M., Kan, C. C., Tsai, W. C., Wan, M. W., 2011. Adsorptive removal of Cu (II) from aqueous solutions using non-crosslinked and crosslinked chitosan-coated bentonite beads. *Desalination*, 275, 1-3, 154-159.
- 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. *International journal of biological macromolecules*, 136, 668-675.
- Daramola, M. O., Aransiola, E. F., Ojumu, T. V., 2012. Potential applications of zeolite membranes in reaction coupling separation processes. *Materials*, 5, 11, 2101-2136.
- Davydova, S., 2005. Heavy metals as toxicants in big cities. *Microchemical Journal*, 79, 1-2, 133-136.

- De Gisi, S., Lofrano, G., Grassi, M., Notarnicola, M., 2016. Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: a review. *Sustainable Materials and Technologies*, 9, 10-40.
- Demir, E., Yalçın, H., 2014. Adsorbentler: sınıflandırma, özellikler, kullanım ve öngörüler. *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, 2, 70-79.
- Desbrières, J., Guibal, E., 2018. Chitosan for wastewater treatment. *Polymer international*, 67, 1, 7-14.
- Dinu, M. V., Dragan, E. S., 2008. Heavy metals adsorption on some iminodiacetate chelating resins as a function of the adsorption parameters. *Reactive and Functional Polymers*, 68, 9, 1346-1354.
- Erdemoğlu, M., Birinci, M., Uysal, T., 2018. Kil minerallerinden alümina üretimi: Güncel değerlendirmeler. *Politeknik Dergisi*, 21, 2, 387-396.
- Fernandes, J. V., Rodrigues, A. M., Menezes, R. R., Neves, G. D. A., 2020. Adsorption of anionic dye on the acid-functionalized bentonite. *Materials*, 13, 16, 3600.
- Futalan, C. M., Kan, C. C., Dalida, M. L., Hsien, K. J., Pascua, C., Wan, M. W., 2011a. Comparative and competitive adsorption of copper, lead, and nickel using chitosan immobilized on bentonite. *Carbohydrate polymers*, 83, 2, 528-536.
- Futalan, C. M., Kan, C. C., Dalida, M. L., Pascua, C., Wan, M. W., 2011b. Fixed-bed column studies on the removal of copper using chitosan immobilized on bentonite. *Carbohydrate polymers*, 83, 2, 697-704.
- Futalan, C. M., Tsai, W. C., Lin, S. S., Hsien, K. J., Dalida, M. L., Wan, M. W., 2012. Copper, nikel and lead adsorption from aqueous solution using chitosan-immobilized on bentonite in ternary system. *Sustain Environ Res*, 22, 6, 345-355.
- Garba, M. D., Usman, M., Mazumder, M. A. J., Al-Ahmed, A., 2019. Complexing agents for metal removal using ultrafiltration membranes: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 17, 3, 1195-1208.
- Gao, W., Liang, H., Ma, J., Han, M., Chen, Z. L., Han, Z. S., Li, G. B., 2011. Membrane fouling control in ultrafiltration technology for drinking water production: A review. *Desalination*, 272, 1-3, 1-8.
- Generalic, Eni., 2022. "Electrodialysis." *Croatian-English Chemistry Dictionary & Glossary*, Split
- Giannakas, A., Pissanou, M., 2018. Chitosan/bentonite nanocomposites for wastewater treatment: a review. *SF J Nanochem Nanotechnol*. 2018; 1, 1, 1010.
- Girish, C. R., 2017. Various isotherm models for multicomponent adsorption: a review. *Int. J. Civ. Eng. Technol*, 8, 10, 80-86.

- Gök, Ö., Özcan, A., Erdem, B., Özcan, A. S., 2008. Prediction of the kinetics, equilibrium and thermodynamic parameters of adsorption of copper (II) ions onto 8-hydroxy quinoline immobilized bentonite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 317, 1-3, 174-185.
- Grisdanurak, N., Akewaranugulsiri, S., Futralan, C. M., Tsai, W. C., Kan, C. C., Hsu, C. W., Wan, M. W., 2012. The study of copper adsorption from aqueous solution using crosslinked chitosan immobilized on bentonite. *Journal of Applied Polymer Science*, 125, S2, E132-E142.
- Gutha, Y., Zhang, Y., Zhang, W., Jiao, X., 2017. Magnetic-epichlorohydrin crosslinked chitosan schiff's base (m-ECCSB) as a novel adsorbent for the removal of Cu (II) ions from aqueous environment. *International journal of biological macromolecules*, 97, 85-98.
- Gülpınar, M., 2021. Gıda Ambalaj Uygulamaları İçin Biyopolimer-Kil Nanokompozit Malzeme Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Burdur, TÜRKİYE
- Gümüş, D., Gümüş, F., 2018. Potasyum permanganat kaplı zeolit ve demir oksit kaplı zeolitle metil oranjin adsorpsiyon çalışmaları. *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 21, 1, 43-54.
- Güneş, S. B., 2020. Sulardaki anti-depresanların magnetik nanopartiküller ile giderimi, Doktora Tezi, Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, TÜRKİYE.
- Habiba, U., Joo, T. C., Siddique, T. A., Salleh, A., Ang, B. C., Afifi, A. M., 2017. Effect of degree of deacetylation of chitosan on adsorption capacity and reusability of chitosan/polyvinyl alcohol/TiO₂ nano composite. *International journal of biological macromolecules*, 104, 1133-1142.
- Hamutoğlu, R., Dinçsoy, A. B., Cansaran-Duman, D., Sümer, A., 2012. Biyosorpsiyon, Adsorpsiyon, Fitoremediasyon Yöntemleri ve Uygulamaları. *Türk Hijyen ve Deneyisel Biyoloji Dergisi*, 69, 4, 235-253.
- Han, F., Yu, F., Cui, Z., 2016. Industrial metabolism of copper and sulfur in a copper-specific eco-industrial park in China. *Journal of cleaner production*, 133, 459-466.
- Hasanzadeh, M., Simchi, A., Far, H. S., 2020. Nanoporous composites of activated carbon-metal organic frameworks for organic dye adsorption: Synthesis, adsorption mechanism and kinetics studies. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 81, 405-414.
- Hnamte, M., Pulikkal, A. K., 2022. Clay-polymer nanocomposites for water and wastewater treatment: A comprehensive. *Chemosphere*, 135869.
- Hu, Y., Guo, T., Ye, X., Li, Q., Guo, M., Liu, H., Wu, Z., 2013. Dye adsorption by resins: effect of ionic strength on hydrophobic and electrostatic interactions. *Chemical engineering journal*, 228, 392-397.

- Huang, D., Xu, B., Wu, J., Brookes, P. C., Xu, J., 2019. Adsorption and desorption of phenanthrene by magnetic graphene nanomaterials from water: Roles of pH, heavy metal ions and natural organic matter. *Chemical Engineering Journal*, 368, 390-399.
- Huber, F., Berwanger, J., Polesya, S., Mankovsky, S., Ebert, H., Giessibl, F. J., 2019. Chemical bond formation showing a transition from physisorption to chemisorption. *Science*, 366, 6462, 235-238.
- Junianto, Z., Apriliani, I. M., 2017. Evaluation of heavy metal contamination in various fish meat from Cirata Dam, West Java, Indonesia. *AACL Bioflux*, 10, 2, 241-246.
- Karaca, G. (2021). Gözenekli karbonların adsorpsiyon kapasiteleri üzerine yüzey modifikasyonunun etkisinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, TÜRKİYE
- Kardos, J., Héja, L., Simon, Á., Jablonkai, I., Kovács, R., Jemnitz, K., 2018. Copper signalling: causes and consequences. *Cell Communication and Signaling*, 16, 1, 1-22.
- Kazak, Ö., 2020. Doğal Bir Madde Olan Nişastadan Aktif Karbon Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Adsorbent Olarak Kullanımı. *Çukurova Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 35, 1, 115-126.
- Khan, M. I., Zafar, S., Buzdar, A. R., Azhar, M. F., Hassan, W., Aziz, A., 2018. Use of citrus sinensis leaves as a bioadsorbent for removal of Congo red dye from aqueous solution. *Fresenius Environ. Bull*, 27, 4679-4688.
- Khodakarami, M., Bagheri, M., 2021. Recent advances in synthesis and application of polymer nanocomposites for water and wastewater treatment. *Journal of Cleaner Production*, 296, 126404.
- Küçükyıldırım, B. O., Eker, A. A., 2012. Karbon Nanotüpler, Sentezleme Yöntemleri ve Kullanım Alanları. *Engineer & the Machinery Magazine*, 630.
- Lange, B., van der Ent, A., Baker, A. J. M., Echevarria, G., Mahy, G., Malaisse, F., ... Faucon, M. P., 2017. Copper and cobalt accumulation in plants: a critical assessment of the current state of knowledge. *New Phytologist*, 213, 2, 537-551.
- Li, J., Hu, J., Sheng, G., Zhao, G., Huang, Q., 2009. Effect of pH, ionic strength, foreign ions and temperature on the adsorption of Cu (II) from aqueous solution to GMZ bentonite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 349, 1-3, 195-201.
- Lima, E. C., Sher, F., Guleria, A., Saeb, M. R., Anastopoulos, I., Tran, H. N., Hosseini-Bandegharaei, A., 2021. Is one performing the treatment data of adsorption kinetics correctly?. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9, 2, 104813.
- Liu, J., Pemberton, B., Lewis, J., Scales, P. J., Martin, G. J., 2020. Wastewater treatment using filamentous algae—a review. *Bioresource technology*, 298, 122556.

- Liu, Q., Yang, B., Zhang, L., Huang, R., 2015. Adsorption of an anionic azo dye by cross-linked chitosan/bentonite composite. *International journal of biological macromolecules*, 72, 1129-1135.
- Lu, H., Wang, J., Stoller, M., Wang, T., Bao, Y., Hao, H., 2016. An overview of nanomaterials for water and wastewater treatment. *Advances in Materials Science and Engineering*.
- Luo, J., Fan, C., Xiao, Z., Sun, T., Zhou, X., 2019. Novel graphene oxide/carboxymethyl chitosan aerogels via vacuum-assisted self-assembly for heavy metal adsorption capacity. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 578, 123584.
- Ma, J., Wei, H., Su, Y., Gu, W., Wang, B., Xie, B., 2020. Powdered activated carbon facilitates methane productivity of anaerobic co-digestion via acidification alleviating: microbial and metabolic insights. *Bioresource Technology*, 313, 123706.
- Malhotra, N., Ger, T. R., Uapipatanakul, B., Huang, J. C., Chen, K. H. C., Hsiao, C. D., 2020. Review of copper and copper nanoparticle toxicity in fish. *Nanomaterials*, 10, 6, 1126.
- Md. Ariff, N. F., Hanafiah, M. A. K. M., Wan Ngah, W. S., 2017. Adsorption of Cu (II) onto cross-linked chitosan coated bentonite beads: Kinetic and isotherm studies. In *Key Engineering Materials*. 753, 243-248). Trans Tech Publications Ltd.
- Muhammed, Ö. Z., 2016. Hegzagonal bor nitrürün açık atmosferde termal davranışları. *Cumhuriyet Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fen Bilimleri Dergisi*, 37, 1, 57-64.
- Örs, D., 2019. Silika jelin bazı silanılı imin bileşikleri ile modifikasyonu ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, TÜRKİYE
- Patterson, S., Murray, H., 1970. Clays, Industrial Minerals and Rocks, *American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineering* 185-200.
- Pawar, R. R., Bajaj, H. C., Lee, S. M., 2016. Activated bentonite as a low-cost adsorbent for the removal of Cu (II) and Pb (II) from aqueous solutions: Batch and column studies. *Journal of industrial and engineering chemistry*, 34, 213-223.
- Peköz, R., Donadio, D., 2016. Effect of van der Waals interactions on the chemisorption and physisorption of phenol and phenoxy on metal surfaces. *The Journal of chemical physics*, 145, 10, 104701.
- Rinaudo, M., 2006. Chitin and chitosan: Properties and applications. *Progress in polymer science*, 31, 7, 603-632.
- Özmal, F., Duman, G., 2021. Modifiye Juglans Regia L. Yaprağı Kullanarak Sulu Çözeltilerden Reaktif Red 120'nin Biyosorpsiyonu. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 25, 256-266.

- Qasem, N. A., Mohammed, R. H., Lawal, D. U., 2021. Removal of heavy metal ions from wastewater: A comprehensive and critical review. *Npj Clean Water*, 4, 1, 1-15.
- Sahmoune, M. N., 2019. Evaluation of thermodynamic parameters for adsorption of heavy metals by green adsorbents. *Environmental Chemistry Letters*, 17, 2, 697-704.
- Salem, S. S., Fouda, A., 2021. Green synthesis of metallic nanoparticles and their prospective biotechnological applications: an overview. *Biological Trace Element Research*, 199, 1, 344-370.
- Seydioğlu, G., 2016. Bitkisel atıkların granül aktif karbon üretiminde değerlendirilmesi, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, TÜRKİYE.
- Schütz, T., Dolinská, S., Hudec, P., Mockovčiaková, A., Znamenáčková, I., 2016. Cadmium adsorption on manganese modified bentonite and bentonite-quartz sand blend. *International Journal of Mineral Processing*, 150, 32-38.
- Smith, J.M., 1981. "Chemical Engineering Kinetics", *McGraw-Hill International Book* London.
- Sun, Y., Zhou, S., Pan, S. Y., Zhu, S., Yu, Y., Zheng, H., 2020. Performance evaluation and optimization of flocculation process for removing heavy metal. *Chemical Engineering Journal*, 385, 123911.
- Suopajarvi, T., 2015. Functionalized nanocelluloses in wastewater treatment applications. *Acta Universitatis Ouluensis C*, 526.
- Sutirman, Z. A., Sanagi, M. M., Abd Karim, J., Naim, A. A., Ibrahim, W. A. W., 2018. New crosslinked-chitosan graft poly (N-vinyl-2-pyrrolidone) for the removal of Cu (II) ions from aqueous solutions. *International journal of biological macromolecules*, 107, 891-897.
- Sutirman, Z. A., Rahim, E. A., Sanagi, M. M., Abd Karim, K. J., Ibrahim, W. A. W., 2020. New efficient chitosan derivative for Cu (II) ions removal: characterization and adsorption performance. *International journal of biological macromolecules*, 153, 513-522.
- Taghipour, H., Mosaferi, M., Armanfar, F., Gaemmagami, S. J., 2013. Heavy metals pollution in the soils of suburban areas in big cities: a case study. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 10, 2, 243-250.
- Tang, H., Tao, J., Ruzsinszky, A., Perdew, J. P., 2019. van der Waals Correction to the Physisorption of Graphene on Metal Surfaces. *The Journal of Physical Chemistry C*, 123, 22, 13748-13757.
- Tian, H., Alkhadra, M. A., Bazant, M. Z., 2021. Theory of shock electrodialysis II: Mechanisms of selective ion removal. *Journal of Colloid and Interface Science*, 589, 616-621.

- Tong, L., Liang, T., Tian, Y., Zhang, Q., Pan, Y., 2022. Research progress on treatment of mine wastewater by bentonite composite. *Arabian Journal of Geosciences*, 15, 8, 1-23.
- Udaiyappan, A. F. M., Hasan, H. A., Takriff, M. S., Abdullah, S. R. S., 2017. A review of the potentials, challenges and current status of microalgae biomass applications in industrial wastewater treatment. *Journal of Water Process Engineering*, 20, 8-21.
- Vázquez-Blanco, R., Arias-Estévez, M., Bååth, E., Fernández-Calviño, D., 2020. Comparison of Cu salts and commercial Cu based fungicides on toxicity towards microorganisms in soil. *Environmental Pollution*, 257, 113585.
- Vijay, S., Kristoffersen, H. H., Katayama, Y., Shao-Horn, Y., Chorkendorff, I., Seger, B., Chan, K., 2021. How to extract adsorption energies, adsorbate–adsorbate interaction parameters and saturation coverages from temperature programmed desorption experiments. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 23, 42, 24396-24402.
- Wahyudi, A., Kurniawan, W., Husaini, A., Azis, M., Hinode, H., 2015. Potential Application of Red Mud (Bauxite Residue) in Indonesia. Red., *Seminar-Workshop on Utilization of Waste Materials*
- Wang, J., Zhuang, S., 2017. Removal of various pollutants from water and wastewater by modified chitosan adsorbents. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 47, 23, 2331-2386.
- Wenten, I. G., 2016. Reverse osmosis applications: Prospect and challenges. *Desalination*, 391, 112-125.
- Wu, S. P., Dai, X. Z., Kan, J. R., Shilong, F. D., Zhu, M. Y., 2017. Fabrication of carboxymethyl chitosan–hemicellulose resin for adsorptive removal of heavy metals from wastewater. *Chinese Chemical Letters*, 28, 3, 625-632.
- Yu, D., Hu, S., Liu, W., Wang, X., Jiang, H., Dong, N., 2020. Pyrolysis of oleaginous yeast biomass from wastewater treatment: kinetics analysis and biocrude characterization. *Renewable Energy*, 150, 831-839.
- Yu, S., Wang, X., Pang, H., Zhang, R., Song, W., Fu, D., ... Wang, X., 2018. Boron nitride-based materials for the removal of pollutants from aqueous solutions: a review. *Chemical Engineering Journal*, 333, 343-360.
- Yuliana, M., Sutrisno, R. J., Hermanto, S., Ismadji, S., Wijaya, C. J., Santoso, S. P., ... Ju, Y. H., 2020. Hydrophobic cetyltrimethylammonium bromide-pillared bentonite as an effective palm oil bleaching agent. *ACS omega*, 5, 44, 28844-28855.
- Yuşan, S., 2016. U (VI) iyonlarının ham ve modifiye edilmiş diatomit üzerine adsorpsiyon özelliklerinin kinetik ve termodinamik olarak incelenmesi. *Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 13, 3, 761-768.

- Zhang, L., Tang, S., He, F., Liu, Y., Mao, W., Guan, Y., 2019. Highly efficient and selective capture of heavy metals by poly (acrylic acid) grafted chitosan and biochar composite for wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, 378, 122215.
- Zou, C., Jiang, W., Liang, J., Sun, X., Guan, Y., 2019. Removal of Pb (II) from aqueous solutions by adsorption on magnetic bentonite. *Environmental Science and Pollution Research*, 26, 2, 1315-13



