



T.C.  
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KİMYASAL YÖNTEMLE SENTEZLENEN  
HİDROKSİAPATİT'İN ATIKSULARDAN ÇİNKO (II)  
GİDERİMİNDE KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI**

**AHMET DİZLE**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**KAHRAMANMARAŞ 2018**

**T.C.**  
**KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYASAL YÖNTEMLE SENTEZLENEN  
HİDROKSİAPATİT'İN ATIKSULARDAN ÇİNKO (II)  
GİDERİMİNDE KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI**

**AHMET DİZLE**

**Bu tez,**  
**Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında**  
**YÜKSEK LİSANS**  
**derecesi için hazırlanmıştır.**

**KAHRAMANMARAŞ 2018**

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü öğrencisi Ahmet DİZLE tarafından hazırlanan “Kimyasal Yöntemle Sentezlenen Hidroksiapatit’in Atıksulardan Çinko Gideriminde Kullanımının Araştırılması” adlı bu tez, jürimiz tarafından 06/07/2018 tarihinde oy birliği ile Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Yağmur UYSAL (DANIŞMAN) .....

Çevre Mühendisliği Bölümü

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Hakan MORCALI (ÜYE) .....

Çevre Mühendisliği Bölümü

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi İlknur ŞENTÜRK (ÜYE) .....

Çevre Mühendisliği Bölümü

Cumhuriyet Üniversitesi

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. Mustafa ŞEKKELİ .....

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

## TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada, alıntı yapılan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Ahmet DİZLE



Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

**KİMYASAL YÖNTEMLE SENTEZLENEN HİDROKSİAPATİT'İN  
ATIKSULARDAN ÇİNKO (II) GİDERİMİNDE KULLANIMININ  
ARAŞTIRILMASI**

**(YÜKSEK LİSANS TEZİ)**

**AHMET DİZLE**

**ÖZET**

Hızla gelişen dünyada, insanların temel ihtiyaçlarının çoğunluğu endüstrinin ürettiği ürün ve hizmetlerle sağlanmaktadır. Su kirlenmesinde en büyük pay sahiplerinden birisi de endüstriyel atıksulardır. Ağır metal içeren atıksular yeterli arıtma prosesleri uygulanmadan alıcı ortama verildiğinde insan ve çevre sağlığını olumsuz yönde etkilerler.

Ağır metallerden olan çinko ( $Zn^{+2}$ ), dünyada yıllık tüketimi en fazla olan metaller arasındadır. Kimyasal yönden aktif ve diğer maddelerle kolayca alaşım yapabilme yeteneğinden dolayı endüstride ham maddesi  $Zn^{+2}$  olan alaşımların ve bileşiklerin üretilmesinde kullanılır. İnsan sağlığı açısından günlük 30 mg/L üzerinde alınan  $Zn^{+2}$  dozu beyin, solunum yolu, gastrointestinal sistemde işlevsel bozukluklara yol açmaktadır.

Bu çalışmada, kimyasal yöntemle üretilen Hidroksiapatit'in  $Zn^{+2}$  iyonunun gideriminde kullanılması araştırılmıştır. Hidroksiapatitin karakterizasyonunun belirlenmesi için SEM, EDX ve FTIR analizleri yapılmış ve adsorpsiyon deneyleri laboratuvar şartlarında ortam sıcaklığında kesikli reaktörlerde sırasıyla farklı pH, adsorbent dozu, başlangıç  $Zn^{+2}$  konsantrasyonu ve temas sürelerinde gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyonun mekanizma uyumluluğunu belirlemek için Langmuir, Freundlich, Tempkin, Harkins-Jura, Scatchard ve Dubinin-Radushkevich izotermelerinin hesaplamaları yapılarak grafikleri çizilmiş ve izoterm katsayıları elde edilmiştir. Yalancı birinci ve ikinci dereceden kinetik mekanizmaları hesaplanmıştır.

Yapılan bu çalışmalar sonucunda adsorbentin en iyi giderim yaptığı; optimum pH değeri 6, adsorbent dozu 3,75 g/L, başlangıç  $Zn^{+2}$  konsantrasyonu 25 mg/L ve karıştırma süresi 45 dk olarak bulunmuştur. Bu değerlerde %88 gibi yüksek bir giderim verimi elde edilmiştir. Bu ise hidroksiapatit  $Zn^{+2}$  üzerinde etkili bir adsorbent olduğunu göstermiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Adsorpsiyon, Ağır metal, Çinko, Hidroksiapatit

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Haz/2018

Danışman: Doç. Dr. Yağmur UYSAL

Sayfa sayısı: 66

**INVESTIGATION OF THE USE OF HYDROXYAPATITE SYNTHESIZED BY  
CHEMICAL METHOD FOR THE REMOVAL OF ZINC (II) FROM  
WASTEWATER**

**(M.Sc. THESIS)**

**AHMET DİZLE**

**ABSTRACT**

In the rapidly developing world, a great part of people's basic needs are provided by goods and services produced by the industry. One of the biggest participations in water pollution is industrial wastewater. Wastewaters containing heavy metals affect to human and environmental health when discharged to the receiving environments without treatment adequately.

Zinc ( $Zn^{+2}$ ) which is heavy metal, is among the metals with the highest annual consumption quantity in the world. Because it is active as chemical, and can alloy with other minerals easily,  $Zn^{+2}$  is used in the production of several alloys and compounds that have main ingredient of  $Zn^{+2}$  in the industry.  $Zn^{+2}$  leads to functional disorders in the brain, respiratory, gastrointestinal tract when taken over 30 mg/L daily.

In this study, removal of  $Zn^{+2}$  ions with adsorption technique by using Hydroxyapatite produced by chemical method has been investigated. SEM, EDX and FTIR analyses were made to characterize Hydroxyapatite adsorbent, and the effects of pH, contact time, adsorbent dose and initial  $Zn^{+2}$  concentrations on the adsorption experiments were studied. In order to determine the adsorption mechanism, experimental data was fitted both to Langmuir, Freundlich, Tempkin, Harkins-Jura, Scatchard ve Dubinin–Radushkevich isotherms ,and their coefficients were calculated. Pseudo first order and pseudo second order kinetic mechanisms were used, and it was determined that  $Zn^{+2}$  Hydroxyapatite process fits well to second order kinetics mechanism.

As a result of these studies the best removal values were determined at optimum pH of 6, adsorbent dosage of 3.75 g/L, initial concentration of 25 mg/L, and mixing time of 45 min.  $Zn^{+2}$  removal efficiency was obtained as 88% in this optimum conditions. This study has shown that the hydroxyapatite could be used as an effective adsorbent on  $Zn^{+2}$  removal from wastewater.

**Key words:** Adsorption, Heavy metal, Hydroxyapatite, Removal, Zinc

University of Kahramanmaraş Sütçü İmam

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Environmental Engineering, June/2018

Supervisor: Doç. Dr. Yağmur UYSAL

Page Numbers: 66

## TEŞEKKÜR

Bu tez çalıŐması sűresince engin bilgi ve tecrűbelerinden faydalandığım ve çalıŐmamın her aŐamasında sağladığı bilimsel katkılardan dolayı Doç. Dr. YaĐmur UYSAL'a,

Yűksek Lisans eĐitimi boyunca yanımda olan sevgili Berkin ŬSTŬNYILDIZ, Elif Bahar DURAN'a,

Bu gűne dek aldıĐım her kararda yanımda olan, maddi ve manevi desteĐini esirgemeyen, yűrűdűĐűm yolda beni sabır ve inançla destekleyen, yoluma ıŐık tutan kıymetli aileme sonsuz teŐekkűrlerimi sunarım.

AHMET DİZLE

# İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
TEŞEKKÜR .....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİN .....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. SU KİRLİLİĞİ .....	3
2.1. Su Kirliliği ve Önemi.....	3
2.2. Atıksular.....	3
2.2.1 Atıksu karakterizasyonu .....	4
2.3. AĞIR METALLER .....	6
2.3.1. Ağır metal içeren atıkların ekoloji üzerine etkileri .....	8
2.4. ÇİNKO .....	10
2.4.1. Çinkonun tabiatta bulunuşu ve yaptığı bileşikler .....	11
2.4.2. Çinkonun endüstriyel önemi ve kullanım alanları .....	12
2.4.3. Ağır metallerin arıtım yöntemleri .....	12
2.4.3.1. Kimyasal çöktürme .....	13
2.4.3.2. Koagülasyon-Flokülasyon .....	13
2.4.3.3. Elektrokimyasal yöntemler .....	14
2.4.3.4. Flotasyon.....	15
2.4.3.5. Membran filtrasyonu.....	15
2.4.3.6. İyon değiştirme .....	16
2.5. ADSORPSİYON .....	16
2.5.1. Adsorpsiyon mekanizması .....	17
2.5.2. Adsorpsiyon türleri .....	18
2.5.3. Adsorpsiyon izotermi .....	20
2.5.3.1. Langmuir izotermi .....	20
2.5.3.2. Freundlich izotermi.....	21
2.5.3.3. Tempkin izotermi.....	22
2.5.3.4. Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi .....	22
2.5.3.5. Harkins-Jura izotermi .....	23
2.5.3.6. Scatchard izotermi .....	23
2.5.4. Adsorpsiyon kinetiği.....	24

2.5.5. Adsorpsiyona etki eden faktörler .....	25
2.5.5.1. Adsorbat yapısının etkisi .....	25
2.5.5.2. Adsorbent yapısı etkisi.....	25
2.5.5.3. pH'ın etkisi .....	25
2.5.5.4. Sıcaklık etkisi.....	26
2.5.5.5. Temas süresi etkisi.....	26
2.5.5.6. Adsorbent maddeler .....	26
2.6.HİDROKSİAPATİT .....	27
3. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR .....	29
4. MATERYAL VE METOD .....	32
4.1. Materyal .....	32
4.1.1. Hidroksiapatit sentezinde kullanılan kimyasallar.....	32
4.1.2. Araç ve gereçler.....	32
4.2. Metod .....	33
4.2.1 Adsorbentin hazırlanması .....	33
4.2.2. Adsorbentin karakterizasyonu .....	34
4.2.3. Kesikli (Batch) adsorpsiyon deneyleri .....	34
4.2.4 Adsorpsiyon kinetiği .....	34
4.2.5 Adsorpsiyon izotermi .....	34
5. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	35
5.1. Adsorbent'in Karakterizasyonu .....	35
5.1.1. FTIR yapı analizi .....	35
5.1.2. SEM / EDX analizi .....	37
5.2. Kesikli Zn <sup>+2</sup> Adsorpsiyon Deneyleri .....	41
5.2.1. pH'ın etkisi .....	41
5.2.2. Adsorbent dozunun etkisi .....	42
5.2.3. Başlangıç Zn <sup>+2</sup> konsantrasyonunun etkisi.....	43
5.2.4. Temas Süresinin Başlangıç Zn <sup>+2</sup> konsantrasyonlarına etkisi.....	44
5.3. Adsorpsiyon İzotermi .....	46
5.3.1. Langmuir izotermi .....	46
5.3.2. Freundlich izotermi .....	47
5.3.3. Tempkin izotermi .....	48
5.3.4. Dubinin-Radushkevich izotermi.....	49
5.3.5. Harkins-Jura izotermi .....	50

5.3.6. Scatchard izotermi .....	50
5.4. Adsorpsiyon Kinetiği .....	52
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	56
KAYNAKLAR.....	57
ÖZGEÇMİŞ.....	66



## ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa No
Şekil 2-1. Çinko üretimi ve tüketim zinciri .....	12
Şekil 2-2. Adsorpsiyon tanımında kullanılan terimlerin şematik açıklaması .....	17
Şekil 2-3. Adsorbentlerin sınıflandırılması .....	27
Şekil 2-4. (A) Hidroksiapatitin Birim Hücre Projeksiyonu, (B) Hidroksiapatit Yapısında Oktahedron [Ca(I)O <sub>6</sub> ] Projeksiyonu, (C) Hidroksiapatit Yapısında Oktahedral [Ca(II)O <sub>6</sub> ] Ve Tetrahedral(PO <sub>4</sub> ) Projeksiyonu, (D) Oktahedron, Oktahedral Ve Tetrahedral Projeksiyonu .....	28
Şekil 5-1. Hidroksiapatitin adsorpsiyon öncesi FTIR spektrumu .....	35
Şekil 5-2. Hidroksiapatitin adsorpsiyon sonrası FTIR spektrumu .....	35
Şekil 5-3. FTIR analiz grafiği (S: Adsorpsiyon öncesi, Y: Adsorpsiyon sonrası) .....	36
Şekil 5-4. Hidroksiapatit partiküllerinin adsorpsiyon öncesi SEM görüntüleri .....	37
Şekil 5-5. Hidroksiapatit partiküllerinin adsorpsiyon sonrası SEM görüntüleri .....	38
Şekil 5-6. Hidroksiapatitin adsorpsiyon öncesi EDX analizi için alınan SEM görüntüsü ..	39
Şekil 5-7. Hidroksiapatitin adsorpsiyon öncesi EDX analizi .....	39
Şekil 5-8. Hidroksiapatitin adsorpsiyon sonrası EDX analizi için alınan SEM görüntüsü .	40
Şekil 5-9. Hidroksiapatitin adsorpsiyon sonrası EDX analizi .....	40
Şekil 5-10. pH'ın etkisi.....	41
Şekil 5-11. Adsorbent dozunun etkisi .....	42
Şekil 5-12. Başlangıç Zn <sup>+2</sup> konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisi.....	43
Şekil 5-13. Temas süresinin farklı başlangıç Zn <sup>+2</sup> konsantrasyonlarına etkisi.....	44
Şekil 5-14. Langmuir izoterm grafiği .....	46
Şekil 5-15. Freundlich izoterm grafiği .....	47
Şekil 5-16. Tempkin izoterm grafiği .....	48
Şekil 5-17. Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm grafiği .....	49
Şekil 5-18. Harkins-Jura izoterm grafiği .....	50

Şekil 5-20. Birinci derece kinetik grafiği .....	53
Şekil 5-21. İkinci derece kinetik grafiği .....	54
Şekil 5-22. Partikül içi difüzyon modeli grafiği .....	55



## ÇİZELGELER

	Sayfa No
Çizelge 2-1. Atıksu madde içeriği .....	4
Çizelge 2-2. Endüstriyel fabrikalarda kullanılan ağır metaller .....	7
Çizelge 2-3. Atıksuların su kirliliği kontrol yönetmeliğine göre alıcı ortama deşarj standartları .....	9
Çizelge 2-4. Ağır metallerin vücuttaki sistem ve organlar üzerindeki etkileri.....	9
Çizelge 2-5. Saf çinkonun fiziksel özellikleri .....	10
Çizelge 2-6. Çinko mineralleri .....	11
Çizelge 2-7. Fiziksel ile kimyasal adsorpsiyon farkları .....	19
Çizelge 2-8. Dağılma sabiti ve elverişlilik ilkesi.....	21
Çizelge 3-1. Farklı adsorbent maddeler kullanılarak önceden yapılmış $Zn^{+2}$ Adsorpsiyon çalışmaları.....	29
Çizelge 5-1. Başlangıç $Zn^{+2}$ konsantrasyonlarının adsorpsiyon öncesi ve sonrası pH'ları .	45
Çizelge 5-2. $Zn^{+2}$ adsorpsiyon deneylerinde elde edilen optimum şartlar .....	45
Çizelge 5-3. İzoterm katsayıları.....	52
Çizelge 5-4. Adsorpsiyon kinetik katsayıları .....	55

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<b>km</b>	: Kilometre
<b>°C</b>	: Santigrat Derece
<b>Dna</b>	: Deoksiribo Nükleik Asit
<b>Rna</b>	: Ribo Nükleik Asit
<b>g</b>	: Gram
<b>mg</b>	: Miligram
<b>L</b>	: Litre
<b>dk</b>	: Dakika
<b>Cm</b>	: Santimetre
<b>Hg<sup>+2</sup></b>	: Cıva
<b>Cd<sub>2</sub></b>	: Kadmiyum
<b>Pb<sup>+2</sup></b>	: Kurşun
<b>As<sup>+5</sup></b>	: Arsenik
<b>Cu<sup>+2</sup></b>	: Bakır
<b>Cr<sup>+6</sup></b>	: Krom
<b>Co<sup>+2</sup></b>	: Kobalt
<b>Ni<sup>+2</sup></b>	: Nikel
<b>Zn<sup>+2</sup></b>	: Çinko
<b>Fe<sup>+2</sup></b>	: Demir
<b>Mn<sup>+2</sup></b>	: Mangan
<b>K</b>	: Kelvin
<b>ZnS</b>	: Sfalorit
<b>BET</b>	: Brunauer, Emmet Ve Teller
<b>FTIR</b>	: Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometre
<b>SEM</b>	: Taramalı Elektron Mikroskobu
<b>TS</b>	: Türk Standartları
<b>TSE</b>	: Türk Standartları Enstitüsü
<b>USEPA</b>	: Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı
<b>WHO</b>	: Dünya Sağlık Örgütü
<b>D-R</b>	: Dubinin–Radushkevich

## 1. GİRİŞ

Dünyada yaygın olarak kullanılan ekonomik ve toplumsal öngörülere göre, ekonomik büyümenin şartı, daha fazla kaynak bularak üretmek ve daha fazla tüketmektir. Yüksek standartlarda yaşama çabasının getirdiği tüketim alışkanlığının karşılanması için kaynak arayışı ile sonsuz bir kaynak olarak düşünülen doğal kaynaklar acımazsızca yok edilmektedir. Bu sebeple, bilinçsiz üretim ve tüketimin oldukça fazla olduğu bu dönemde atıklar da doğaya ve ekolojik dengeye zarar verebileceği düşünülmeden rastgele atılmaktadır.

Hızla artan nüfusa oranla gelişen sanayi ve kentleşme ile ekonomik, sosyal ve politik sorunlar çevre kirliliğini de beraberinde getirmiştir. Bu amaçla, çevre kirliliği ile mücadele için atıkların sistematik olarak bertarafı hedeflenmiş, kirleticilerin deşarj miktarları ilgili sınır değer verileri, çevre riskini en aza indirebilecek derecede belirlenmeye çalışılmıştır. Etkilerini azaltmak amacıyla arıtma metotları araştırılmış, teknik ve yasal önlemler alınmıştır.

Çevre açısından sorun teşkil eden, toksik metallerin kullanıldığı çok sayıda fabrikalar vardır. Bu fabrikalarda kullanılan en yaygın ağır metaller; çinko, krom, bakır, kalay, gümüş, altın, nikel ve civa'dır. Bu ağır metallerden özellikle çinko, yaygın endüstriyel kullanımı ile dikkat çekmektedir. Madencilik, kauçuk sanayi, seramik ve beton, plastik ve yer kaplama malzemesi, kozmetik, boya ve kaplama, katalizör, ağız ve diş sağlığı alanı vb. birçok alanda önemli miktarda kullanılmakta ve alıcı ortama deşarj edilmektedir. Çinkonun birçok alanda kullanımının artması ve yüksek dereceli çinko cevherlerinin tüketilmesi nedeni ile düşük seviyeli cevherden, seyreltik sulu çözeltilerden ve bünyesinde çinko barındıran atıksulardan çinkonun seçici olarak ayrıştırılması ve yeni teknolojilerin geliştirilmesi gerekli hale gelmiştir. Teorik olarak atıksulardan ağır metal gideriminin iki ana nedeni vardır. Birincisi toksisitenin azaltılması, ikincisi ise ekonomik değeri yüksek olan metallerin geri kazanılmasıdır.

Atıksularda ağır metal gideriminde genellikle kimyasal çöktürme, koagülasyon ve flokülasyon, flotasyon, membran filtrasyonu, ters osmoz, evaporasyon ve elektrokimyasal yöntemler vb. kullanılmaktadır. Bu yöntemlerden bazılarında işletim zorluğu, fazla enerji tüketimi ve kurulum maliyeti, istenilen giderim veriminin sınırlı olması gibi dezavantajlar vardır. Bu nedenle, kullanımı kolay ve yüksek giderim verimine sahip adsorpsiyon

yöntemlerinin atıksu ve su arıtımında kullanımı giderek yaygınlaşmıştır. Adsorpsiyon yöntemlerinde ise yeni adsorbent maddelerin bulunması ile giderim veriminin artırılması, gereksiz kimyasal madde kullanımının azaltılması hedeflenmektedir. Birçok araştırmacı konu ile ilgili yeni arayışlarda bulunmuştur. Hidroksiapatit bu alanda gözenekli yapıya sahip olması nedeniyle yüksek giderim verimliliği, biyo uyumluluğu, uygun stabilitesi ve düşük üretim maliyeti ile biyolojik boyalar, ağır metaller, florür ve nitrat iyonları konsantrasyonlarını önemli miktarda azalttığı birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir.

Bu çalışmada, Hidroksiapatitin atıksulardan  $Zn^{+2}$  giderimine etkisi incelenmiştir. Kesikli adsorpsiyon deneylerinde pH, adsorbent dozu, başlangıç konsantrasyonu ve temas süresinin giderim verimine etkisi incelenip optimum şartlar bulunmuştur. Son aşamada ise deneysel çalışmalarda elde edilen sonuçların Langmuir, Freundlich, Tempkin, Dubinin–Radushkevich, Harkins-Jura ve Scatchard adsorpsiyon izotermeleri ve adsorpsiyon kinetiğine uyumluluğu tartışılmıştır.

## 2. SU KİRLİLİĞİ

Çevre kirliliğinin en başında su kirliliği bulunmaktadır. Hızlı sanayileşme ve artan kentleşme denizler, nehirler, göller ve rekreasyon alanlarına yüklü miktarda kirletici yükler bırakmaktadır. Su kirliliği, genellikle insanların sebep olduğu faaliyetler sonucunda oluşan ve suyun yapısında olumsuz etki bırakan kirlilik olarak tanımlanmaktadır. Bozulan ekolojik dengeler sonucunda diğer canlılar da bu kirliliğe neden olabilmektedir. Bu sebepten dolayı su kirliliği doğal kirlenme ve antropojen kirlenme olarak ikiye ayrılmaktadır.

Doğal kirlenme; depremler ve erozyonlar sonucu inorganik maddelerin artması, bitki ve hayvanların yaşamsal atıkları ve ölümleri sonucu oluşan kirlilik, aşırı büyüyen algler, su bitkileri ve mikroorganizmalar oluşturmaktadır (Turna ve Yavuz, 2016).

Antropojen kirlenme, insan kaynaklı olup evsel, endüstriyel ve tarımsal faaliyetler sonucu oluşan kirliliktir. Bu kirliliğe sahip sular, bünyesinde önemli organik bileşikler, yağlar, proteinler, karbonhidratlar, üre ve petrol artıklar, deterjanlar, zirai ilaçları ve sentetik maddeler bulunduran sulardır (Turna ve Yavuz, 2016).

### 2.1. Su Kirliliği ve Önemi

Dünya üzerinde toplam su miktarı 1,4 milyar km<sup>3</sup>'tür. Bu suların %97,5'i okyanuslarda ve denizlerde tuzlu su kaynağı olarak, %2,5'i ise akarsu ve göllerde tatlı su kaynağı olarak bulunmaktadır. Az bulunan tatlı su kaynaklarının %90'ının kutuplarda ve yeraltında bulunmasından dolayı insanların kolayca ulaşabileceği elverişli tatlı su kaynakları oldukça az olduğu görülmektedir (Mohan ve ark. 2007). Yaşamsal faaliyetlerin devam edebilmesi için içilebilir ve kullanılabilir suyun, sürekli bir biçimde güvenilebilir yenilenebilir olması gerekmektedir.

### 2.2 Atıksular

Atıksu; evsel, endüstriyel ve tarımsal faaliyetler sonucu su kaynaklarının fiziksel, kimyasal, biyolojik ve ekolojik özelliklerinin bozularak insan sağlığı, canlı yaşamı ve suyun diğer alanlarda kullanılmasını engelleyecek hale gelecek şekilde çeşitli kirletici yüklerinin birleşiminden oluşan bir karışımdır. Çizelge 2-1'de atıksuyu oluşturan maddeler gösterilmiştir.

Evsel atık sular, doğal görünümünden uzak, renkli ve içinde çözünebilen veya çözünemeyen maddeler bulunan organik ve inorganik karışımlar içermektedir. Bu atık sular içerisinde bakteri, protozoa, virüsler, helmint gibi patojenik olabilecek mikroorganizmalar, temizlik ve kişisel bakım ürünlerinin kullanımı sonucu kimyasal madde türleri bulunmaktadır (URL-1).

Endüstriyel atıksular, endüstrilerde ham madde işlenmesi ve hizmet üretilmesi sırasında oluşan atıksulardır. Bu atıksular, yıkama, kaynatma, kalite kontrol, ısıtma veya soğutma, ekstraksiyon ve ayırma işlemleri sonucu oluşmaktadır. Ayrıca tesiste çalışanların barınma, yemekhane ve banyo kullanımlarından gelen evsel nitelikli atıksuları da içermektedir. Endüstriyel atık sularda yağ ve gres, petrol ve petrol ürünleri, ağır metaller, fenoller vb. maddeler içermektedir (URL-1).

**Çizelge 2-1.** Atıksu madde içeriği (Metcalf, 2003)

Fiziksel Özellikler	Kimyasal Bileşenler			Biyolojik Bileşenler
	Organik Maddeler	İnorganik Maddeler	Gazlar	
Katı maddeler	Karbonhidratlar	pH	Metan	Canlı hücreler
Sıcaklık	Yağ ve Gres	Azot	Oksijen	Bitkiler
Renk	Pestisitler	Fosfor	Hidrojen	Tek hücreliler
Koku	Fenoller	Alkalinite	Sülfür	Virüsler
	Proteinler	Klorürler		
	Yüzey aktif maddeler	Ağır metaller		
		Sülfür		
		Toksik bileşenler		

### 2.2.1 Atıksu karakterizasyonu

Atıksuların karakteristik yapısı fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerin tespiti ile belirlenir. Atıksuların karakterizasyonunu belirlemek; kanalizasyon şebekelerinin, arıtım tesislerinin ve deşarj ünitelerinin tasarımı, işletimi ve çevre kalite yönetiminde gereklidir.

### 2.2.1.1 Fiziksel özellikleri

- **Renk**, içilebilir nitelikte olan bir su renksizdir. Atıksularda bulunan organik ve inorganik maddeler su içerisinde çözünerek suda renk oluşumuna neden olmaktadır.
- **Koku**, atıksu içerisindeki organik maddelerin bozunması sonucunda oluşan gazlar kokuya sebebiyet vermektedir.
- **Toplam katı madde**, atıksu içerisinde çözünmemiş veya askıdaki katı maddelerin tamamıdır. Genellikle çamur ve kil mineralleri, kolloidal organik maddeler, plaktonlar, kaya ve toprak taneleri oluşturmaktadır.
- **Sıcaklık**, atıksu sıcaklığı arıtma prosesinde hem biyolojik hem de kimyasal reaksiyonlar için önemlidir. Atıksu sıcaklığı 10-20°C arasındadır. Özellikle nitrifikasyon için sıcaklık önemlidir (URL-2).

### 2.2.1.2 Kimyasal özellikleri

- **Biyokimyasal oksijen ihtiyacı**, atıksularda kirlilik derecesini ifade etmektedir. Ancak atıksuların bileşimleri çok değişken oldukları için içerisinde bulunan maddeleri bir formülle belirlemek mümkün değildir. Bu yüzden bu madde konsantrasyonlarını ifade etmek için biyokimyasal oksidasyon esnasında harcanan oksijen miktarı esas alınarak ölçüm yapılmaktadır. Biyokimyasal oksidasyon atıksu içerisinde bir yanma reaksiyonu olup bu yanma sırasında suda çözülmüş oksijen kullanılır.
- **Kimyasal oksijen ihtiyacı**, evsel ve özellikle endüstriyel atıksularda kirlilik derecesini belirlemede kullanılan diğer bir parametredir. Biyokimyasal oksijen ihtiyacından farklı olarak organik maddelerin biyokimyasal reaksiyonlarla değil de redoks reaksiyonlarıyla oksidasyon esasına dayanır.
- **pH**, atıksuda hidrojen iyonlarının aktivesi cinsinden, o atıksuyun asidik, bazik veya nötr durumunu ifade etmektedir. Açılımı 'Power of Hydrogen' yani hidrojenin gücü anlamına gelmektedir.
- **Azot ve Fosfor maddeleri**, mikroorganizmalar ve yararlı bakterilerin büyümesi için gerekmektedir. Bu maddeleri besi elementleri (nütrient) denir. Azot, proteinlerin sentezi için gerekli olduğundan, atıksuların biyolojik arıtımında azot konsantrasyonunun bilinmesi gerekmektedir. Fosfor, alg ve diğer

mikroorganizmaların çoğalması için önemlidir. Sularda fosfat olarak ifade edilmektedir. Genellikle evsel atıksularda fazla miktarda bulunmaktadır.

- **Klorür**, atıksularda çok yaygın bir biçimde bulunan iyondur. Atıksu deşarjı sırasında yeraltı sularına çözünme yolu veya tatlı-tuzlu su girişimleri sonucu karışmaktadır. İnsan sağlığı açısından atıksu veya içme sularında belirli bir miktarın üzerine çıkmaması gerekmektedir.
- **Alkalinite**, kuvvetli bazlar ile zayıf asit köklerinden kaynaklanmaktadır. Asitleri nötralize kapasitesinin bir ölçüsüdür. pH değişimlerine karşı direnç sağlamaktadır. Nitrifikasyon evresinde ototrofik prosesler için gereklidir. Kalsiyum karbonatla ifade edilmektedir.
- **Gazlar**, atıksular azot, oksijen, karbondioksit, amonyak ve metan gazları bulunmaktadır. Atıksuda oksijen, mikroorganizmaların oksijen tüketimi nedeniyle düşük seviyededir. Metan, organik maddelerin parçalanmasının yan ürünü olarak ortaya çıkmaktadır.
- **Ağır metaller**, genellikle endüstriyel atıksularda bulunmaktadır. Bakır, çinko, nikel, kurşun, krom, cıva gibi ağır metal maddeleri ve yaptıkları bileşikler mikroorganizmalar için toksik etki yapmaktadır. Atıksuyun biyolojik artımında sıkıntı yaratmaktadır (URL-2).

### 2.2.1.3 Biyolojik özellikleri

- **Virüsler**, DNA ve RNA içeren, hücre içi veya hücre dışında bulunabilen, hücre yapısı olmayan ve tek başlarına metabolik aktiviteleri bulunmayan toksik canlılardır.
- **Bakteriler**, organik atıklarda bolca bulunmaktadır. En basit ilkel ve tek hücreli yuvarlak, çubuk vb. mikroorganizmalardır. Organik madde giderimde önemli rol oynamaktadır. Aktif çamur sisteminde 300'den fazla bakteri türü içermektedir (URL-2).

## 2.3. AĞIR METALLER

Ağır metaller, hidrojeokimyasal döngüleri büyük oranda insanlar tarafından hızlandırılan elementler grubundadır. Bu elementlerden iz ve mikro elementler canlı dokularında bulunabilme, bu elementleri kültür bitkileri küçük çapta da olsa besin amacıyla köklerde tutmaktadır. Ancak, gerek biyolojik birikim süreci ve gerekse insan,

hayvan ve bitkilerin bu elementlerin yoğunlukla buldukları ortamlarda kalmaları direkt olumsuz etkileri neden olmaktadır (Uzun, 2014).

Ağır metaller, yoğunlukları  $4,5 \text{ g/cm}^3$ 'den yüksek olan metaller sınıfındadır. Periyodik tabloda geçiş metalleri olarak bilinen, bazı yarı metaller, lantanitler ve aktinidleri de içermektedir. Doğada 70'den fazla ağır metal vardır. Yer kabuğunda doğal olarak bulunup, bozunmaya uğramazlar. Ağır metaller toksik metaller, değerli metaller, radyonüklit metallerdir olarak 3 sınıfa ayrılmaktadır. Toksik metaller grubunda kurşun, kadmilyum, krom, çinko, krom, demir, kobalt, bakır, nikel, cıva ve kalay yer almaktadır (Kuber ve ark. 2008).

Ağır metallerin çevreye salınımlarının en önemli kaynağı Çizelge 2-2'de gösterilen endüstriyel fabrikalardır.

**Çizelge 2-2.** Endüstriyel fabrikalarda kullanılan ağır metaller (San, 2007)

Endüstri Adı	As <sup>+5</sup>	Cd <sup>+2</sup>	Co <sup>+2</sup>	Cr <sup>+6</sup>	Cu <sup>+2</sup>	Fe <sup>+2</sup>	Hg <sup>+2</sup>	Mn <sup>+2</sup>	Ni <sup>+2</sup>	Pb <sup>+2</sup>	Sb <sup>+5</sup>	Se <sup>+6</sup>	Sn <sup>+4</sup>	Ti <sup>+2</sup>	Tl <sup>+3</sup>	V <sup>+5</sup>	Zn <sup>+2</sup>
Metal Alaşımı	■	■	■	■	■			■	■	■	■	■		■			■
Batarya ve Pil Üretimi							■	■	■	■		■					■
Tarım	■						■	■					■	■			
Seramik ve Cam Üretimi	■		■						■	■		■			■		
Kimya, İlaç, Dişçilik	■	■		■	■		■			■	■	■	■			■	■
Kaplama		■		■	■					■			■				■
Elektronik Cihaz Üretimi							■				■						
Gübre	■	■		■			■	■	■	■							■
Fosil Yakıt Yakımı	■	■					■			■	■	■					
Madencilik	■	■		■	■		■	■	■	■	■	■		■	■		■
Boya ve Pigment	■	■	■	■	■				■	■	■	■		■			■
Petrol Rafinasyonu	■		■	■	■				■	■						■	■
Makine					■	■				■							
Plastik Üretimi		■								■							
Kağıt Üretimi				■	■		■			■							
Tekstil	■			■	■												

### 2.3.1. Ağır metal içeren atıkların ekoloji üzerine etkileri

Endüstriyel işlemlerde üretilen atık su genellikle inorganik kirleticiler ve organik zehirli maddeler içermektedir (Choi ve Lee, 2015). Özellikle; kadmiyum, kurşun, bakır ve krom dahil olmak üzere çeşitli bileşikler, kimya endüstrisi ve madencilikte yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu ağır metal kirleticileri, su ortamında fiziksel ve kimyasal değişimlere neden olmakta ve su ortamının kalitesini değiştirerek canlı yaşamını olumsuz etkilemektedir (Choi ve ark. 2016).

Endüstriyel kaynaklı ağır metal içerikli atık ve atıksular en son toprakta bulunmaktadır. Bu atıklar çamurlara tutunmuş halde çok uzaklara kadar taşınabilmektedirler (Sönmez, 2015). Ağır metale doymuş olan çamurlar aynı zamanda yüzey ve yeraltı sularını da kirletmektedir. Asidik topraklarda bitkilerin ağır metal alımı daha kolaydır. Bu sebeple ağaç kökleri ve yaprakları, kabukları ve gövdeleri ağır metal içerebilmektedir. Bünyesinde bulundurdukları ağır metaller bitkileri ve ağaçları enzimsel faaliyetlerinde değişim, biyolojik bileşiklerine karışarak nütrient ve vitamin yapılarında bozulmaya neden olmaktadır. Bu durum ekolojik döngüyü düşündüğümüzde bu bitkiler bağımlı olan hayvanları da etkilemektedir. Bundan dolayı hayvan vücutlarında da ağır metal birikebilmektedir (Uzun, 2014).

Bünyesinde yüksek miktarlarda ağır metal bulduran hayvanlar karaciğer ve beyin tahribatı, yüksek kan basıncı gibi durumlarla karşı karşıya kalabilmektedir. Toprak bulunan önemli ayrıştırıcılardan solucanlar ve mikroorganizmalar da ağır metal kirliliği karşısında oldukça hassastır. Düşük konsantrasyonlarda ölebildikleri için toprağın yapısı ve bundan dolayı tüm bir ekosistem zarar görebilmektedir. Okyanus ve denizlerdeki ağır metallere dolay balıklar, ıstakozlar, karidesler vb. deniz canlıları bünyesinde birikebilmektedir (Liu ve ark. 2006).

Ağır metallerin su kirliliği deşarj standartları ve insan sağlığına verdiği zararlar detaylı bir şekilde Çizelge 2-3 ve Çizelge 2-4 'de belirtilmiştir.

**Çizelge 2-3.** Atıksuların su kirliliği kontrol yönetmeliğine göre alıcı ortama deşarj standartları  
(Argun ve Dursun, 2006)

SU KALİTE PARAMETRELERİ	SU KALİTE SINIFLARI			
	I	II	III	IV
1.Cıva ( $\mu\text{g Hg}^{+2}/\text{L}$ )	0.1	0.5	2	>2
2.Kadmiyum ( $\mu\text{g Cd}^{+2}/\text{L}$ )	3	5	10	>10
3.Kurşun ( $\mu\text{g Pb}^{+2}/\text{L}$ )	10	20	50	>50
4.Arsenik ( $\mu\text{g As}^{+5}/\text{L}$ )	20	50	100	>100
5.Bakır ( $\mu\text{g Cu}^{+2}/\text{L}$ )	20	50	200	>200
6.Krom (top.) ( $\mu\text{g Cr}/\text{L}$ )	20	50	200	>200
7.Krom ( $\mu\text{g Cr}^{+6}/\text{L}$ )	<0,1	20	50	>50
8.Kobalt ( $\mu\text{g Co}^{+2}/\text{L}$ )	10	20	200	>200
9.Nikel ( $\mu\text{g Ni}^{+2}/\text{L}$ )	20	50	200	>200
10.Çinko ( $\mu\text{g Zn}^{+2}/\text{L}$ )	200	500	2000	>2000
13.Demir ( $\mu\text{g Fe}^{+2}/\text{L}$ )	300	1000	5000	>5000
14.Mangan ( $\mu\text{g Mn}^{+2}/\text{L}$ )	100	500	3000	>3000

**Çizelge 2-4.** Ağır metallerin vücuttaki sistem ve organlar üzerindeki etkileri  
(Argun ve Dursun, 2006)

Ağır Metaller	Sistem/Organ	Ağır Metal Etkisi
$\text{Hg}^{+2}$ $\text{Pb}^{+2}$	Merkezi Sinir Sistemi	Beyinde tahribat Nörolojik fonksiyonların azalması
$\text{Cd}^{+2}$	Böbrek	Glomerular tahribat
$\text{Hg}^{+2}$ , $\text{As}^{+5}$	Üreme sistemleri	Çocuk düşürme
$\text{Pb}^{+2}$ $\text{Cd}^{+2}$ $\text{As}^{+5}$	Kan Dolaşımı	Kan hücresi üretimi azalması Hafif anemi (kan eksikliği)
$\text{Cd}^{+2}$ $\text{As}^{+5}$ $\text{Hg}^{+2}$ $\text{Se}^{+6}$ $\text{Zn}^{+2}$ $\text{Cu}^{+2}$	Solunum Sistemi	Anfizem Hücre aralarındaki lifli bağ dokunun artması Bronşit etkileri, Solunum yolları iltihabı Akut zehirlenmeler
$\text{Hg}^{+2}$ $\text{Cu}^{+2}$	Beyin	Deformasyon
$\text{As}^{+5}$	Karaciğer	Siroz
$\text{Cd}^{+2}$	Akciğer	Kanser
$\text{As}^{+5}$	Cilt	Kanser
$\text{Cd}^{+2}$ $\text{Se}^{+6}$ $\text{Zn}^{+2}$	İskelet	Osteomoloz Dişlerde çürüme Adele ve eklem ağrıları
$\text{Cd}^{+2}$ $\text{As}^{+5}$	Kromozom	Kromozomal bozukluk

## 2.4. ÇİNKO

Çinko elementi Zn ile ifade edilmektedir. Geçiş elementlerinden olan çinko, periyodik tabloda 2B grubu ve 4. periyotta bulunmaktadır. Birim hacim miktarı  $7,14 \text{ g/cm}^3$ , atom numarası 30, atom kütlesi  $65,409 \text{ g/mol}$ , kaynama noktası  $907^\circ\text{C}$ , erime noktası  $420^\circ\text{C}$  olan parlak, kırılğan, sert ve açık gri renkli metaldir. Çinko elementi +2 değerlik olup iyonik bağ yapmaktadır. Çinkonun önemli özellikleri Çizelge 2-5'te verilmiştir (DPT, 2001).

Çinko, peptidlerin ve nükleik asitlerin metabolizmasında rol almaktadır. Çeşitli enzimlerin aktivitesini uyarmakta ve immünolojik sistemin çalışmasını kontrol etmektedir. Çinko eksikliği ve çinko aşırı doz arasındaki fark çok azdır. Çinko eksikliği beyin, timüs, deri ve üreme sistemi ile ilgili problemlere yol açabilir.  $100 \text{ mg/gün}$  üzerindeki çinko dozu; beyin, solunum yolu, gastrointestinal sistem ve prostatın işlev bozukluğuna yol açabilmektedir (Hao ve ark, 2014; Plum ve ark. 2010).

Çizelge 2-5. Saf çinkonun fiziksel özellikleri (DPT, 2001)

Erime Sıcaklığı	$420^\circ\text{C}$
Kaynama Sıcaklığı	$906^\circ\text{C}$
Kristal Yapısı	Hegzagonal
Kafes Parametreleri (%99.99 Zn)	$a= 2.66 \text{ \AA}$ , $b= 4.936 \text{ \AA}$ , $c/a= 1.856$
Yoğunluk	$20^\circ\text{C}$ 'de $7.14 \text{ g/cm}^3$ , erm.nok.da $6.56 \text{ g/cm}^3$
$30^\circ\text{C}$ Sıkıştırılabilirlik Katsayısı	$6= 1.69 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{kg}$
Elastiklik Modülü	$E=10000 \text{ kg/mm}^2 (20^\circ\text{C})$
Burulma Modülü	$F=3935 \text{ kg/mm}^2 (20^\circ\text{C})$
Spesifik Isı	$0^\circ\text{C}$ 'de 0.381, $20^\circ\text{C}$ 'de 0.385, $100^\circ\text{C}$ 'de 0.398 $2008^\circ\text{C}$ 'de 0.414 ve $300^\circ\text{C}$ 'de 0.420 $\text{g}^\circ\text{K}^{-1}$
Isı İletkenliği	$0^\circ\text{C}$ 'de 116, $100^\circ\text{C}$ 'de 109, $400^\circ\text{C}$ 'de 97, $460^\circ\text{C}$ 'de $60 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Lineer Genleşme	$29.05 \times 10^{-3} (20-100^\circ\text{C})$
Spesifik Elektrik İletkenliği	$0^\circ\text{C}$ 'de 18.1, $25^\circ\text{C}$ 'de 16.82, $100^\circ\text{C}$ 'de 12.17 m. ohm'. $\text{mm}^{-2}$
Elektrik Direncinin Sıcaklık Katsayısı	0.00417
Süper İletkenliğe Geçiş Sıcaklığı	0.905 K
$20^\circ\text{C}$ 'de	
Normal Potansiyeli	0.763 V
Yüzey Gerilimi (%99.99 Zn)	$420^\circ\text{C}$ 'de 750, $500^\circ\text{C}$ 'de 790 mN/m

Çinko, mineral asitleri ile tepkimeye girip H<sub>2</sub> gazı çıkışıyla çözünmektedir. Toz yapıdaki çinkonun reaksiyona girme eğilimi oldukça yüksektir. Fakat yanıcı değildir. Oksijen, kükürt ve klor gibi elementlerle yüksek sıcaklıklarda şiddetli reaksiyona girerler (DPT, 2005).

#### 2.4.1. Çinkonun tabiatta bulunuşu ve yaptığı bileşikler

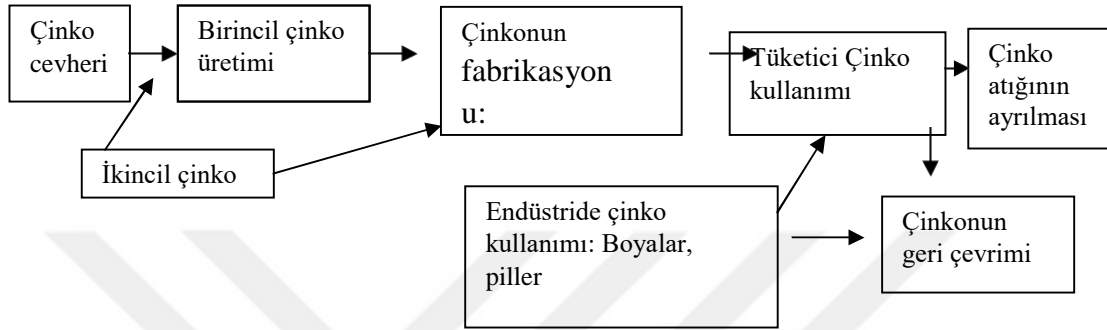
Çinko doğaya çok az miktarlarda dağılmış halde bulunmaktadır. Özellikle volkanik kayalarda daima çinkoya rastlanmaktadır. Yer kabuğu içerisinde kütlece %0,02 oranında yer almaktadır. Çinko minerali içerisinde blendi denilen Sfalerit (ZnS) en önemlilerindendir. Normal standartlarda %67,90 çinko içerir. Sülfatın hegzagonal yapısındaki Vurtzit çok daha az miktarda çinko bulunmaktadır (Zhu ve ark. 2009).

Çizelge 2-6. Çinko mineralleri (DPT, 2005)

Mineral Grubu	Mineral Adı	Kimyasal Formülü
Sülfürler	Sfalerit(Çinko blend, zinkblend)	ZnS
	Vurtzit( Strahlblend)	ZnS
	ZnS	4ZnS+ZnO Zn <sub>5</sub> S <sub>4</sub> O-4ZnS.ZnO
	Zinc-Teallite	(Pb, Zn)SnS <sub>2</sub>
Sülfatlar	Goslarit(Zincvitriol)	ZnSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O
	Zinc-Melanterit	(Fe, Zn)SO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O
	Zinc- Copper Melanterit	(Fe, Zn)SO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O
Karbonatlar	Simitsonit(Galmay, Zinkspat)	ZnCO <sub>3</sub>
	Hidrozinkit(Zincblute)	ZnCO <sub>3</sub> .3Zn(OH) <sub>2</sub>
	Zinkokalsit	(Ca, Zn)CO <sub>3</sub> (Bir kalsit çeşitidir)
	Nicholsonite	(Ca, Zn)CO <sub>3</sub> (Bir aragonit çeşiti)
	Aurichalcite	2(Zn, Cu)CO <sub>3</sub> .3(Zn, Cu) OH <sub>2</sub>
Silikatlar	Hemimorfit(Kalamin, Kieselzinkers)	H <sub>2</sub> Zn <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> (ZnOH) <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>
	Vilemit(Troostite)	Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> .2ZnO.SiO <sub>2</sub>
	Hardystonite	Ca <sub>2</sub> ZnSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub> .2CaO.ZnO.2SiO <sub>2</sub>
	Danalite	3(Fe,Zn,Mn) Be SiO <sub>4</sub> ZnS
Oksitler	Zinkit (Rotzinkerz,Çinko Beyazı)	ZnO
	Zinkspinel (Gahnit, Automolit)	ZnO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Zincdibraunite	ZnO.2MnO <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O
	Hetaerolite (Zinc, Hausmanite)	ZnO.Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Kreittonite(Zinc, Irongahnit)	(Zn, Fe, Mg)O.(Al, Fe) <sub>2</sub>
	Dysluite (Zinc, Manges-Irongahnit)	(Zn,Fe,Mg)O.(Al, Fe) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Diğer Mineraller	Fanklinite(Zincoferrit)	(Zn,Fe,Mn).(Fe,Mn <sub>2</sub> )O <sub>4</sub>
	Colusit	(Cu,Fe,Mo,Sn,Zn).4(S,As,Te,Sb)
	Zincaluminit	2ZnSO <sub>4</sub> .4Zn(OH) <sub>2</sub> 6Al(OH) <sub>3</sub> .5H <sub>2</sub> O
	Hopeite	Zn <sub>3</sub> P <sub>2</sub> O <sub>8</sub> .4H <sub>2</sub> O
	Tarbutite	Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .Zn(OH) <sub>2</sub>

#### 2.4.2. Çinkonun endüstriyel önemi ve kullanım alanları

Son zamanlardaki endüstrileşme sonucunda kişi başına düşen çinko tüketim oranı, yüksek seviyede endüstri bulunduran Batı Avrupa ülkelerde kişi başına çinko tüketimi 6,30 kg/kişi, Kuzey Amerika 3,90 kg/kişi seviyelerindedir. Az gelişmiş ülkelere bakıldığında bu veriler 0.150 kg/kişi'ye kadar düşmektedir. Dünya genelinde ise 1,2 kg/kişi civarındadır (Demir, 2007; DPT, 2001).



Şekil 2-1. Çinko üretimi ve tüketim zinciri (Ellen ve Dijkema, 2004)

Çinkonun kullanım alanları;

- Çelik ve diğer metallerin galvanize edilmesinde,
- Otomotiv endüstrisinde döküm kalıplarda,
- Pirinç, nikel-gümüş ve alman gümüşü gibi alaşımların yapımında,
- Su bazlı boya yapımında,
- Lastik sanayinde aktivatör madde görevinde,
- Cilde uygulanan bazı merhem yapımında,
- Oksitlenmiş haliyle sabun ve yazıcı mürekkebinde
- Çinko klorür haliyle deodorant ve ahşap korucu maddelerde,
- Çinko sülfür haliyle karanlıkta parlak veren pigment olduğu için saat ve levha yapımında kullanılmaktadır (DPT, 2005).

#### 2.4.3. Ağır metallerin arıtım yöntemleri

Atıksu arıtımı; kirlenmiş, fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerini yitirmiş suların, bu özelliklerini tekrar suya kazandırmak için yapılan çalışmaların tümüne denilmektedir.

Ülkemizde 2014 yılı itibariyle belediyeler ait kanalizasyon şebekelerinden toplanan 4,3 milyar m<sup>3</sup> atıksuyun %44'ü akarsuya, %3'ü baraja, %2'si göl-gölet'e, %44'ü araziye

ve %6'sı diğer alıcı ortamlara deşarj edilmektedir. Kanalizasyondan deşarj edilen 4,30 milyar m<sup>3</sup> atıksuyun 3,50 milyar m<sup>3</sup>'ü atıksu arıtma tesislerinden arıtılmıştır (TÜİK, 2014). Arıtılmakta olan atıksuların %33'ü biyolojik, %25'den fazlası fiziksel ve %42'si kimyasal arıtma yöntemleri kullanılmaktadır (Waranusantigul ve ark. 2003).

Ağır metal içeren atıksuların arıtımı, içinde bulunan ağır metalin türüne, özelliklerine, suda bulunma şekline, debisine, deşarj standartlarına göre seçilmektedir. Bu atıksuların arıtım yöntemleri Kimyasal çöktürme, Koagülasyon, Flokülasyon, Elektrokimyasal çöktürme, Flotasyon, Membran filtrasyon, İyon değiştirme ve Adsorpsiyon olarak sıralanabilir.

#### **2.4.3.1. Kimyasal çöktürme**

Ağır metallerin giderimi için en sık kullanılan yöntemlerdendir. Kimyasal çöktürme, mekanik arıtımda giderilmeyen çözünmüş veya askıda kalan ağır metalleri çökebilecek hale getirmek için metalin özelliğine göre uygun kimyasallar eklenerek atıksudan çökelme yöntemiyle ayrılmasıdır. Bu işlem sırasında karıştırma olmaksızın askıda katı maddeler eklenen kimyasallar ile floklaştırılarak çökelme meydana gelmektedir. Daha sonra çöken çamur sudan uzaklaştırılmaktadır.

Ligand olarak adlandırılan kompleks yapıcı maddelerin sudaki varlığı metallerin koordinasyon bağları olarak bilinen güçlü bağlarla bu maddelere bağlanarak suda çok çözünen kompleks bileşiklerinin oluşmasına sebep olur. Suda güçlü kompleks yapıcı maddelerin olmaması durumunda bile ligand özellik gösteren OH<sup>-</sup> iyonlarının varlığı özellikle yüksek pH'da kompleks türlerin oluşumuna neden olmaktadır (Duranoğlu, 2012).

Sülfür çöktürmesinde ağır metaller hidrojen sülfür veya demir sülfür, sodyum sülfür gibi bir sülfür tuzu kullanılarak metal sülfürler olarak çöktürülebilir. Ağır metal sülfürlerin çözünürlükleri alkali pH'larda metal hidroksitlere göre daha az olduğundan hidroksit çöktürmesine göre daha verimlidir (Duranoğlu, 2012).

#### **2.4.3.2. Koagülasyon-Flokülasyon**

Koagülasyon (pıhtılaşma) prosesi eklenen koagülant maddeler tarafından kolloidal partiküllerin destabilizasyonu ve sedimantasyonuna dayanır. Koagülant maddelerden bazıları;

Alüminyum sülfat (Alüm)	= $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$
Sodyum alüminat	= $NaAlO_2$ veya $Na_2Al_2O_4$
Ferri Klorür	= $FeCl_3 \cdot 6H_2O$
Ferri Sülfat	= $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$
Ferro Sülfat	= $Fe_2(SO_4) \cdot 7H_2O$

Eklenen koagülant maddeler ve hızlı karıştırma ile kararlılığını kaybeden partiküller floklar oluşturmaktadır. Floklaşma sırasında yavaş karıştırma uygulanmaktadır. Flok oluşumunun ardından koagülasyon işlemi flokülasyon prosesi ile devam etmektedir. Bu proses genel olarak pH ayarlaması ve koagülant madde eklenmesini kapsamaktadır. Kimyasal tüketiminden kaynaklanan yüksek işletme maliyeti ve bu proses ile çamur hacminin artması koagülasyon-flokülasyon prosesinin dezavantajlarından (URL-3).

#### **2.4.3.3. Elektrokimyasal yöntemler**

Elektrokimyasal çöktürme, serbest iyon içeren çözelti içerisine bırakılan elektrotların oksidasyon-redüksiyon reaksiyonları ile gerçekleşen arıtım prosesidir. Ağır metalleri giderebilen ve geri kazanım yapabilen bir yöntemdir. Sistem herhangi bir kimyasal madde ilave edilmeksizin redoks reaksiyonlarıyla giderim işlemidir. Yer, zaman ve enerjiden tasarruf edilen bir arıtım yöntemidir. Çevre Mühendisliği'nde yaygın olarak kullanılan elektrokimyasal arıtım prosesleri üç şekilde gerçekleşmektedir (İlhan ve ark. 2007):

- Elektrokoagülasyon
- Elektrooksidasyon
- Elektroflotasyon

Elektrokoagülasyon prosesinde, alüminyum ve demir elektrotlar kullanılmaktadır. Bunun nedeni, metal iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi yüksek olduğu için iyi bir koagülant olmasındandır. Elektrokoagülasyon, askıda katı maddeler, yağlar, kolloidal maddeler ve hidrokarbonlara tesir ederek bunları buldukları yerlerden etkili bir şekilde uzaklaştırabilir. Kimyasal madde kullanılmadan arıtım yapıldığından bilinen koagülasyon yöntemine oranla daha ucuzdur. Fakat metal iyonları elektrotlardan tedarik edildiğinden belli süre aralıklarında yeni elektrotların kullanılması gerekmektedir (Eryılmaz ve ark 2015).

Elektrooksidasyon; çözünmeyen elektrotlar (Ti, Ru, Pt, paslanmaz çelik vb.) kullanılarak elektrotlar vasıtasıyla çıkan gazlar (O<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>) ile istenilen oksidasyonun sağlanmasıdır. Bu işlem ile birçok madde oksidasyona tabii tutulabilirken biyolojik olarak zor parçalanabilen bileşiklerin biyolojik olarak kolay parçalanabilen organik bileşiklere veya CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O gibi son ürünlere dönüştürülmektedir (İlhan ve ark. 2007).

Elektroflotasyon; genellikle tek başına kullanılmaz, diğer elektro proseslerle beraber kullanılmaktadır. Diğer elektro proseslerden çıkan gaz kabarcıkları kirleticileri adsorbe edip yüzeye çıkararak kirliliğin giderilmesini sağlamaktadır. Proses gereği olarak eklenmesi gereken gaz, elektroflotasyonla büyük ölçüde kendiliğinden oluşmaktadır (İlhan ve ark. 2007).

#### **2.4.3.4. Flotasyon**

Flotasyon, sıvı ortama verilen gaz kabarcıkları katı maddelerin etrafına tutunarak yukarıya doğru yüzdürme işlemidir. Bu işlem sonunda yüzeyde biriken maddeler bir sıyırıcı tarafından toplanarak uzaklaştırılır. Flotasyon çeşitleri;

- Çözülmüş hava flotasyonu (DAF)
- Dağılmış hava flotasyonu (DİF)
- Vakum flotasyon (VF)
- Elektroflotasyon (EF)
- Biyolojik flotasyon (BF)

Ağır metal içeren atıksularda en yaygın çözülmüş hava flotasyonu kullanılmıştır. Fiziksel ayırma prosesi olan flotasyon, ağır metal giderimi ve endüstriyel kullanım için yüksek potansiyele sahiptir (Kurniawan ve ark. 2006) .

#### **2.4.3.5. Membran filtrasyonu**

Membranlar; organik maddelerin, askıda katı maddelerin, iyonların ve ağır metallerin giderimi için kullanılmaktadır. Membranlar, partikül boyutuna göre mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ve ters ozmos olmak üzere 4 membran tekniği vardır. Atıksuyun özelliği, pH'a, kirletici konsantrasyonuna, sıcaklığa ve partikül boyutuna göre membran seçilmektir. Ağır metal arıtımında sıkça kullanılan yöntemdir (Sheppard, 2013).

Düşük basınçla çalışan grupta yer alan mikrofiltrasyon ve ultra filtrasyon membranlar ile partiküller, sedimentler, alg, protozoa, bakteri, küçük kolloidal maddeler ve virüsler giderilebilmekte iken, yüksek basınçla çalışan grupta yer alan nanofiltrasyon ve ters osmoz membranlar ile çözülmüş organik karbon, tek ve çok değerlikli iyonlar giderilebilmektedir (Lamsal, 2012). Diğer taraftan, ultrafiltrasyon ve nanofiltrasyon membranları makul süzüntü akısı değerleri ile doğal organik madde ve iz sentetik organik bileşiklerin gideriminde tercih edilmektedir (Sheppard, 2013).

#### **2.4.3.6. İyon değiştirme**

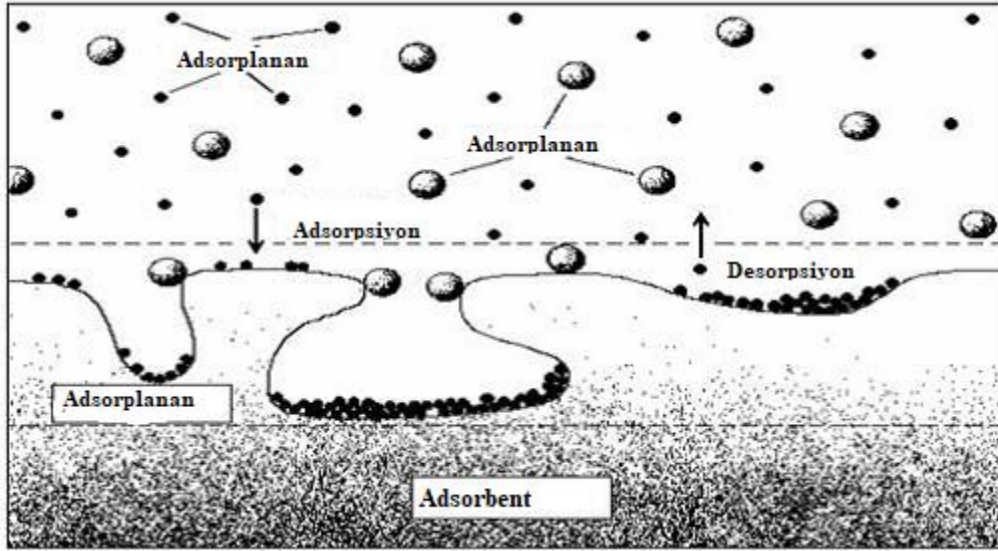
İyon değişimi, katı parçacığın yüzeyindeki yükü fonksiyonel gruplara bağlı iyonların, bir çözelti içindeki aynı yüklü iyonlarla yer değiştirmesidir. İyon değişimi yaygın olarak içme suyu ve atıksu arıtımında kullanılmaktadır. Özellikle sularda sertlik yaratan  $Ca^{+2}$  ve  $Mg^{+2}$  iyonlarının uzaklaştırılması, yeraltı sularından demir ve mangan giderilmesi için kullanılan bir işlemdir. Deiyonizasyon gümüş, altın, uranyum gibi değerli maddelerin, yan ürün olarak eldesinde ve çeşitli endüstriyel atıkların arıtımında kullanılmaktadır (Doula ve Dimirkou, 2008).

İyon değiştirme prosesleri, ağır metal içeren atıksuların arıtılması için geliştirilmiş yöntemlerden bir tanesidir. İyon değiştiriciler, yer değiştirebilir katyon ve anyonları taşıyan, çözünür olmayan katı maddelerdir. Kullanılacak katyon reçinelerde iyon değiştiricinin tipine bağlı olarak ya sodyum veya hidrojen iyonları ile sıvı içindeki katyonların (+), bir kısmı veya tamamı yer değiştirir (Motsi ve ark. 2009).

İyon değişim işlemleri yüksek arıtma kapasitesi, yüksek giderme verimi ve hızlı kinetik gibi birçok avantajı nedeniyle atıksulardan ağır metalleri gidermek için yaygın olarak kullanılmaktadır. İyon değiştirici reçineler, sentetik ya da doğal katı reçineler, atıksu içindeki metaller ile katyonlar arasındaki alışverişini sağlamak için belirli bir yeteneğe sahiptirler (Ostroski, 2009).

#### **2.5. ADSORPSİYON**

Adsorpsiyon, çözülmüş maddelerin katı maddeye fiziksel ve kimyasal kuvvet türlerine göre tutunma veya bağlanma işlemidir. Yüzeyde tutulan maddeye 'adsorbat', tutan katı yüzeye de 'adsorbent' denilmektedir. Şekil 2-2'de adsorpsiyon prosesi şematik olarak gösterilmiştir (Waranusantigul ve ark. 2003).



Şekil 2-2. Adsorpsiyon tanımında kullanılan terimlerin şematik açıklaması

(Waranusantigul ve ark. 2003)

### 2.5.1. Adsorpsiyon mekanizması

Adsorpsiyon, çözelti içerisindeki çözünen-çözücü-katı fazların çekim kuvvetlerine bağlıdır. En önemli etkilerden biri çözünen maddenin liyofobik-hidrofobik özelliği veya çözünen maddenin katı faza geçme isteğidir. Bu iki faz arasındaki kuvvetleri etkileyen faktörler vardır. Çözücü maddeyi etkileyen faktörler;

- Maddenin çözünürlük yapısı,
- Maddelerin hidrofobik veya hidrofilik olması,
- Maddelerin amfoterik-çözünürlük özelliği olmasıdır.

Tutunmayı etkileyen faktörler;

- Kimyasal yapı,
- Fiziksel çekim kuvvetleri,
- Adsorbent ile çözünen madde arasındaki elektriksel çekim kuvvetidir.

Hidrofilik yapıdaki madde sıvı içinde daha kolay çözünmektedir. Bu yüzden adsorpsiyon prosesinin gerçekleşmesi zordur. Hidrofobik yapıdaki madde ise sıvı içinde çok zor çözüldüğünden adsorbent yüzeyine tutunmaları daha kolaydır (Mckay, 1996).

### 2.5.2. Adsorpsiyon türleri

Bir adsorpsiyon işlemi 4 aşamada gerçekleşmektedir.

1. Sıvı ya da gaz fazda olan adsorbat, adsorbenti kaplayan bir film zarına doğru difüze edilmektedir (bulk solution transport).
2. Film zarına doğru gelen adsorbat, durgun kısımda geçerek adsorbentin gözenekli yapısına doğru ilerlemektedirler (films mass transfer/boundary layer diffusion).
3. Adsorbat, adsorbentin gözeneklerine doğru hareket ederek adsorpsiyonun gerçekleşeceği noktaya ilerlemektedir (intraparticle diffusion).
4. Son basamak adsorbatın adsorbentin gözenekli yüzeyine adsorbe edilmektedir (sorpsiyon).

Kaynakların çoğuna göre 2. ve 3. seçeneklerin çok hızlı gerçekleşmesi nedeni ile her iki seçeneğin tek seçenekte gösterilebilir. Dolayısıyla ilk seçenekte makro taşınım, ikinci ve üçüncü seçenekte mikro taşınım, son seçenekte ise sorpsiyon adını almaktadır. Adsorbent yüzeyinde bulunan merkezlerde yüzey fonksiyonel grupların elektronlarını adsorbent molekülleri ile ortak kullanımı veya moleküller arası etkileşimi sonucu adsorpsiyon gerçekleşmektedir. Sorpsiyon, genellikle fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun beraber çalışmasından dolayı birbirlerinden zor ayırt edildikleri için kullanılmaktadır (Mckay, 1996).

**Fiziksel adsorpsiyon**, fazlar arası etkileşim çekim kuvvetleri ile gerçekleşmektedir. Bu etkileşimde bağlar zayıftır. Fiziksel adsorpsiyonda Van Der Waals kuvvetleri etkilidir. Fiziksel adsorpsiyonda adsorbat katı yüzeyde belirli noktaya bağlanmamıştır. Adsorbent yüzeyinde hareketli haldedir. Çok tabakalı ve tersinirdir. Yani fiziksel adsorbent rejine edilip yeniden kullanılabilir. Fiziksel adsorpsiyonda gerçekleşen tepkimeler ekzotermiktir. Yüzeyde tutulan molekül başına yaklaşık 10 bin kalori gibi az bir adsorpsiyon ısısı ile ayırt edici bir özelliğe sahiptir (Weber, 1972).

**Kimyasal adsorpsiyon**, adsorplanması hedeflenen taneciklerin, adsorbent yüzeyinde bulunan atom veya moleküller tarafından kimyasal bağla tutunma işlemidir. Bu bağlar fiziksel adsorpsiyona göre daha kuvvetlidir. Kimyasal adsorpsiyonun bir diğer adı "aktif" adsorpsiyondur. Heterojen katalizörler ile bağlar sonucu oluşmaktadır. Sadece tek tabaka adsorpsiyon gözlenmektedir. Kuvvetli bağlar oluşturdukları için tersinmez bir işlemdir. Kimyasal adsorpsiyonda olayın endotermik ve ekzotermik olmasına ve aktivasyon enerjisine bağlı olarak sıcaklık artışı ve azalmaları olabilmektedir (Weber, 1972).

Çizelge 2-7’da fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki farklılıklar ifade edilmiştir.

**Çizelge 2-7.** Fiziksel ile kimyasal adsorpsiyon farkları (Mckay 1996)

<b>Parametreler</b>	<b>Fiziksel Adsorpsiyon</b>	<b>Kimyasal Adsorpsiyon</b>
Adsorbent	Bütün Katılar	Bazı Katılar
Adsorbat	Çözünmüş Maddeler Kritik Sıcaklık Altında Bütün Gazlar	Çözünmüş Maddeler Bazı Kimyasal Raktif Gazlar
Sıcaklık Sınırı	Düşük Sıcaklık	Yüksek Sıcaklık
Adsorpsiyon Isısı	Düşük	Yüksek (Reaksiyon Isısına Uygun)
Hız(Aktivasyon Enerjisi)	Çok Hızlı ( Düşük $E_a$ )	Aktif Olmayan, Düşük $E_a$ Aktif Olan Yüksek $E_a$
Geri Dönüşüm Hızı (Desorpsiyon)	Yüksek Geri Dönüşüm	Geri Dönüşümsüz
Önem	Yüzey Alanı Ve Gözenek Boyutunun Tayini İçin	Aktif Merkez Alanının Tayini İçin

**İyonik adsorpsiyon;** seçici olan iyonun adsorbent yüzeyine adsorbe olmasında elektrostatik kuvvetlerin etkin olması ile açıklanmaktadır. Belirli adsorbentler ve elektrolit bir çözelti arasındaki iyonların tersinir değişimine iyon değişimi denilmektedir. İyon değişimi adsorpsiyona göre daha karmaşık olsa da, genel yöntemler ve sonuçlar birbirine çok benzemektedir (Weber, 1972).

### 2.5.3. Adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon dengesi, adsorpsiyon izotermi olarak bilinen bağıntılarla ifade edilmektedir. Adsorpsiyon izotermi adsorbent birim kütlesine adsorbe edilen adsorbatın dengedeki ilişkisini temsil etmektedir. Genel olarak, sabit sıcaklıkta adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya konsantrasyonu arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi adı verilir. Adsorpsiyon, adsorbent yüzeyinde biriken madde konsantrasyonu ve çözeltide kalan madde konsantrasyonu arasında bir denge oluşuncaya kadar devam etmektedir. (Şahan, 2007). En genel kullanıma göre bu modeller; Langmuir, Freundlich, Tempkin, Scatchard, Harkins-Jura ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermidir (Lowell ve ark. 2004).

#### 2.5.3.1. Langmuir izotermi

Langmuir izotermine göre adsorpsiyon, tek tabaka üzerinde gerçekleşmektedir. Adsorbent adsorbe ettiği adsorbat miktarı sabittir. Adsorpsiyon hızı ve kapasitesi adsorbent yüzey alanı ile doğru orantılı ve yüksek doygunluk halindedir. Sonuç verileri,  $C_e/q_e - C_e$  grafiği aktarıldığında bir doğruyu gösteriyorsa, adsorpsiyon olayı Langmuir izotermine uymaktadır. Doğrunun eğimi b sabitini, eksen kesim noktası da  $q_m$  sabitini vermektedir (Roghani ve ark. 2016).

$$q_e = q_m b C_e / (1 + b C_e) \quad (2.1)$$

Bu denklemin doğrusal denklemi ise;

$$1/q_e = 1/bq_m C_e + 1/q_m \quad (2.2)$$

Burada;

$C_e$  : Adsorpsiyondan sonra çözeltideki adsorbat konsantrasyonu (mg/L)

$q_e$  : Birim adsorbent üzerinde adsorbat miktarı (mg/g)

$q_m$  : Yüzeyde tam bir tabaka oluşturmak için adsorbent birim kütlesindeki adsorbat miktarı (mg/g)

$b$  : Adsorpsiyon net entalpi sabiti (L/mg)

$R_L$  sabiti Denklem 2.3 ile hesaplanmaktadır. Sabitin 0 ile 1 arasında değerleri çıkarsa bu durum adsorpsiyon elverişliliğini göstermektedir (Hammed ve Rahman, 2008).

$$R_L = 1/1+bC_0 \quad (2.3)$$

Burada;

$C_0$ : Adsorbat maddenin başlangıç konsantrasyonu (mg/L)

$b$ : Adsorpsiyon net entalpi sabiti(L/mg)

$R_L$ : Boyutsuz bir sabittir.

**Çizelge 2-8.** Dağılma sabiti ve elverişlilik ilkesi (Hammed ve Rahman, 2008)

Dağılma Sabit Değerleri	İzoterm Tipi
$R_L > 1$	Elverişli olmayan
$R_L = 1$	Lineer
$0 < R_L < 1$	Elverişli
$R_L = 0$	Tersinmez

### 2.5.3.2. Freundlich izotermi

Freundlich izotermi heterojen yüzeylerdeki ideal olmayan ve çok tabakalı adsorpsiyon için kullanılmaktadır (Rao ve ark. 2009). Freundlich izotermine göre adsorpsiyon dengesi aşağıda gösterilen denklem ile hesaplanır;

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2.4)$$

Burada;

$q_e$ ; Birim adsorbent üzerine adsorbat miktarı (mg/g),

$m$ ; Adsorbent miktarı (g),

$x$ ;  $m$  kütlesi tarafından tutulan adsorbat miktarı (mg/g),

$C_e$ ; Adsorpsiyondan sonra çözeltideki adsorbat madde konsantrasyonu (mg/L),

$K_F$ ; Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g),

$n$ ; adsorpsiyon yoğunluğudur.

$$\log q_e = \log K_F + 1/n \log C_e \quad (2.5)$$

Log  $q_e$ 'nin log  $C_e$ 'ye karşı eğilim grafiği çizilmesiyle Freundlich sabitleri bulunur. Grafikten gözlenen doğrunun eğimi  $1/n$  vermektedir. Doğrunun kesim noktası log  $K_F$ 'yi vermektedir. Heterojenite faktörünü  $1/n$  ifade etmekte ve 0 ile 1 arasında bir değer almaktadır.  $1/n$  değeri 0 yaklaştıkça yüzeyin heterojen seviyesi artmaktadır. Freundlich izoterminin heterojen adsorpsiyon proseslerinde en kullanışlı izotermdir (Kayacan, 2007).

### 2.5.3.3. Tempkin izoterminin

Tempkin ve Pyzhev adsorpsiyon ısı ve adsorbent-adsorbat etkileşiminin adsorpsiyon izotermi üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Tempkin izoterm eşitliği;

$$q_e = (RT/b) \ln(A_T C_e) \quad (2.7)$$

şeklinde ifade edilmektedir. Denklem lineer hali;

$$q_e = B_T \ln A_T + B_T \ln C_e \quad (2.8)$$

Şekline dönüşmektedir.

$q_e$  değerlerine karşılık  $\ln C_e$ 'ye karşı eğilimi grafiği çizilmesiyle Tempkin sabitleri bulunur. Grafikten alınan eğim  $A_T$ 'yi, kesim noktası da  $B_T$  vermektedir (Amin, 2008).

$B_T$ ; Adsorpsiyon ısıyla ilişkili sabit ( $RT/b$ ),

$R$ ; Gaz sabiti ( $8.314 \text{ j mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ),

$A_T$  Denge sabiti ( $L/g$ ),

$T$ ; Mutlak sıcaklığı ( $K$ )

### 2.5.3.4. Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterminin

Dubinin-Radushkevich izoterminin Langmuir izoterminden daha geneldir. Homojen yüzey veya sabit bir adsorpsiyon potansiyel varsayımına dayanmaz. Bu izoterme göre adsorpsiyon, adsorbent yüzeyindeki sabit bir hacim veya adsorpsiyon alanında gerçekleşmektedir. Bu izotermin lineer denklemi;

$$\ln q_e = \ln Q_s - BE^2 \quad (2.9)$$

Burada;

$q_e$ ; Birim adsorbent üzerinde adsorplanan madde miktarı (mg/g)

$Q_s$ ; Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

$B$ ; D-R izoterm sabiti

$E$ ; Polanyi potansiyeli (kJ/mol)

$T$ ; Mutlak sıcaklık (K)

$R$ ; Evrensel gaz sabiti (8.314j)

$$E = RT \ln(1 + 1/C_e) \quad (2.10)$$

$\ln q_e$ 'e karşı  $E^2$  grafiği çizildiğinde bir doğru oluşursa bu doğruyu kesen nokta  $Q_s$ 'i doğrunun eğimi ise  $E$  değerini vermektedir (Chutia ve ark. 2008).

#### 2.5.3.5. Harkins-Jura izotermi

Harkins-Jura izotermi, çok tabakalı adsorpsiyonun heterojen gözenek dağılımının varlığına bağlı olarak açıklanır. Lineer denklemi;

$$1/q_e^2 = B/A - 1/A \log C_e \quad (2.11)$$

$\log C_e$  değerleri,  $1/q_e^2$  değerlerine karşılık grafiğe geçirildiğinde, eğim ve kayma değerinden  $A$  ve  $B$  Harkins-Jura sabitleri elde edilir.  $B$  sabitinin büyüklüğü, adsorpsiyonda fiziksel adsorpsiyonun daha fazla olduğunu gösterir (Alsohaimi ve ark. 2015).

#### 2.5.3.6. Scatchard izotermi

Scatchard modeli adsorplanan maddenin karakteristik özelliklerinin ve çeşitli parametrelerinin incelenmesi açısından Langmuir ve Freundlich izotermine göre daha güvenilir sonuçlar verebilen izotermidir. Scatchard grafiğinde gözlenen eğrilerin doğrusallıktan sapmaması, söz konusu adsorpsiyon işleminin Langmuir modeline daha çok uyan bir özelliğe sahip olduğunu gösterir. Başka bir deyişle, bir adsorpsiyon işlemi için türetilmiş Scatchard eğrisinden, Langmuir ve Freundlich modellerinin uygunluğu hakkında yorum yapılabilir (Alsohaimi ve ark. 2015).

$$q_e/C_e=Q_sK_s-q_eK_s \quad (2.12)$$

- q<sub>e</sub>: Birim adsorbent üzerinde adsorplanan madde miktarı (mg/g)  
 C<sub>e</sub>: Adsorplayıcı ile dengede bulunan çözeltinin konsantrasyonu (mg/L)  
 Q<sub>s</sub>: Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)  
 K<sub>s</sub>: Bağlanma sabiti

q<sub>e</sub>/C<sub>e</sub> değerlerinin q<sub>e</sub>'ye karşı grafiği çıkarıldığında, eğim ve kesim değerlerinden Q<sub>s</sub> ve K<sub>s</sub> değerleri elde edilir.

#### 2.5.4. Adsorpsiyon kinetiği

Birinci dereceden Pseudo kinetiği en yavaş ve adsorpsiyon süresini belirleyen basamak olmaktadır. Bu sebeple, eğer akışkan ortam hareket ettirilirse, adsorban yüzeyi tabakasının kalınlığı azalacağından adsorpsiyon hızı artacaktır (Lagergren, 1898). İkinci dereceden Pseudo kinetiği, adsorpsiyon süresinin ilk birkaç dakikasından adsorpsiyon işleminin geri kalan daha uzun süresinde meydana geldiği için adsorpsiyon hızını tam olarak etkileyen aşama olduğunu söyleyebilmektedir. (Ho ve ark. 1999).

Adsorpsiyon hız denklemi;

- I. dereceden Pseudo reaksiyon hız denklemi, Langergren denklemi;

$$\log(q_e-q_t) = \log q_e - (k_1/2.303)t \quad (2.13)$$

Bu eşitliği deneylerden alınan sonuçlarda uygulamak için, deney verilerinin t=∞ için ekstrapolasyonunu bularak q<sub>e</sub> (adsorpsiyon denge kapasitesi) değeri hesaplanmalıdır.

- II. Dereceden Pseudo reaksiyon hız denklemi, Ho denklemi;

$$t/q_t = (1/k_2q_e^2) + (1/q_e)t \quad (2.14)$$

- k<sub>1</sub>: Langergren, yalancı 1. dereceden, adsorpsiyon hız sabiti (1/dk),  
 k<sub>2</sub>: Ho 2. dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dk),  
 q<sub>e</sub>: Birim adsorbent üzerine adsorbat miktarı (mg/g),  
 q<sub>t</sub>: t zamanda adsorbat madde miktarı (mg/g).

Log(q<sub>e</sub>-q<sub>t</sub>), t/q<sub>t</sub> ve 1/(q<sub>e</sub>- q<sub>t</sub>) değerlerinin t değerine karşı farklı grafikler çizilmeleriyle, sırasıyla k<sub>1</sub>, k<sub>2</sub>, ve k sabitleri hesaplanmaktadır.

Deneylelerden alınan sonuçlar, grafikler yardımıyla hesaplanarak en uygun adsorpsiyon izoterm ve hız derecesi bulunmaktadır.

➤ Partikül içi difüzyon modelinde;

$$q_t = k_p t^{0.5} + C \quad (2.15)$$

$q_t$ ; t zamanında adsorbat miktarı (mg/g)

$k_p$ ; Partikül içi difüzyon modeli için hız sabiti (mg/g dk<sup>1/2</sup>)

$t^{1/2}$ ; Yarı zaman (dk<sup>1/2</sup>)

C; Partikül içi difüzyon modeli için denge oran sabiti (mg/g)

Weber-Morris modeli; adsorpsiyonda gözenek difüzyonu oluşuyorsa,  $t^{0.5}$  değerine karşı  $q_t$  değeri grafiğe aktarıldığında bir doğru görülmektedir. Doğrunun eğimi  $k_p$ 'i kesim noktası da C sabitini vermektedir (Kayacan, 2007).

## 2.5.5. Adsorpsiyona etki eden faktörler

### 2.5.5.1. Adsorbat yapısının etkisi

Adsorpsiyonda en önemli etkenlerden biri adsorbat çözünürlüğüdür. Adsorbat maddenin bulunduğu sıvı ortamda çözünürlüğü ile adsorpsiyon kapasitesi ters orantılıdır. Diğer etken ise iyon boyutudur. İyon boyutu adsorbentın gözenek çapından büyük olmamalıdır. Bunun nedeni, büyük çaplı adsorbat iyonlarının adsorbent gözeneklerini tıkayarak adsorpsiyon kapasitesini azaltmasıdır.

### 2.5.5.2. Adsorbent yapısı etkisi

Adsorbentın yüzey alanı adsorpsiyon kapasitesini doğrudan etkilemektedir. Yüzey alanının genişliği adsorpsiyon kapasitesini artırmaktadır. Adsorbentın gözenek çapının büyüklüğü de adsorpsiyon kapasitesine etki etmektedir. Adsorbentın gözenek çapı ne kadar büyük ise tutulan adsorbat iyon miktarı doğru orantıda artmaktadır. Adsorbentın yüzey alanını bilmek kolay olmadığından adsorbentın birim başına adsorbat madde miktarı alınmaktadır.

### 2.5.5.3. pH'nın etkisi

Adsorpsiyon da çözelti sıvısının bazik, asidik veya nötr olması adsorpsiyon kapasitesini etkileyen faktörlerdendir. Adsorbat maddenin pH'ı iyon yüklerini ve

iyonlaşma kapasitesini etkiler; bu nedenle adsorbent yüzeyinde gerçekleşen elektriksel kuvvette değişkenliğe sebep olmaktadır. Her maddenin iyonlarının maksimum adsorpladığı pH değeri veya değer aralığı farklıdır (Çiftçi, 2015).

#### **2.5.5.4. Sıcaklık etkisi**

Adsorpsiyon prosesleri genellikle ekzotermik olaylardır. Adsorpsiyon kapasitesi genellikle azalan sıcaklıklarda artış göstermektedir. Ancak sıcaklıkta meydana gelen küçük değişiklikler adsorpsiyon kapasitesini etkilemez. Su ve atıksu arıtımındaki sıcaklık değişimleri adsorpsiyon da küçük etkilere yol açabilmektedir.

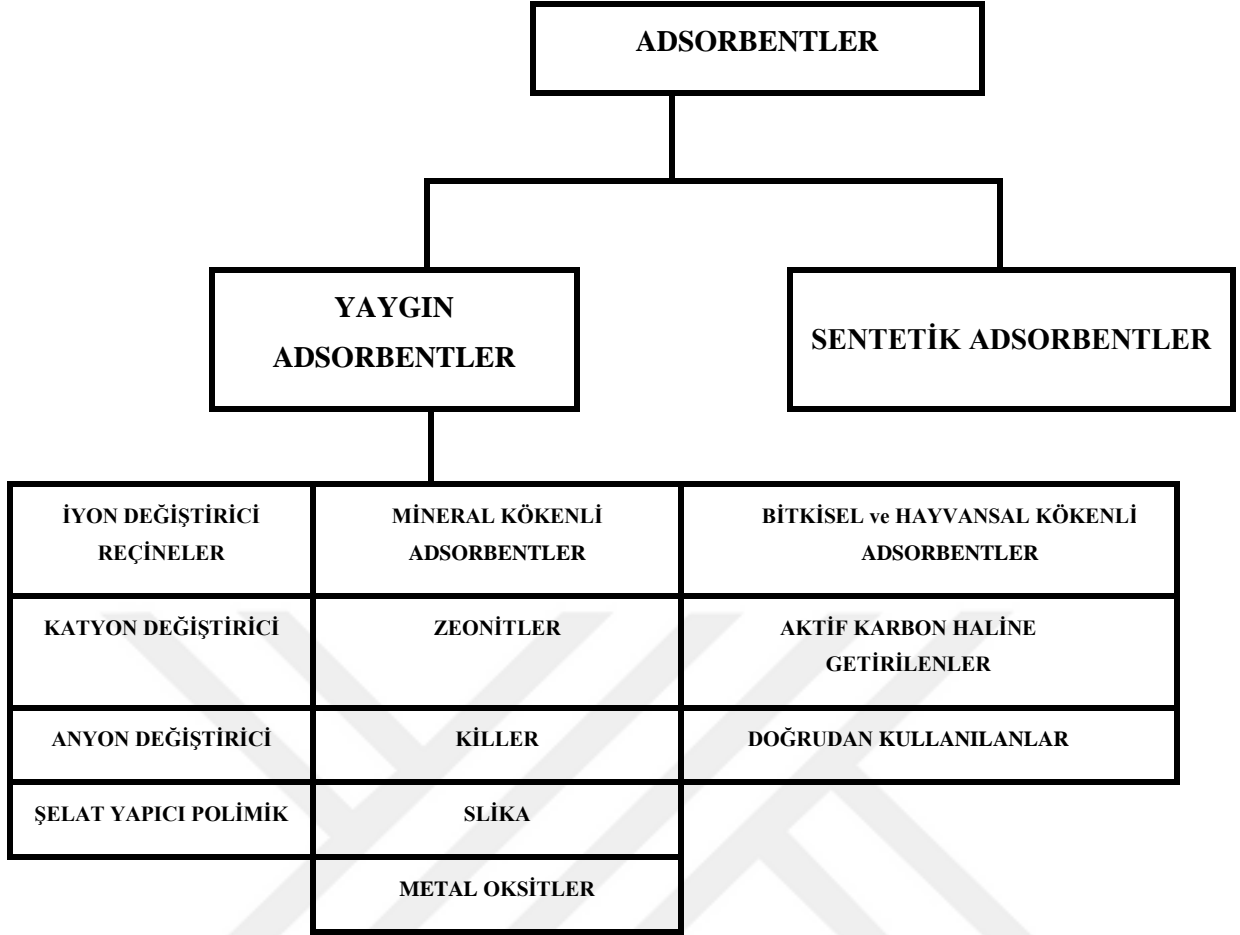
#### **2.5.5.5. Temas süresi etkisi**

Adsorpsiyon da adsorbentın çözelti içerisindeki temas süresi önemlidir. Adsorbent, etrafını saran sıvı filmdeki maddeyi hızlıca adsorplamaktadır. Adsorbatın adsorbente ilk temasında adsorpsiyon hızı yüksektir. Temas süresi artıkça adsorpsiyon hızında azalma görülmektedir. Adsorpsiyon yöntemlerinde adsorbent ve adsorbata ait uygun sürenin bulunması, adsorpsiyon kapasitesi ve işletim maliyeti açısından önemlidir (Çiftçi, 2015).

#### **2.5.5.6. Adsorbent maddeler**

Adsorpsiyon kapasitesinin etkinliğini arttırabilmek için uygun adsorbent seçilmesi gerekmektedir. Uygun adsorbent, ortamdaki adsorbatı maksimum verimde tutabilecek yüksek seçicilik, uzun işleme ömrü ve kapasiteye sahip olmalıdır. Adsorbent kapasitesi, aktif merkezlerin kimyasal yapısına, adsorbat ve adsorpsiyonun ortam şartlarına bağlı olarak değişken özellikle göstermektedir. Verimli adsorbentın ana özelliği birim kütleyle düşen geniş yüzey alanı olmasıdır (Üstünyıldız, 2017).

Literatürde fazla sayıda adsorbent içeriği bulunmaktadır. Doğal ve yapay adsorbent olarak üzere ayrılmaktadırlar. Şekil 2-3’da adsorbentlerin sınıflandırılması gösterilmiştir.



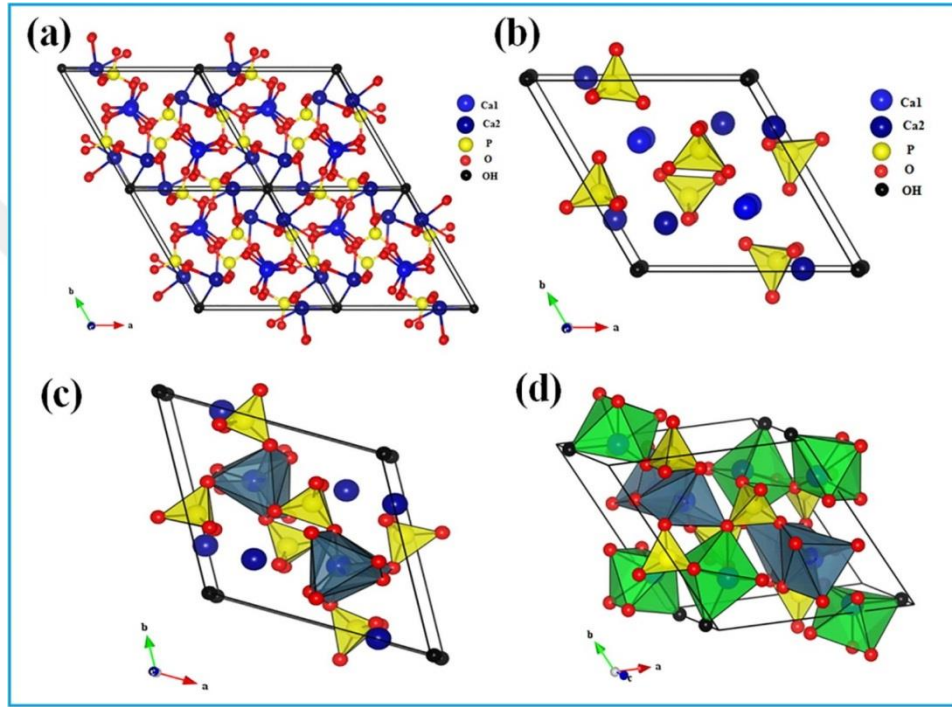
Şekil 2-3. Adsorbentlerin sınıflandırılması (Üstünyıldız, 2017)

## 2.6.HİDROKSİAPATİT

Günümüzde farklı katıların adsorbent olarak denenmesi özellikle fosfatlı bileşiklerin araştırılması ve kullanılmasında önemli gelişmeler kaydedilmiştir. Su kalitesinin iyileştirilmesinde yapılan çalışmalarda fosfatlı bileşiklerin kullanılması ile yüksek giderim sonuçları elde edilmiştir. Fosfat grubunda yer alan apatitlerin formülü  $Ca_5(PO_4)_3(Cl,F,OH)$ 'dir. Genellikle en bilinen apatit mineralleri floroapatit [ $Ca_5(PO_4)_3Cl$ ] ve hidroksiapatit [ $Ca_5(PO_4)_3OH$ ]’dir. Hidroksiapatit genel formülü [ $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ] olup, çift çekirdekli ağır metallerin giderimde yüksek etkenliği olan nadir inorganik bileşiklerdendir (Fihria ve ark. 2017).

Hidroksiapatitler kimyasal ve yapısal benzerlik nedeniyle kalsiyum fosfat tuzları grubunda yer almaktadır. Bu yapının özel niteliği çok sayıda anyonik ve katyonik süstitüentleri kabul etme yeteneğidir. Doğadaki inorganik fosforun en önemli kaynağıdır. Aynı zamanda insanların kemik ve dişlerin temel bileşenidir (Thanha ve ark. 2018).

Hidroksiapatitin birim hücre kristal yapısı monoklinik veya hekzagonal olabilmektedir. Hidroksiapatit, iki Ca bölgesi vardır. Birinci bölge kalsiyum bir polihedron oluşturan dokuz oksijen tarafından koordine edilir. İkinci bölgede bir kalsiyumu beş oksijen atomu ve bir oktahedron oluşturan hidroksil grubu tarafından koordine edilir. Hidroksil iyonlar, düzlem köşelerinde, düzleme paralel uzanan sütunlar boyunca eşit aralıklarla yerleştirilir. Fosfat grupları altıgen düzenlemenin dış kısmına uzanarak eşsiz tetrahedral yapısı, hidroksiapatitin stabil olmasını sağlamaktadır (Chen ve ark. 2017).



**Şekil 2-4.** (A) Hidroksiapatitin Birim Hücre Projeksiyonu, (B) Hidroksiapatit Yapısında Oktahedron [Ca(I)O6] Projeksiyonu, (C) Hidroksiapatit Yapısında Oktahedral [Ca(II)O6] Ve Tetrahedral(PO4) Projeksiyonu, (D) Oktahedron, Oktahedral Ve Tetrahedral Projeksiyonu (Chen ve ark. 2017)

Adsorpsiyon sırasında ilk aşama olarak ağır metaller hidroksiapatitin yüzeyine hızlı bir şekilde kısmi bozunma, ikinci aşama bozulan iyonların hidroksiapatit içerisine difüze edilmesidir. Hidroksiapatit bünyesinde bulunan  $Ca^{+2}$  iyonları adsorbat maddenin iyonlarıyla yer değiştirerek hidroksiapatitin yapısına karışmasıdır. Adsorpsiyon mekanizması, hidroksiapatit'ten ayrılan  $Ca^{+2}$  iyonları ile adsorpsiyon sırasında hidroksiapatit yapısına katılan katyonların molar oranları ( $Q_s$ ) ile açıklanmaktadır.  $Q_s=1$  ise hidroksiapatit ayrılan  $Ca^{+2}$  ile hidroksiapatit tutulan katyon miktarları eşittir. Eğer  $Q_s>1$  olursa adsorbent yüzeyine tutulan madde kompleks yapısı nedeniyle adsorbe edilen metal iyonları, ayrılan metal iyonlarından fazla olmaktadır. Son koşul olarak  $Q_s<1$  ise, ortamda hidroksiapatit çözünmesi gerçekleşmektedir. Bu çözünmeden metal iyonları hidroksiapatite adsorbe olmaz ve ortamda metal iyonlarının konsantrasyonu değişim göstermez (Li ve ark. 2017).

### 3. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Zn<sup>+2</sup> adsorpsiyonunda farklı adsorbent maddeler kullanılarak önceden yapılmış çalışmalar Çizelge 3-1'de gösterilmiştir. Çizelge 3-1'de parantez içinde gösterilen veriler optimum sonuçları ifade etmektedir.

**Çizelge 3-1.** Farklı adsorbent maddeler kullanılarak önceden yapılmış Zn<sup>+2</sup> Adsorpsiyon çalışmaları

No	Adsorbent	Adsorbent Dozu (g/L)	pH	Zn <sup>+2</sup> Kons. (mg/L)	Temas Süresi (dk)	Q <sub>m</sub> veya % verim	Referans
1	Hayvan Kemik unu	2-16 g/L (2 g/L)	3-8 (4,5)	100 mg/L	0-120 dk. (60 dk.)	28,28 mg/g	Slimani ve ark. (2017)
2	Mezoforik Jeopolimerik tozu	0,25-2 g/L (2 g/L)	4-9 (8)	50-150 mg/L	0-150 dk. (30 dk.)	86 mg/g	Sarkar ve ark. (2018)
3	Balık kemiği tozu	1-1,8 g/L (1,8 g/L)	2-10 (5)	100 mg/L	5-720 dk. (480 dk.)	%98	Lim ve ark. (2012)
4	Kitosan kaplamalı Diyatomeali toprak	0,25 g/L	2-8 (6)	50-500 mg/L	15-420 dk. (90 dk.)	127,4 mg/g	Salih ve Ghosh (2017)
5	Amino-Nanomanyetik	0,005-0,04 g/L (0,015 g/L)	2-7 (6)	5-20 mg/L (12 mg/L)	5-120 dk. (90 dk.)	24,21 mg/g	Ghasemi ve ark. (2018)
6	Kitosan-Manyetik	1 g/L	1-6 (6)	50-250 mg/L	5-90 dk. (45 dk.)	256,41 mg/g	Guo ve Ark. (2017)
7	Manyetit-klorapatit	0,05-0,5 g/L (0,1 g/L)	4-10 (8)	6,5 mg/L	15dk- 48s (90 dk.)	%74 Adsorpsiyon verimi	Keochaiyom ve ark. (2017)
8	Bentonit	0,5 g/L	3-11 (6)	50-800 mg/L 100	10-80 dk. (10 dk.)	35,21 mg/g	Tohdee ve ark. (2018)

				(mg/L)			
9	Karbon Nitrojen-Manyetit	1 g/L	1-6 (6)	200 mg/L	5-90 dk. (20 dk.)	45 mg/g	Guo ve ark.(2018)
10 a	<i>F. velutipes</i>	7,23 g/L	1-7 6	10 mg/L	1-540 dk. (120 dk.)	6,2775 mg/g	Li ve ark. (2018)
10 b	<i>A. polytricha</i>	6,92 g/L	1-7 6	10 mg/L	1-540 dk. (120 dk.)	6,1283 mg/g	Li ve ark. (2018)
10 c	<i>P. eryngii</i>	3,97 g/L	1-7 6	10 mg/L	1-540 dk. (120 dk.)	2,8512 mg/g	Li ve ark. (2018)
10 d	<i>P. ostreatus</i>	5,52 g/L	1-7 6	10 mg/L	1-540 dk. (120 dk.)	5,1274 mg/L	Li ve ark. (2018)

Hidroksiapatit-biyokömür nanokompozit başarıyla üretilip fizikokimyasal özellikleri karakterize edilmiştir. Analizler, hidroksiapatit nanopartiküllerin biyokömür yüzeyine başarıyla yüklendiğini göstermiştir. Hidroksiapatit-biyokömür ile Pb(II), Cu(II) ve Zn(II)'nin adsorpsiyonu, tekli ve üçlü metal sistemlerde sistematik olarak incelenmiştir. Sonuçlarda pH'm, hidroksiapatit-biyokömürün ağır metal adsorpsiyonunu etkilediği belirlenmiştir. Adsorpsiyon kinetikleri ile ilgili olarak yalancı ikinci dereceden model, hidroksiapatit-biyokömürdeki üç ağır metal iyonuna en iyi uyumu göstermiştir. Hem tekli hem de üçlü metal iyon sistemlerinde, adsorpsiyon izotermi hidroksiapatit-biyokömür ile Pb(II)'nin Langmuir modeli izlenirken, Cu(II) ve Zn(II)'nin Freundlich modeli ile iyi uyumu sağlamıştır. Çalışma sonucunda, hidroksiapatit-biyokömür, ağır metal gideriminde gelecekteki uygulamalar için yeni bir malzeme olarak keşfedilmiştir (Wang ve ark. 2018).

Manganez-hidroksiapatit ve kalsiyum-hidroksiapatit üzerine adsorpsiyon kapasitesi temel deneyler ile incelenmiştir.  $1 \times 10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup> KCl çözeltisi içindeki sığır albümini ve lizozim'in elde edilen tüm adsorpsiyon izotermi içerisinde Langmuir modeli ile uyumluluğu belirlenmiştir. Manganez-hidroksiapatit üzerinde doymuş miktarda sığır albümini, kalsiyum-hidroksiapatit üzerinde doymuş miktarda lizozimin adsorbe edildiği görülmüştür. Proteinlerin manganez-hidroksiapatit üzerine adsorpsiyon davranışı bu parçacıkların morfolojisine bağlanmıştır (Kandori ve ark. 2018).

Manyetik-hidroksiapatit nanokompozit sentezlenerek sulu çözeltilerden bakır (Cu(II)) ve nikel (Ni(II)) giderimi için adsorbent olarak test edilmiştir. Adsorbent, Transmisyon Elektron Mikroskobu (TEM), Enerji Dağılımlı Spektrometre (SEM/EDS), X-ışını toz difraksiyonu (XRD) ve Taramalı Elektron Mikroskobu kullanılarak araştırılmıştır. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ve kompozitin hidroksiapatit ile adsorpsiyon parametrelerini belirlemek ve karşılaştırmak için toplu deneyler yapılmıştır. Adsorbentin nanolu yapısının 101,2 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> spesifik yüzey alanına sahip olduğu bulunmuştur. Langmuir adsorpsiyon izoterminin adsorpsiyon proseslerini tanımlamak için uygun bir model olduğu bulunmuş ve Cu(II) ve Ni(II) 'nin sırasıyla 48,78 mg/g ve 29,07 mg/g adsorpsiyon kapasiteleri gösterilmiştir. Yüksek adsorpsiyon kapasitesine ek olarak, tamamen adsorbe edilmiş materyal, harici bir manyetik alan kullanılarak sulu ortamdan kolaylıkla ayrılmıştır. Bu sonuçlar ile yeni hidroksiapatit kullanımı önerilerek Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-nanokompozitinin Cu(II) ve Ni(II) arıtımında su teknolojisi gelecek vaat eden bir yöntem olduğu belirlenmiştir (Thanha ve ark. 2018).

Hidroksiapatit nanopartiküllerin sulu çözeltilerden bakır iyonlarını uzaklaştırma potansiyeli, farklı deney koşulları altında incelenmiştir. Sıcaklık, temas süresi, adsorbent dozajı ve konsantrasyon deneyleri yapılmıştır. Sistemin termodinamiği kendiliğinden ve endotermik olduğu gözlenmiştir. Adsorpsiyon süreçlerinin kinetiğini incelemek için yalancı birinci derece ve yalancı ikinci dereceden kinetik modeller uygulanmıştır. Yalancı ikinci derece kinetik modelinde en iyi korelasyon katsayısı ( $R^2 > 0,99$ ) sağlanmıştır. Hidroksiapatit nanopartiküllerde maksimum %83,22 oranında bakır iyonu giderimi yaptığı görülmüştür. Hidroksiapatitin farklı deney koşulları altında sulu çözeltideki bakır iyonlarını etkili bir şekilde giderim yaptığı belirlenmiştir (Joshi ve ark. 2017).

## 4. MATERYAL VE METOD

Ülkemizde artan sanayileşme ile ağır metal kullanımı artmıştır. Bu nedenle sanayi bölgelerinden alıcı ortama verilen atıksular yoğun miktarda ağır metaller içermektedir. Bu atıksular insan ve çevre sağlığını için büyük bir kirlilik problemi oluşturmaktadır. Bu çalışmada, ağır metallerden olan çinkonun kimyasal yöntemle üretilen hidroksiapatit kullanarak adsorpsiyon yöntemiyle arıtımı hedeflenmiştir.

Bu tez çalışmasında  $ZnCl_2$  kullanılarak farklı çinko konsantrasyon çözeltileri elde edilmiş, kimyasal yolla sentezlenen hidroksiapatit adsorbent olarak kullanılarak adsorpsiyon yöntemi ile giderimi araştırılmıştır. Adsorpsiyon deneylerinde pH, adsorbent dozu, başlangıç konsantrasyonu ve temas süresi analizleri gerçekleştirilmiş, ICP-MS (Inductively Coupled Plasma–Mass Spectrometer) ile  $Zn^{+2}$  konsantrasyonu ölçümleri yapılmıştır. Optimum şartlar belirlenerek elde edilen bulgular adsorpsiyon izotermi ve kinetik hesaplamaları yapılmıştır.

### 4.1. Materyal

#### 4.1.1. Hidroksiapatit sentezinde kullanılan kimyasallar

Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler Tekkim marka olup analitik saflığa sahiptir. Kullanılan kimyasallar aşağıda verilmiştir:

1.  $ZnCl_2$ : Çinko konsantrasyonlu çözelti elde etmek için kullanılmıştır. 1000 mg/L olarak hazırlanan Çinko konsantrasyonları ultra saf ile seyreltilerek istenilen konsantrasyonlar yapılmıştır.
2.  $((NH_4)_2HPO_4)$ : Hidroksiapatit üretimi için kullanılmıştır.
3.  $(Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O)$ : Hidroksiapatit üretimi için kullanılmıştır.
4.  $NH_4OH$ : Hidroksiapatit'in pH ayarlaması için kullanılmıştır.
5.  $HCl$ : Deneylerde pH ayarlaması yapabilmek için 0,1-0,5-1 M'lık  $HCl$  çözeltisi hazırlanmıştır.
6.  $NaOH$ : Deneylerde pH ayarlaması yapabilmek için 0,1-0,5-1 M'lık  $NaOH$  çözeltisi hazırlanmıştır.

#### 4.1.2. Araç ve gereçler

**Manyetik Karıştırıcı:** Hidroksiapatit sentezi için gerek ısı gerek karıştırma ve homojen karışım elde etmek için MTOPS-MS300 model manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.

**pH Metre:** Hidroksiapatit ve  $Zn^{+2}$  çözeltilerinin pH ölçümleri için HANNA model pH metre kullanılmıştır.

**Desikatör:** Hidroksiapatitin saklanması ve soğutma işlemi için kullanılmıştır.

**Etüv:** Hidroksiapatit sentezinde kurutma ve sterilizasyon için JSOF-050 model etüv kullanılmıştır.

**Orbital Karıştırıcı:** Adsorpsiyon deneylerinde karıştırma ve temas süresi için Hdmund BÜHLER KS 15 A model kullanılmıştır.

**Elektronik hassas terazi:** Kullanılan kimyasallar tartım işlemleri için Kern Abj 220-4NM model elektronik hassas terazi kullanılmıştır.

**SEM:** Adsorbentin gözenekli yapısının ve adsorpsiyonu doğrulamak için kullanılmıştır.

**ICP-MS:** Konsantrasyon ölçümleri için kullanılmıştır.

**Santrifüj:** Çözeltideki adsorbent maddesinin çökmesi için BHG Heka model santrifüj kullanılmıştır.

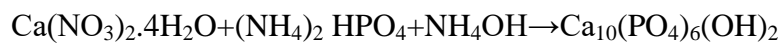
**Termometre:** Adsorbentin sentezi esnasında sıcaklık kontrolünü sağlamak için kullanılmıştır.

**Manyetik Balık ve Tutucuları:** Adsorbentin sentezinde manyetik karıştırıcının çözeltiliyi karıştırmasını sağlamak için kullanılmıştır.

## 4.2. Metod

### 4.2.1 Adsorbentin hazırlanması

0.16 M'lık Di Amonyum Fosfat  $((NH_4)_2HPO_4)$  ve 0,4 M'lık Kalsiyum Nitrat  $(Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O)$  çözeltileri hazırlanmıştır. Manyetik karıştırıcı kullanılarak Di Amonyum Fosfat çözeltisi  $60^\circ C$ 'ye kadar karıştırılmış, karışım  $60^\circ C$  ulaştığında Kalsiyum Nitrat çözeltisine damla damla Amonyum Fosfat çözeltisi ilave edilmiştir. Bu ilave esnasında beyaz renk gözlenmiştir. Karışımın pH'ı 10 olana kadar 5 M'lık Amonyum Hidroksit  $(NH_4OH)$  ilavesi yapılmış, daha sonra  $60^\circ C$ 'de 3 saat boyunca karıştırılmıştır. Karışım 24 saat süreyle oda sıcaklığında bekletilmiştir. Oluşan beyaz çökelti ultra saf su ile nötr pH'a ulaşana kadar yıkanmış ve santrifüj yardımıyla sıvı fazdan ayrılmıştır. Ardından etüvde  $80^\circ C$  kurutulup desikatörde muhafaza edilmiştir. Bu deney dizinleri sonucunda Hidroksiapatit  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  adsorbent maddesi elde edilmiş ve hesaplanan reaksiyon verimi %80 bulunmuştur (Wang ve ark. 2018).



#### 4.2.2. Adsorbentin karakterizasyonu

Yapılan çalışmada; FTIR (Fourier Transform Infrared Spektrometresi) spektrum cihazı ile 300-4500 cm<sup>-1</sup> dalga boyları arasında adsorpsiyon öncesi ve sonrasında adsorbent numunelerinin spektrum grafikleri alınmıştır. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri alınıp adsorbentin yüzey morfolojisi ve EDX (Enerji Dağılımlı X-Ray) analiz ile adsorbentin elemental yapısı incelenmiştir.

#### 4.2.3. Kesikli (Batch) adsorpsiyon deneyleri

Bütün deneyler steril ortamda 25 ± 1°C oda sıcaklığında 50 mL'lik erlenlerde orbital karıştırıcı kullanılarak 200 rpm hızında yürütülmüştür. Çözeltilerin pH'ları 0,1-0,5-1 M NaOH ve 0,1-0,5-1 M HCl ile ayarlanmıştır. Adsorpsiyondan sonra hidroksiapatit santrifüj yardımıyla filtre edilmiştir. Adsorpsiyonu kapasitesi (q<sub>e</sub>), adsorpsiyon verimi (η), çözeltideki hacmi (L), M adsorbent dozu (g) C<sub>0</sub> ve C<sub>e</sub> sırasıyla başlangıç konsantrasyonu ve son konsantrasyon (mg/L) olmak üzere verilen denklemlerle hesaplanmıştır;

$$q_e = (C_0 - C_e) \cdot V/M \quad (4.1)$$

$$\eta = (C_0 - C_e) / C_e \cdot 100\% \quad (4.2)$$

Deneylede 2-9 pH aralığı, 10-100 mg/L aralığında Zn<sup>+2</sup> konsantrasyonu, 2,5-12,5 g/L aralığında hidroksiapatit adsorbent dozu, 5-180 dakika aralığında temas süreleri denenmiştir.

#### 4.2.4 Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon kinetik deneyleri; 10-100 mg/L arasında değişen Zn<sup>+2</sup> çözeltisine 3,75 g/L hidroksiapatit dozu eklenerek pH 6'da orbital karıştırıcıda 200 rpm hızında yürütülmüştür. Temas süresi 5-180 dakika aralığında yapılan deneylerin sonunda hidroksiapatit Zn<sup>+2</sup> çözeltisinden santrifüj yardımıyla ayrılmış ve ölçümleri yapılmıştır.

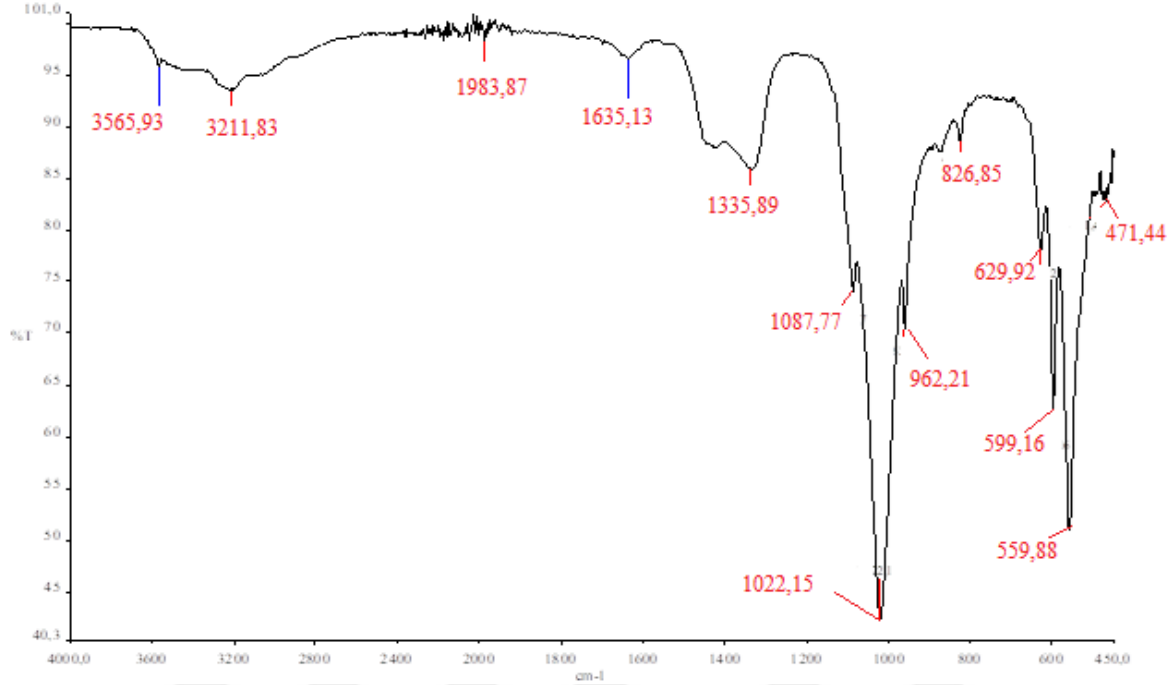
#### 4.2.5 Adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon izotermi hesaplamaları için sabit oda sıcaklığında pH 6'da, hidroksiapatit adsorbent dozu 3,75 g/L, 10-100 mg/L aralığındaki farklı Zn<sup>+2</sup> başlangıç konsantrasyonları ve 5-180 dk aralığındaki temas süresinde deneyler yapılmıştır.

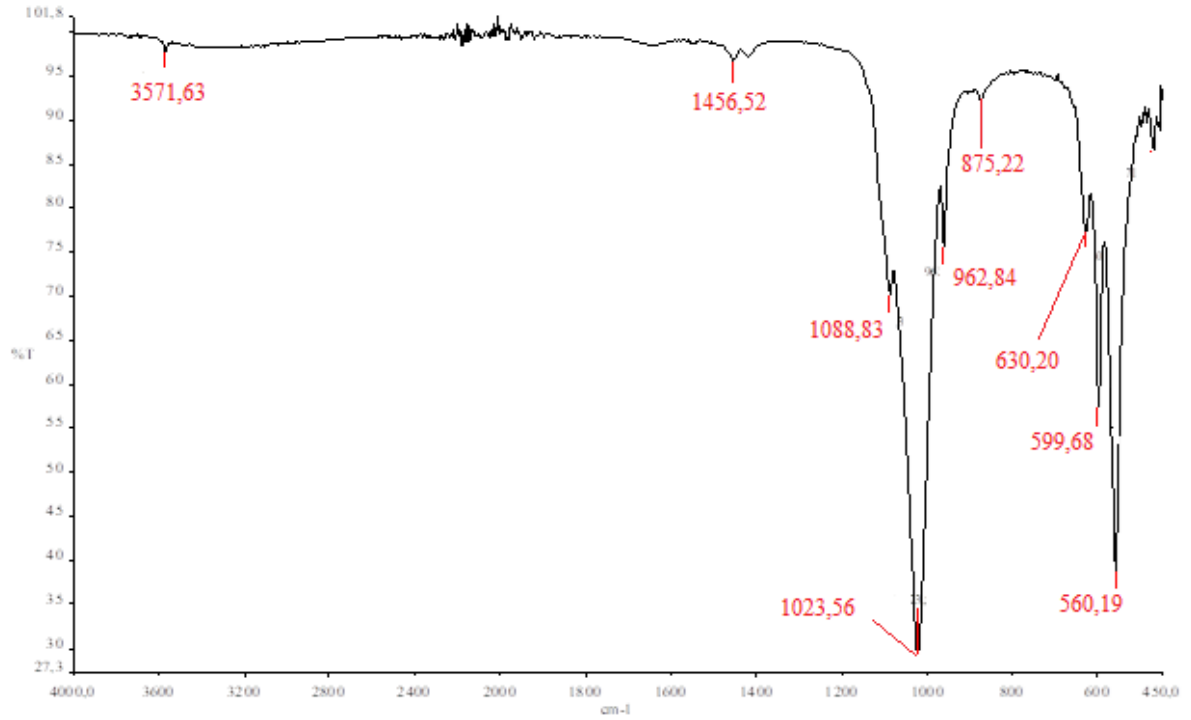
## 5. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 5.1. Adsorbent'in Karakterizasyonu

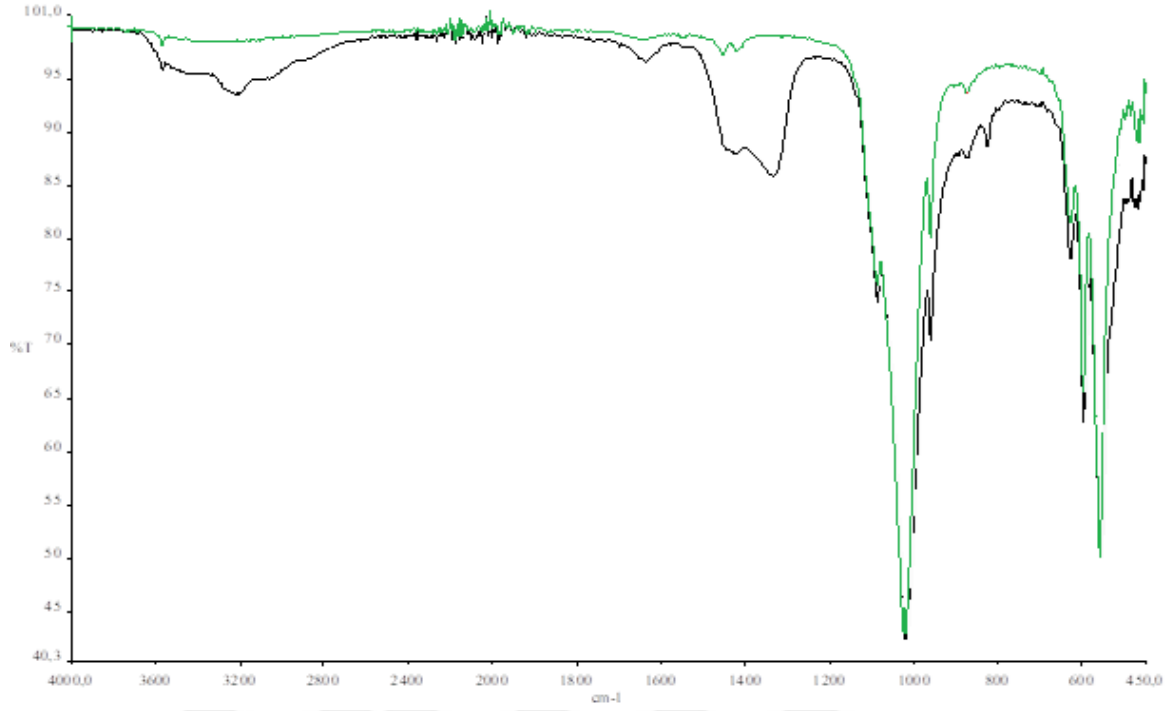
#### 5.1.1. FTIR yapı analizi



Şekil 5-1. Hidroksiapatitin adsorpsiyon öncesi FTIR spektrumu



Şekil 5-2. Hidroksiapatitin adsorpsiyon sonrası FTIR spektrumu

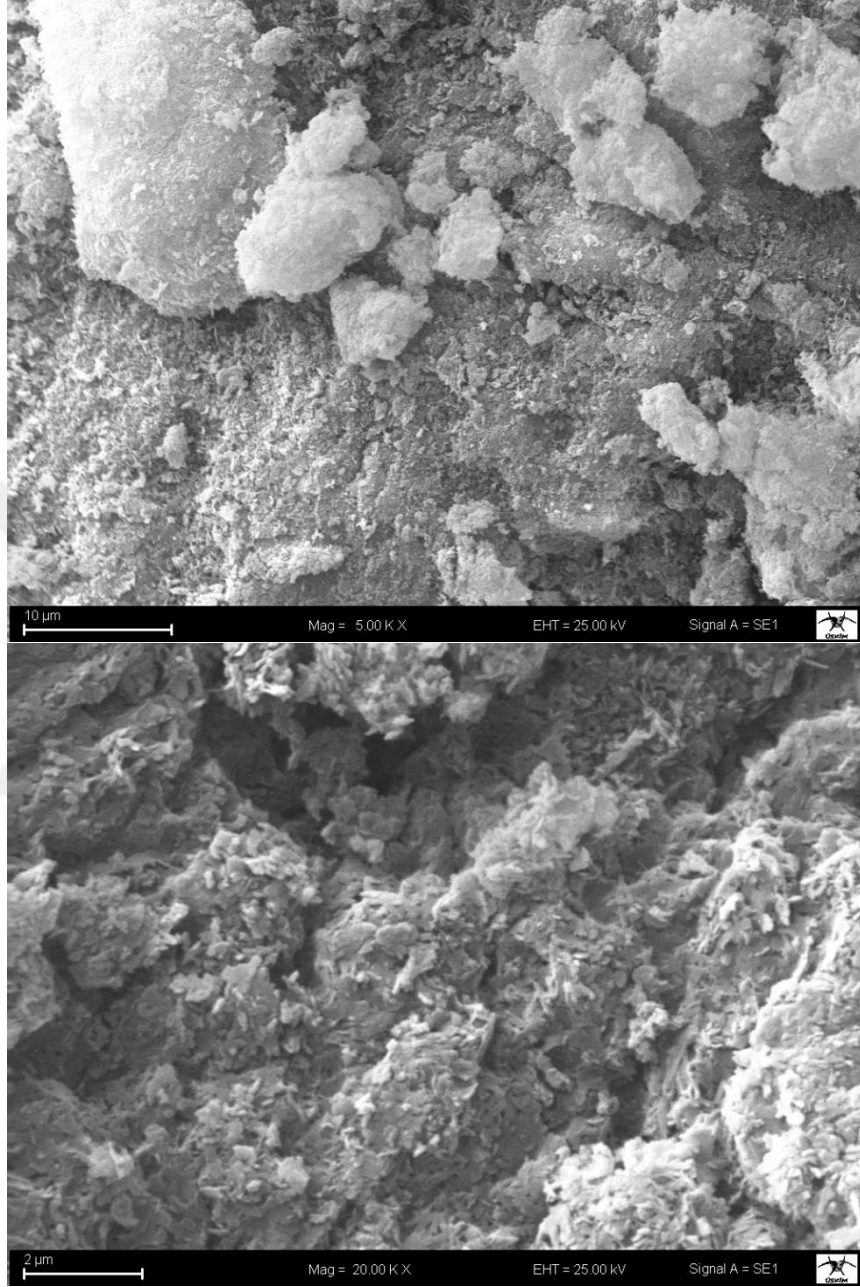


**Şekil 5-3.** FTIR analiz grafiği (S: Adsorpsiyon öncesi, Y: Adsorpsiyon sonrası)

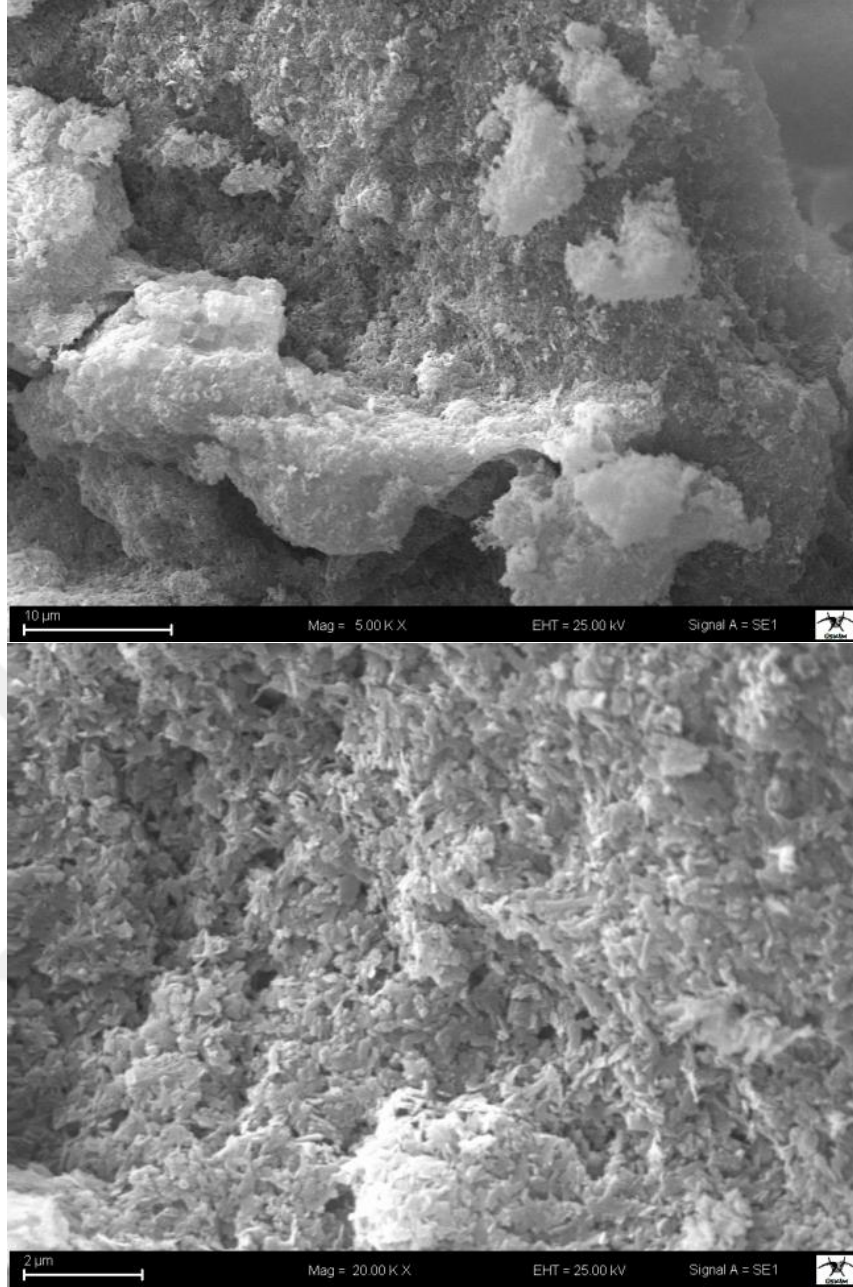
Şekil 5-1’de  $471,44-826,85-1023,56-1088,83 \text{ cm}^{-1}$  pikleri  $\text{PO}_4$  temel titreşim modlarını,  $3565,93 \text{ cm}^{-1}$  pik  $\text{OH}^-$  titreşim modunu ve  $1635,13-3211,83 \text{ cm}^{-1}$  görülen pikler ise bağlı su modlarını ifade etmektedir. Şekil 5-2’de bulunan  $1456,52 \text{ PO}_4$  bandındaki  $\text{Ca}^{+2}$  ile  $\text{Zn}^{+2}$  iyonlarının yer değiştirmesi sonucu adsorpsiyon gerçekleşmektedir (Li ve ark. 2017).

### 5.1.2. SEM / EDX analizi

Adsorbentin adsorpsiyon öncesi ve sonrası SEM yüzey analizleri yapılmıştır. SEM görüntüleri 5000 ve 20000 kat yaklaştırılıp aşağıda verilmiştir.



Şekil 5-4. Hidroksiapatit partiküllerinin adsorpsiyon öncesi SEM görüntüleri

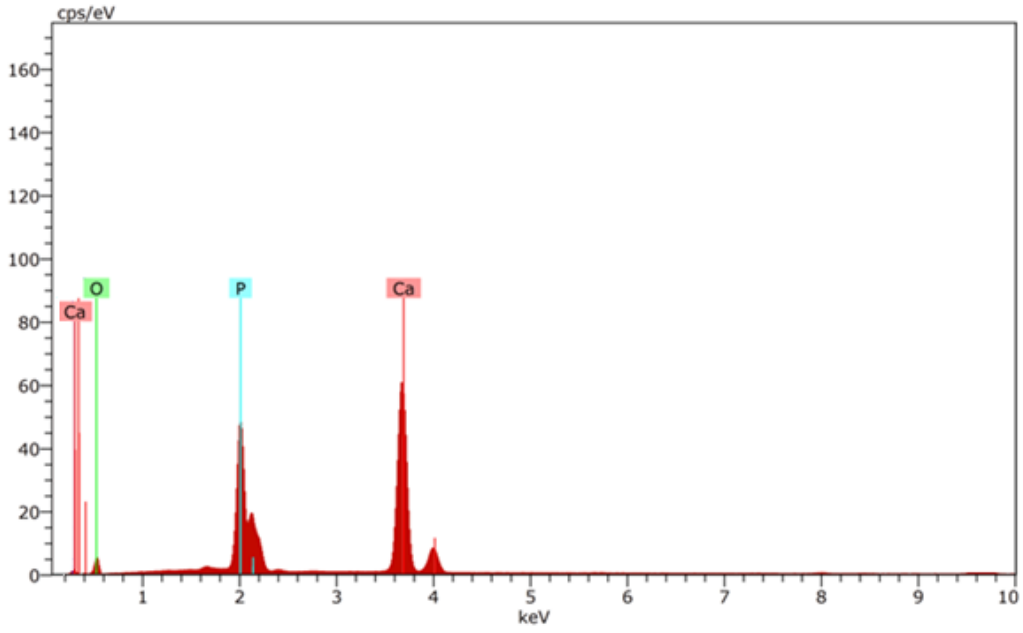


**Şekil 5-5.** Hidroksiapatit partiküllerinin adsorpsiyon sonrası SEM görüntüleri

Adsorbentin SEM yüzey analizlerinde 5000 ve 20000 kat yaklaştırılmış görüntülerinde adsorbent yüzeyinin girintili çıkıntılı, gözenekli ve boşluklu bir yapısının olduğu gözlenmiştir. Adsorpsiyon sonrası SEM görüntülerinde gözenek ve boşlukların  $Zn^{+2}$  iyonlarının tutunması sonucunda adsorpsiyon öncesi SEM görüntülerine göre daha pürüzsüz bir yapı haline geldiği ve yumaklaşmaların olduğu, boşlukların kısmen azaldığı gözlenmiştir.



Şekil 5-6. Hidroksiapatitin adsorpsiyon öncesi EDX analizi için alınan SEM görüntüsü

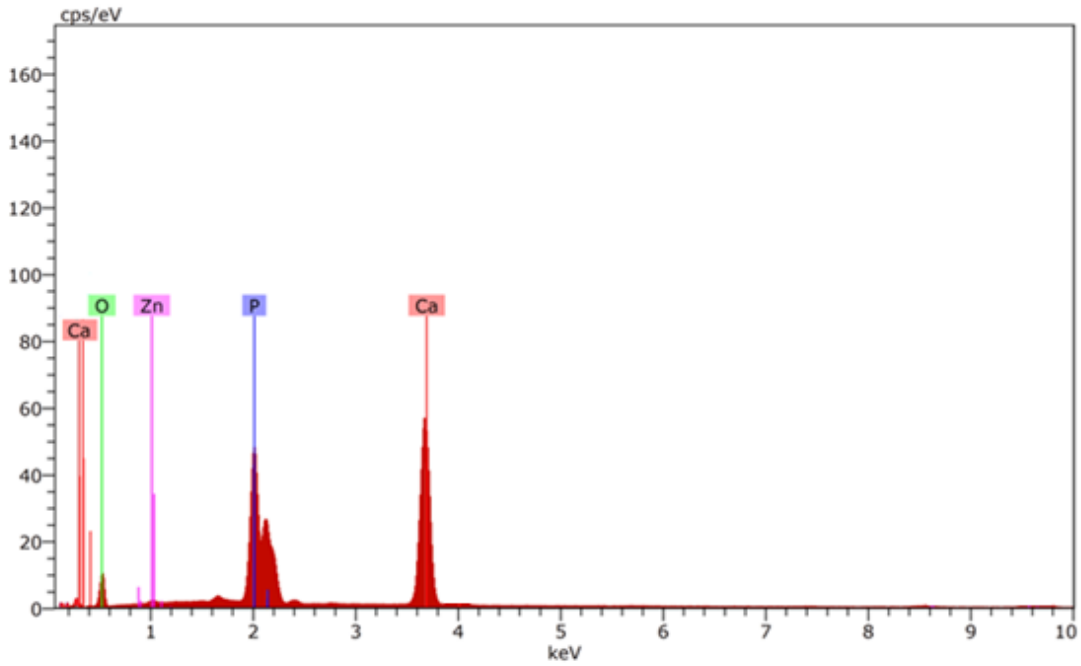


Şekil 5-7. Hidroksiapatitin adsorpsiyon öncesi EDX analizi

Hidrokksiapatitin adsorpsiyon öncesi EDX analizi 750 kat yakınlaştırılıp SEM görüntüleri incelenmiştir. Saf hidroksiapatit elementel analizi sonucu kütlece; %56,02 Kalsiyum (Ca), %22,28 Oksijen (O) ve %21,70 Fosfor (P) varlığı gözlenmiştir.



Şekil 5-8. Hidroksiapatitin adsorpsiyon sonrası EDX analizi için alınan SEM görüntüsü



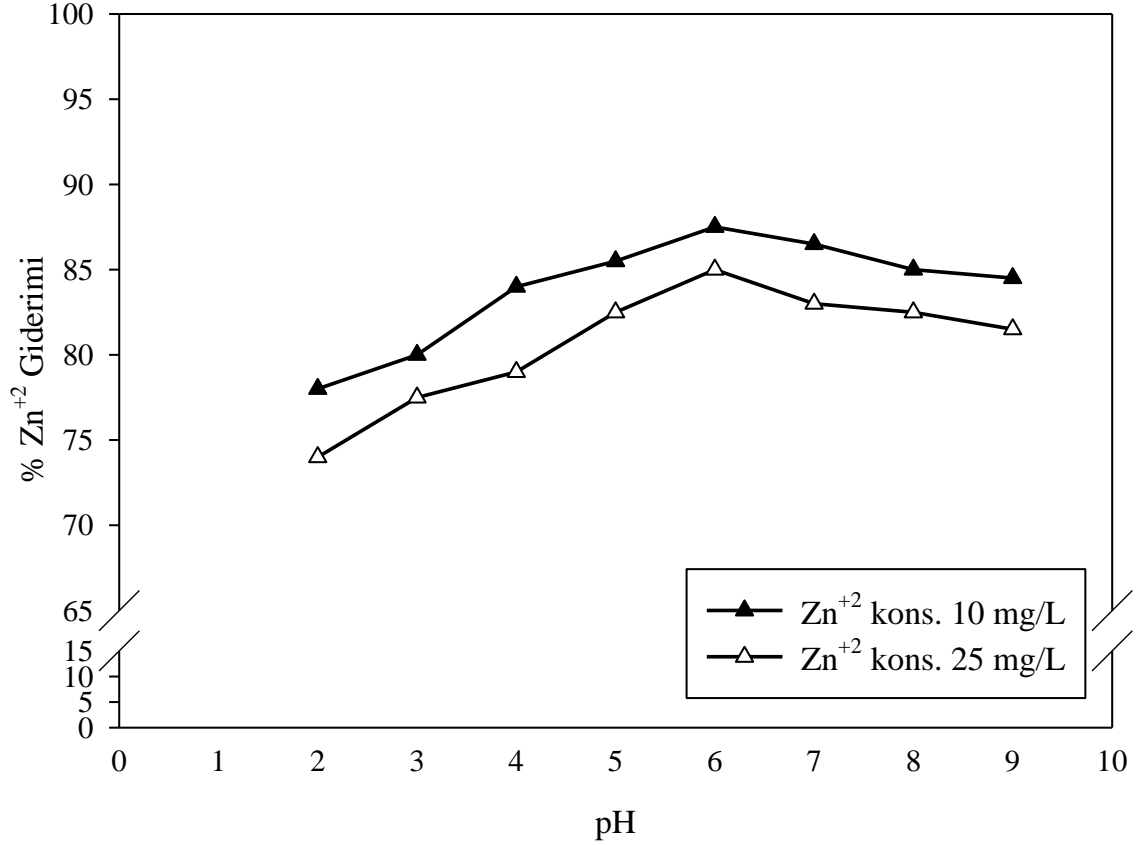
Şekil 5-9. Hidroksiapatitin adsorpsiyon sonrası EDX analizi

Hidroksiapatitin adsorpsiyon sonrası EDX elementel analiz sonucu kütlece; %42,14  $\text{Ca}^{+2}$ , %24,84  $\text{O}^{-2}$ , %21,72 P ve 9,28  $\text{Zn}^{+2}$  varlığı gözlenmiştir. %2'lik kısmın ise havadan karışan  $\text{CO}_2$  veya kirlilikten kaynaklandığı düşünülmektedir. Gözlenen  $\text{Zn}^{+2}$  iyonunun varlığı, hidroksiapatitin  $\text{Zn}^{+2}$  adsorpsiyonunu göstermiştir.

## 5.2. Kesikli Zn<sup>+2</sup> Adsorpsiyon Deneyleri

### 5.2.1. pH'ın etkisi

Adsorpsiyon deneylerinde 2-9 aralığındaki pH değerlerinin Zn<sup>+2</sup> adsorpsiyonuna etkisini araştırılmıştır. Başlangıç Zn<sup>+2</sup> konsantrasyonları 10 ve 25 mg/L, adsorbent dozu 6,25 g/L ve temas süresi 60 dk sabit tutularak deneyler yürütülmüştür.



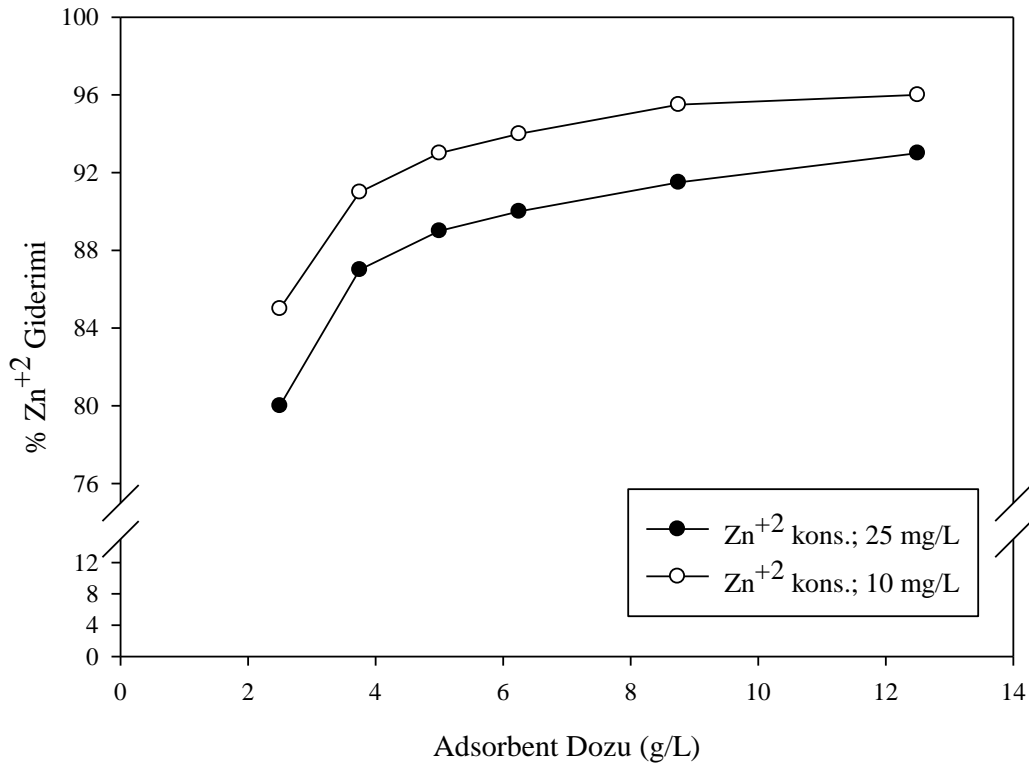
Şekil 5-10. pH'ın etkisi (C<sub>0</sub>; 10-25 mg/L, M; 6,25 g/L, t; 60 dk)

Şekil 5-10'da farklı pH'larda Zn<sup>+2</sup> iyonlarının giderim verimleri gösterilmiştir. 2-6 aralığındaki pH değerlerinde Zn<sup>+2</sup> adsorpsiyon veriminde artış gözlenmiş ve pH 6'da en yüksek Zn<sup>+2</sup> adsorpsiyonuna ulaşılmıştır. Tohdee ve ark. (2018) bentonit adsorbenti ile Zn<sup>+2</sup> adsorpsiyonu çalışmasında 3-11 pH aralığında, 0,5 g/L adsorbent dozu, 50-800 mg/L başlangıç Zn<sup>+2</sup> konsantrasyonu ve 10-180 temas süresi aralığında yapılan deneylerde optimum pH'ı 6 olarak belirlenmiştir. Ghasemi ve ark. (2018) amino-nanomanyetik adsorbentin Zn<sup>+2</sup> adsorpsiyonu çalışmasında pH 2-7 aralığında, adsorbent dozu 0,25 g/L, başlangıç Zn<sup>+2</sup> konsantrasyonu 5-20 mg/L ve temas süresi 15-420 dk aralığında yapılan deneylerde optimum pH'ı 6 olarak belirlemiştir. Choudhury ve ark. (2018) hidroksiapatit

adsorbentin  $Pb^{+2}$  adsorpsiyonu çalışmasında pH 3-11 aralığında, 100 dk temas süresinde, başlangıç  $Pb^{+2}$  konsantrasyonu 5 mg/L ve 0,64 g/L adsorbent dozunda yapılan deneylerde optimum pH 7,4 olarak belirlenmiştir. Vila ve ark. (2011)'a göre hidroksiapatitin  $Pb^{+2}$  adsorpsiyon çalışmasında pH 2-7 aralığında, 1 saat temas süresinde, 1,44 mmol/L başlangıç  $Pb^{+2}$  konsantrasyonunda, adsorbent dozu 1,2 g/L'de yapılan deneylerde optimum pH 2 olarak belirlenmiştir.

### 5.2.2. Adsorbent dozunun etkisi

Adsorbent dozunun etkisinin belirlenmesi için yapılan deneylerde daha önce belirlenmiş optimum pH 6 değeri kullanılmıştır. 25 mg/L  $Zn^{+2}$  sentetik atıksuyuna 2,5-12,5 g/L aralığındaki adsorbent dozları eklenerek 60 dakika sabit temas süresi ile deneyler yürütülmüştür. Şekil 5.11'da adsorbent dozunun  $Zn^{+2}$  adsorpsiyonuna etkisi verilmiştir. Giderim verim artışı olarak en iyi pik 3,75 g/L adsorbent dozunda yapmıştır. 12,5 g/L adsorbent dozu ile 2,75 g/L adsorbent dozu arasında %7'lik bir verim farkı vardır. Farkın az olması nedeniyle kullanılan fazla adsorbent maddesinin de daha sonra bir kirlilik oluşturacağı düşünülerek 3,75 g/L adsorbent dozu optimum olarak belirlenmiştir.

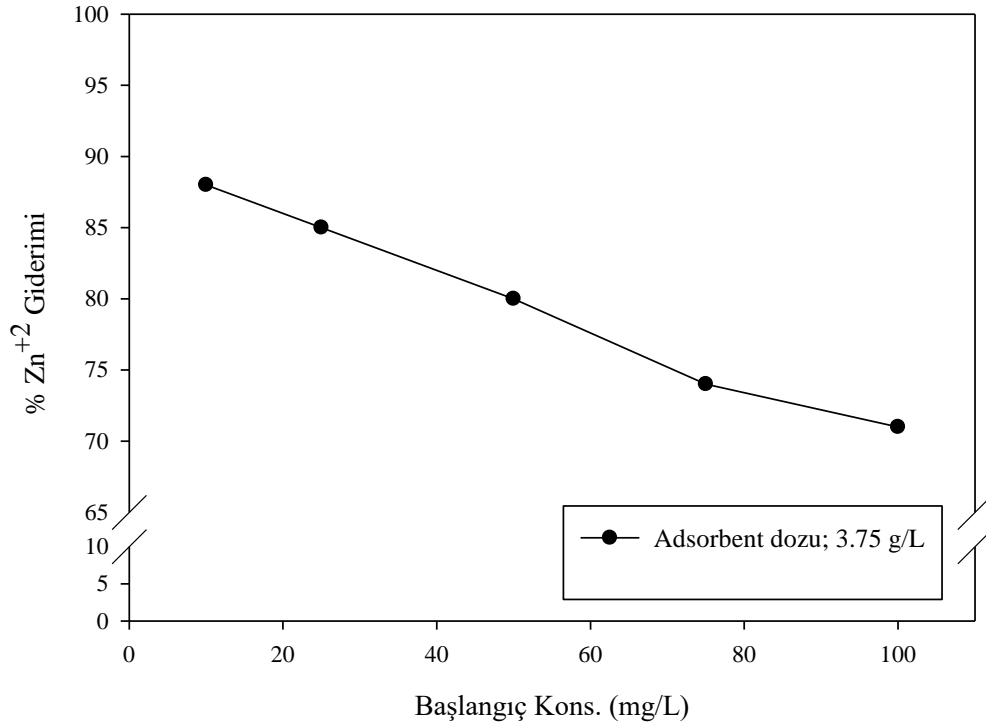


Şekil 5-11. Adsorbent dozunun etkisi (pH; 6,  $C_0$ ; 10-25 mg/L, t; 60 dk)

Şekil 5-11 incelendiğinde adsorbent dozunun artması ile  $Zn^{+2}$  adsorpsiyonu doğal olarak artmaktadır. Adsorbent dozu arttıkça aktif yüzey alanı, gözenek sayısı artar ve  $Zn^{+2}$  iyonu daha fazla adsorbe edilir. Adsorpsiyon veriminde en iyi yüzdelik verim artışı 3,75 g/L adsorbent dozunda gözlenmiştir. Sarkar ve ark. (2018), mezoforik jeopolimerik adsorbentin  $Zn^{+2}$  adsorpsiyonu çalışmasında 0,25-2 g/L aralığındaki adsorbent dozu, pH 8’de, 50-150 mg/L başlangıç  $Zn^{+2}$  konsantrasyonu ve 5-150 dk temas süresi aralığında yapılan deneyler sonucunda optimum adsorbent dozunu 2 g/L olarak belirlemiştir. Mohammad ve ark. (2017), nano-hidroksiapatit adsorbentin  $Pb^{+2}$  adsorpsiyonu çalışmasında pH 5,8’te, 100 mg/L başlangıç  $Pb^{+2}$  konsantrasyonunda, 60 dk temas süresi ve 0,05-0,4 g/L adsorbent dozu deneylerinde optimum adsorbent dozunu 0,1 g/L olarak belirlemişlerdir.

### 5.2.3. Başlangıç $Zn^{+2}$ konsantrasyonunun etkisi

Başlangıç  $Zn^{+2}$  konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisini belirlenmesi için yapılan deneyde önceden belirlenmiş optimum pH 6 ve adsorbent dozu 3,75 g/L kullanılmıştır. Deney 200 rpm ve 60 dakika temas süresi sabit tutularak yürütülmüştür.

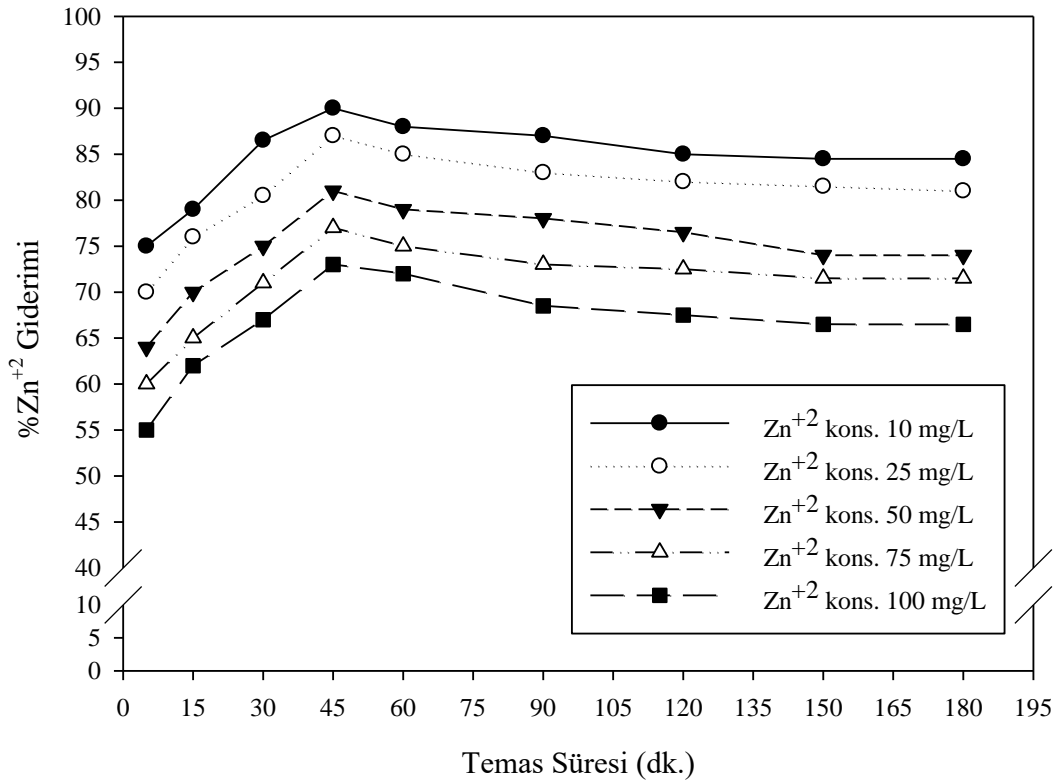


Şekil 5-12. Başlangıç  $Zn^{+2}$  konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisi (pH; 6, M; 3,75 g/L, t; 60 dk)

Adsorbent dozunu (aktif yüzey alan ve gözenek sayısı) sabit tutup  $Zn^{+2}$  konsantrasyonunu arttırdığımız için doğal olarak adsorpsiyon veriminde düşüşler gözlenmiştir.  $Zn^{+2}$  konsantrasyonu ile yüzdelik verim oranları karşılaştırıldığında 25 mg/L başlangıç  $Zn^{+2}$  konsantrasyonu optimum olarak belirlenmiştir. Ghasemi ve ark. (2018), bentonit adsorbenti ile  $Zn^{+2}$  adsorpsiyonu çalışmasında 5-20 mg/L başlangıç konsantrasyonu, pH 6'da, adsorbent dozu 0,25 g/L ve temas süresi 15-420 dk aralığında yapılan deneyler sonucunda optimum başlangıç  $Zn^{+2}$  konsantrasyonunu 12 mg/L olarak seçmiştir. Joshi ve Manocha (2017)'a göre nano-hidroksiapatit adsorbentinin  $Cd^{+2}$  adsorpsiyon çalışmasında 200 dk temas süresinde 50-150 mg/L başlangıç  $Cd^{+2}$  konsantrasyonlarında yapılan deneylerde optimum başlangıç konsantrasyonu 150 mg/L olarak belirlenmiştir.

#### 5.2.4. Temas Süresinin Başlangıç $Zn^{+2}$ konsantrasyonlarına etkisi

Temas süresinin farklı başlangıç  $Zn^{+2}$  konsantrasyonlarına etkisini belirlemek için deneyler optimum pH 6 ve adsorbent dozu 3,75 mg/L, karıştırma hızı 200 rpm'de 5-180 dakika aralığında yürütülmüştür.



Şekil 5-13. Temas süresinin farklı başlangıç  $Zn^{+2}$  konsantrasyonlarına etkisi (pH; 6, M; 3,75 g/L)

Şekil 5-13’de tüm başlangıç  $Zn^{+2}$  konsantrasyonları için 45. dakikada maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşmıştır. Bu nedenle optimum temas süresi 45 dakika olarak belirlenmiştir. Temas süresi artıkça tüm başlangıç  $Zn^{+2}$  konsantrasyonları için 90. dakikada denge hali gözlenmiştir. Guo ve ark. (2017)’a göre karbon nitrojen manyetit adsorbenti ile  $Zn^{+2}$  adsorpsiyonu çalışmasında temas süresi 5-90 dakika aralığında, adsorbent dozu 1 g/L, pH 6’da yapılan deneylerde optimum temas süresini 45 dakika olarak belirlemişlerdir. Choudhury ve ark. (2018), hidroksiapatit adsorbentin  $Pb^{+2}$  adsorpsiyonu çalışmasında pH 7,4 aralığında, 0,64 g/L adsorbent dozu, başlangıç  $Pb^{+2}$  konsantrasyonu 1-10 mg/L’de ve 5-120 dk temas süresinde yapılan deneylerde optimum temas süresi 90 dk olarak belirlenmiştir.

Temas süresi deneyindeki tüm başlangıç  $Zn^{+2}$  konsantrasyonlarının adsorpsiyon öncesi ve sonrası pH ölçümleri yapılmış ve Çizelge 5-1’de gösterilmiştir.

**Çizelge 5-1.** Başlangıç  $Zn^{+2}$  konsantrasyonlarının adsorpsiyon öncesi ve sonrası pH’ları

$Zn^{+2}$ Konsantrasyonu(mg/L)	Adsorpsiyon öncesi pH	Adsorpsiyon sonrası pH
10 mg/L	6	6,13
25 mg/L	6	6,22
50 mg/L	6	6,30
75 mg/L	6	6,37
100 mg/L	6	6,45

$Zn^{+2}$  adsorpsiyon deneyleri sonucunda elde edilen optimum değerler Çizelge 5-2’de gösterilmiştir.

**Çizelge 5-2.**  $Zn^{+2}$  adsorpsiyon deneylerinde elde edilen optimum şartlar

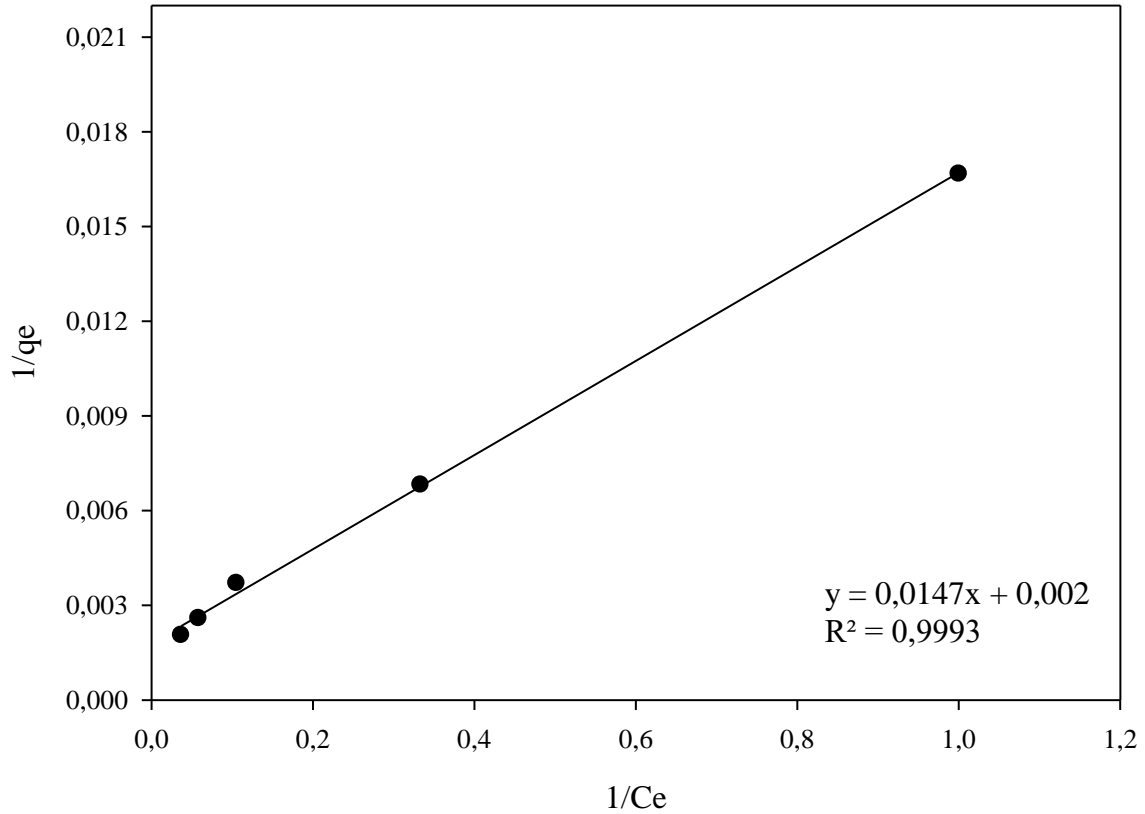
Parametreler	Optimum Değerler
pH	6
Adsorbent dozu	3,75 g/L
Başlangıç $Zn^{+2}$ konsantrasyonu	25 mg/L
Temas Süresi	45 dk

### 5.3. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermelerini belirlemek için sabit sıcaklıkta, pH 6'da, 3,75 g/L hidroksiapatit adsorbent dozu ile 10–100 mg/L aralığında farklı  $Zn^{+2}$  konsantrasyonları kullanılarak adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Sonuçlara göre Langmuir, Freundlich, Temkin, Scatchard, Harkins-Jura ve Dubinin-Radushkevich izotermi hesaplanıp, izoterm uygunluğu belirlenmiştir.

#### 5.3.1. Langmuir izotermi

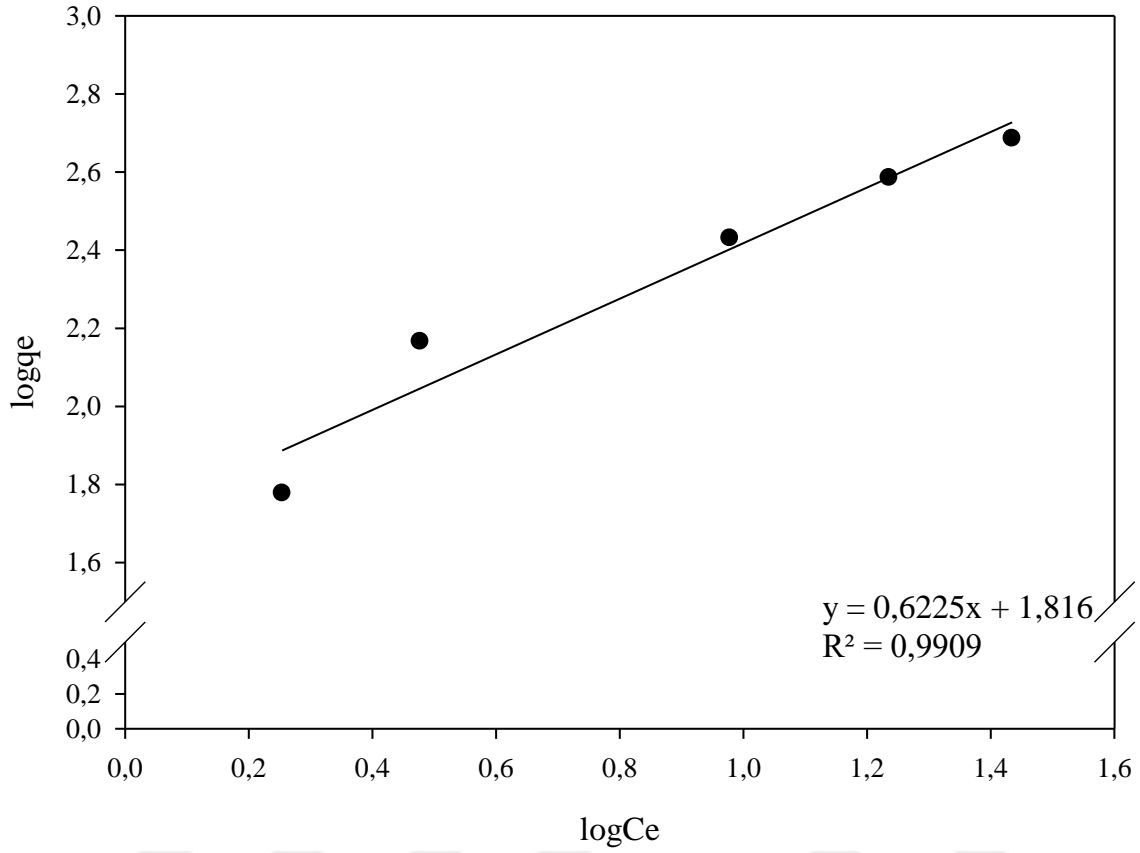
$C_e/q_e - C_e$  grafiğinde bir doğru görünüyorsa, bu doğru Langmuir izotermi doğruluyor anlamına gelmektedir.  $q_m$  ve  $b$  sırasıyla eksen kesim noktasından ve doğrunun eğiminden faydalanarak hesaplanmıştır.



Şekil 5-14. Langmuir izoterm grafiği

Şekil 5-14'de Langmuir izoterm için 0,9993'lük bir kolerasyon katsayısı bulunmuştur. Birim kütlede adsorplanan madde miktarı  $q_m$ : 500 mg/g, adsorpsiyon net entalpisi  $b$  sabiti 0,136 L/mg ve  $R_L$  değeri 0,227 bulunmuştur.  $R_L$  değerinin 0 ile 1 arasında olması adsorpsiyon elverişliliğini göstermiştir (Filiz, 2007).

### 5.3.2. Freundlich izotermi

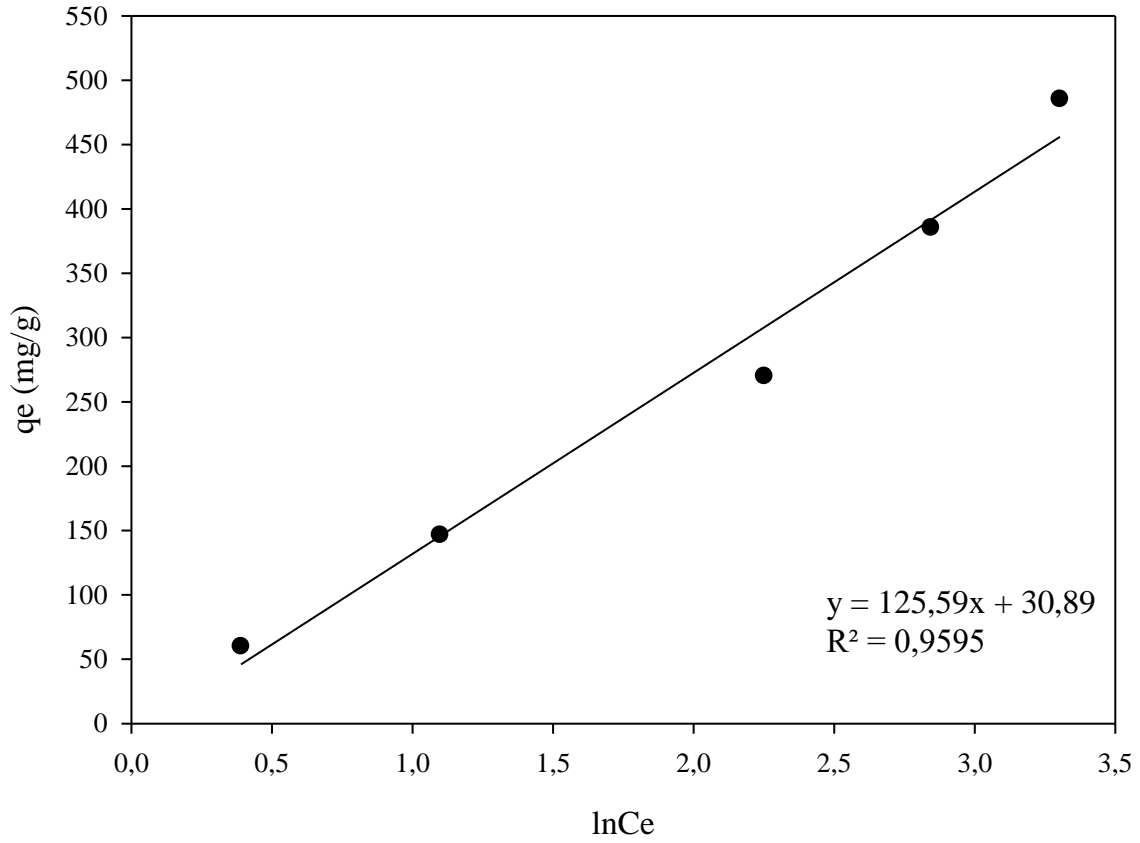


Şekil 5-15. Freundlich izoterm grafiği

Şekil 5-15'deki Freundlich izotermi için 0,9909'luk kolerasyon katsayısı hesaplanmıştır. Adsorpsiyon yoğunluk ifadesi n değeri 1,606 bulunmuştur. n değeri 1-10 arasında olması iyi bir adsorpsiyon olduğunun göstergesidir (Kayacan, 2007). Adsorbent ile adsorbat arasındaki ilişki gücünü gösteren  $K_F$  değeri 65,45 mg/g olarak hesaplanmıştır.

### 5.3.3. Tempkin izotermi

$q_e$  değerlerine karşılık  $\ln C_e$  grafiğinin çizilmesiyle Tempkin sabitleri bulunmaktadır. Grafikte görülenlere göre eğim  $A_T$ 'yi, kesim noktası da  $B_T$ 'yi vermiştir.

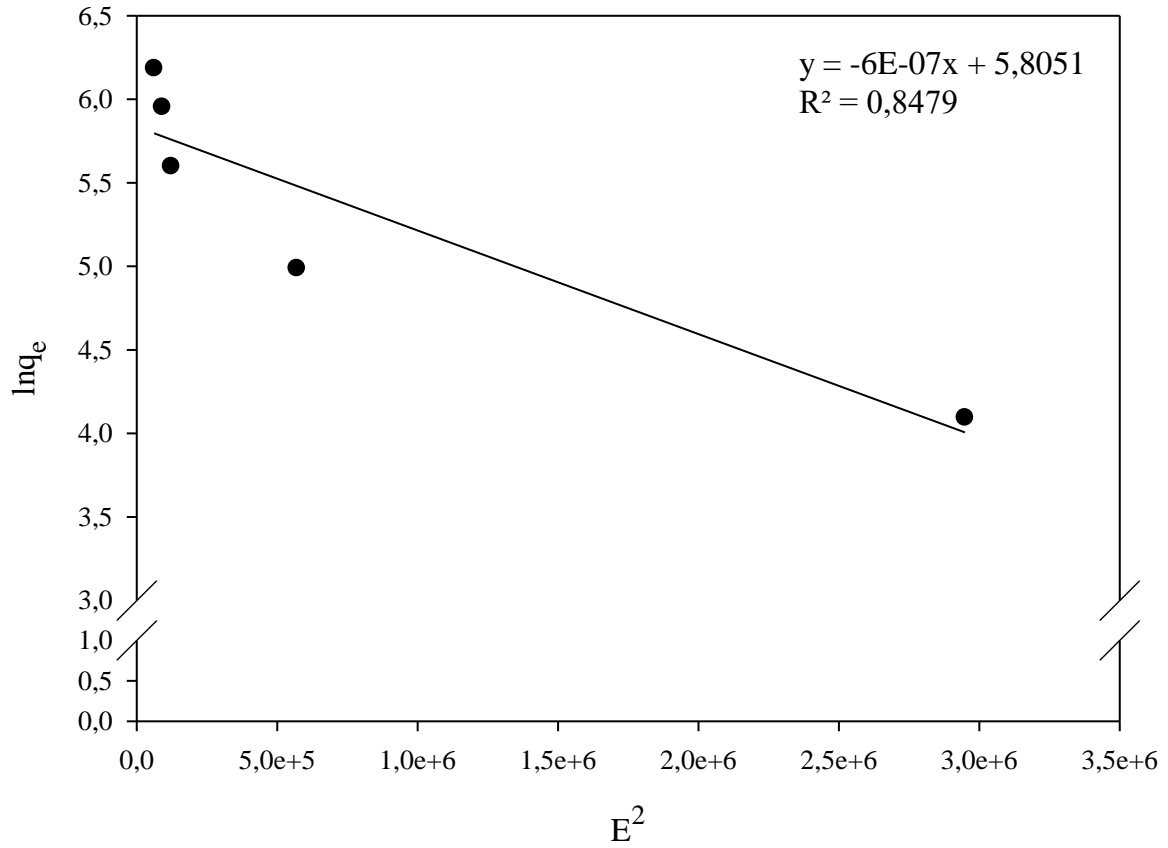


Şekil 5-16. Tempkin izoterm grafiği

Şekil 5-16'de Tempkin izotermi için korelasyon katsayısı 0,9595 elde edilmiştir. Denge bağlanma sabiti  $A_T$  1,27 ve Tempkin izoterm sabiti  $B_T$  125,59 olarak bulunmuştur.

### 5.3.4. Dubinin-Radushkevich izotermi

$\ln q_e$ 'ye karşı  $E^2$  değerleri grafik üzerinde gösterildiğinde oluşan doğrunun kesim noktası  $Q_s$ 'i, doğrunun eğimi ise B sabitini vermektedir.

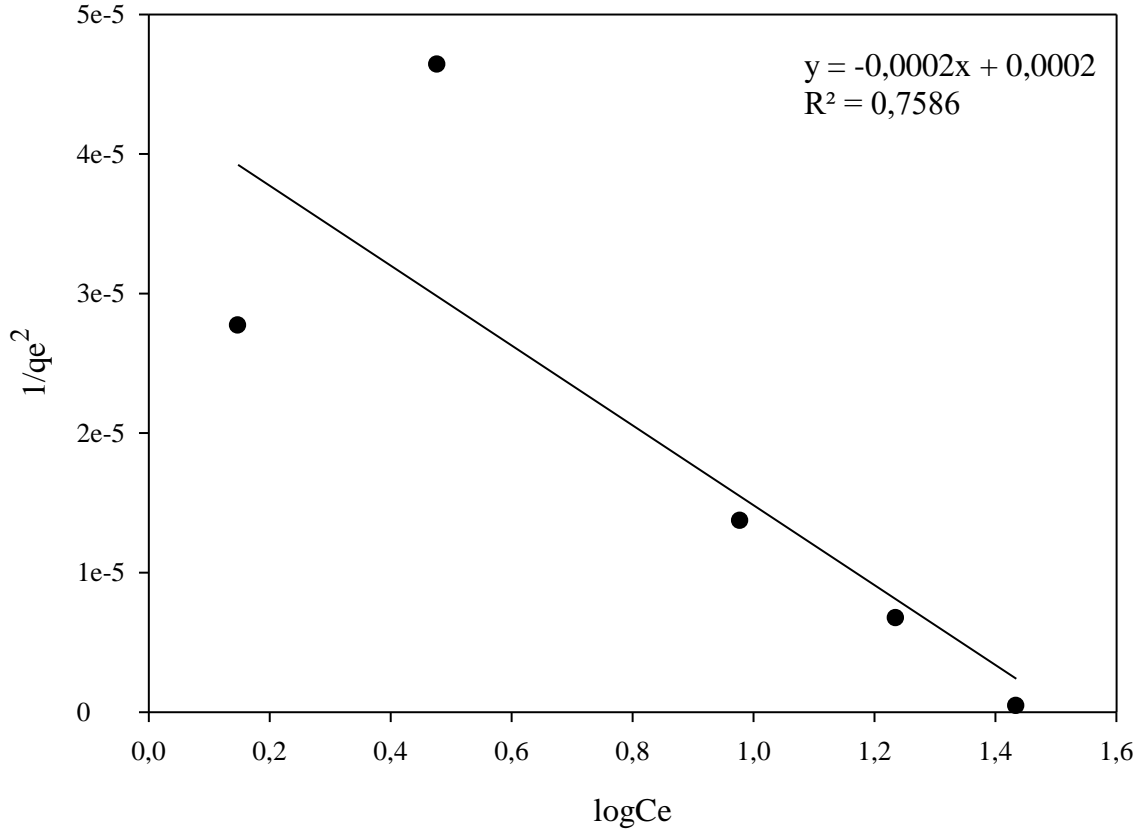


Şekil 5-17. Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm grafiği

Şekil 5-17 grafiği incelendiğinde kolerasyon katsayısı 0,8479 bulunmuştur. Grafiğe bağlı D-R izoterm sabiti olan  $B -6 \times 10^{-7}$ , maksimum adsorpsiyon kapasitesi  $Q_s$  331,98 mg/g hesaplanmıştır.

### 5.3.5. Harkins-Jura izotermi

$\log C_e$  değerleri,  $1/q_e^2$  değerlerine karşılık grafiğe geğirildiğinde, eğim ve kayma değerinden A ve B Harkins-Jura sabitleri elde edilmiştir. B sabitinin büyüklüğü, adsorpsiyonda fiziksel adsorpsiyonun daha fazla olduğunu göstermektedir.

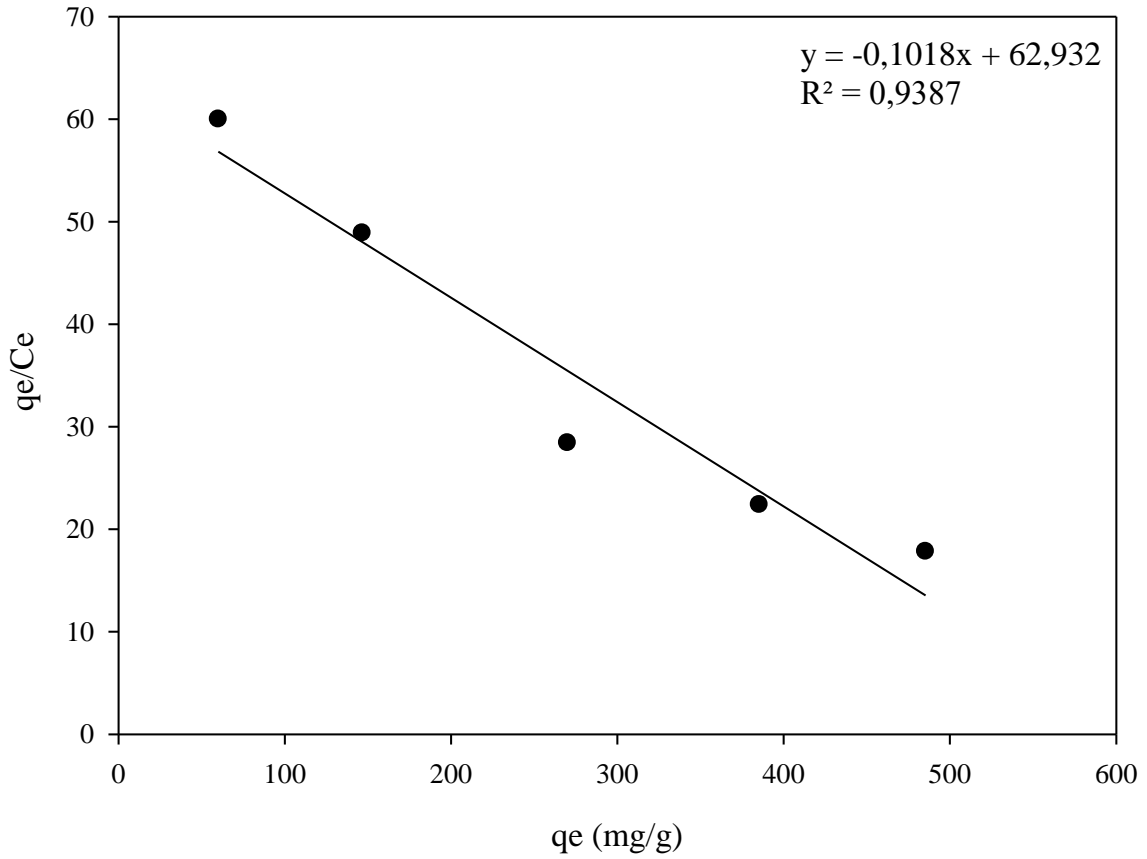


Şekil 5-18. Harkins-Jura izoterm grafiği

Şekil 5-18'deki grafik verileri hesaplanarak kolerasyon katsayısı 0,7586 bulunmuştur. Harkins-Jura sabitleri A ve B sırasıyla -5000 ile -1 bulunmuştur. B sabitinin -1 bulunması ile adsorpsiyon fiziksel olmadığı anlaşılmıştır (Alsohaimi ve ark. 2015).

### .3.6. Scatchard izotermi

$q_e/C_e$  değerinin  $q_e$ 'e karşı grafiğe aktarıldığında oluşan doğrunun kesim noktası  $K_s$ 'i, doğrunun eğimi ise  $Q_s$  değerlerini vermiştir.



şekil 5-19. Scatchard izoterm grafiği

şekil 5-19 grafik verileri hesaplandığında kolerasyon katsayısı 0,9387 bulunmuştur. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi  $Q_s$  623,08 mg/g, bağlanma sabiti  $K_s$  0,101 olarak hesaplanmıştır.

Langmuir, Freundlich, Tempkin, D-R, Harkins-Jura ve Scatchard izotermlerinin katsayıları izelge 5-3'de verilmiştir. Verilen sabitler Langmuir, Freundlich, Tempkin, D-R, Harkins-Jura ve Scatchard izotermi için kolerasyon katsayıları sırasıyla (0,9993), (0,9909), (0,9595), (0,8479), (0,7586) ve (0,9387) olarak hesaplanmıştır. Hidroksiapatit –  $Zn^{+2}$  adsorpsiyonunun altı izoterme de bakıldığında Langmuir izotermi ile daha çok uyuruğu gözlenmiştir.

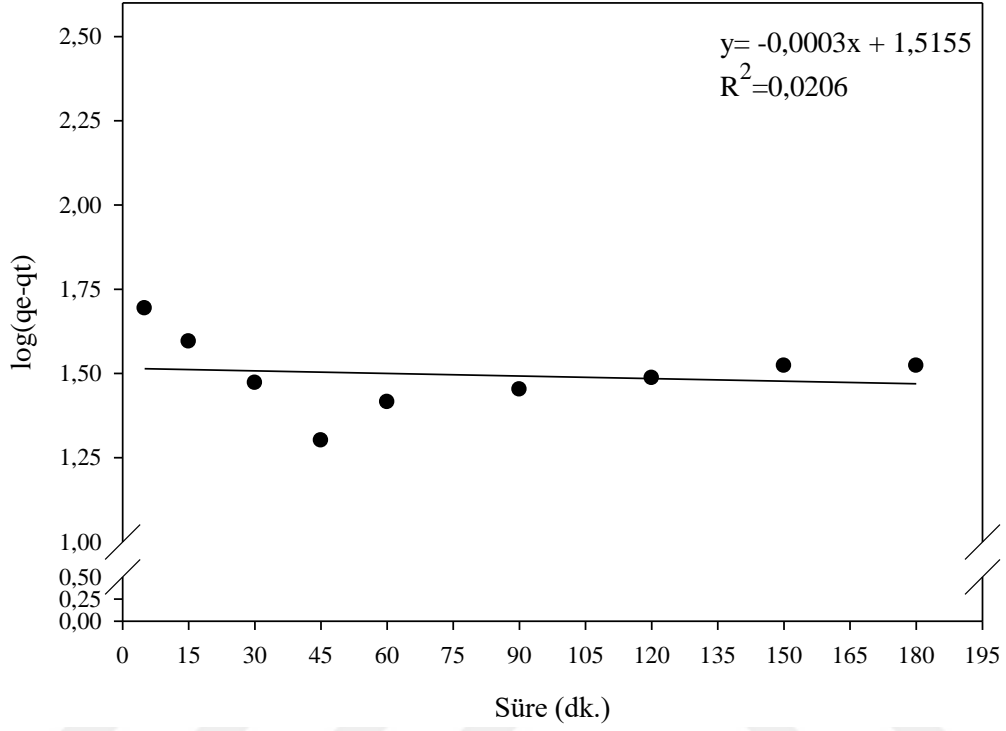
Çizelge 5-3. İzoterm katsayıları

Langmuir Sabitleri			Freundlich Sabitleri			Tempkin sabitleri		
$q_m$ (mg/g)	b (L/mg)	$R^2$	$K_F$ (mg/g)	n	$R^2$	$B_T$	$A_T$	$R^2$
500	0,136	0,9993	65,45	1,606	0,9908	30,91	4,06	0,9595
Dubinin-Radushkevich (D-R)			Harkins-Jura			Scatchard		
B	$Q_s$ (mg/g)	$R^2$	A	B	$R^2$	$K_s$	$Q_s$ (mg/g)	$R^2$
$-6 \times 10^{-7}$	331,98	0,8479	-5000	-1	0,7586	-0,101	623,08	0,9387

#### 5.4. Adsorpsiyon Kinetiği

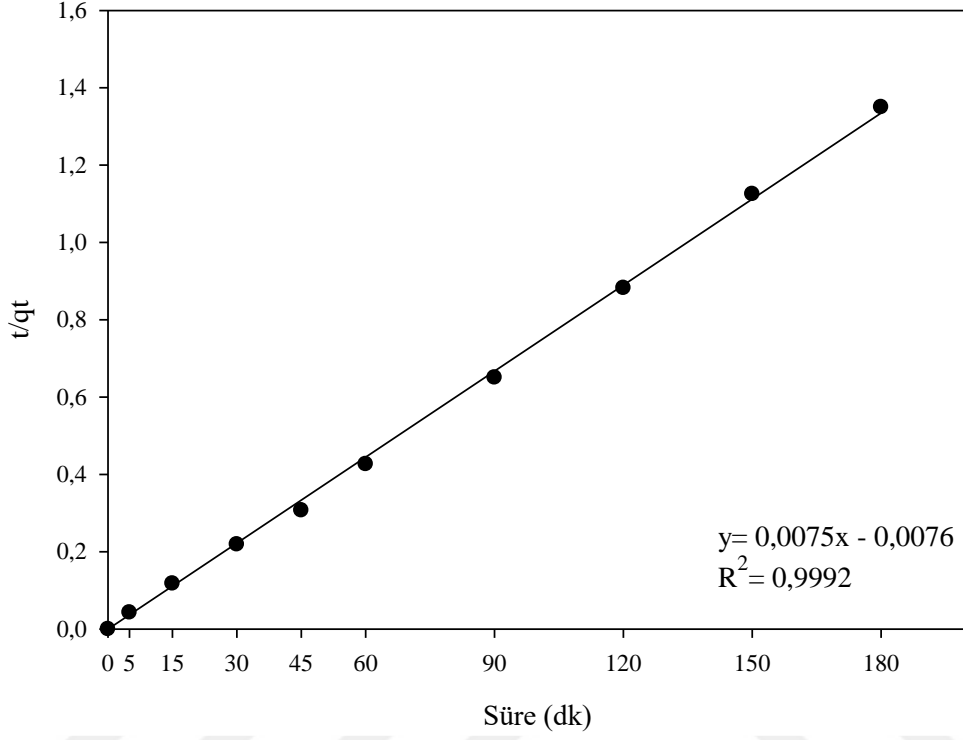
Etkin adsorbent-adsorbat temas süresi deneyleri sonucunda adsorpsiyon kinetiği bulunmuştur. Kinetik deneyleri adsorpsiyon hızına etki eden basamakları, kimyasal reaksiyon ve kütle transferi gibi adsorpsiyon mekanizmasını kontrol eden fonksiyonların belirlenmesi ve anlaşılması için yapılmıştır. Kinetiğin incelenmesinde Pseudo denklemleri kullanılmıştır. Birinci dereceden Pseudo denklemi bazı kaynaklarda Lagergren eşitliği olarak geçmektedir. Denklemin bir diğeri ise ikinci dereceden Pseudo denklemdir. Ho ve McKay tarafından geliştirilmiştir.

Birinci dereceden Pseudo denklemi için önce  $\ln(q_e - q_t)$  verileri oluşturulup zamana karşı grafiği Şekil 5-20'da gösterilmiştir. Hesaplanan  $k_1$  sabiti, korelasyon katsayısı ve  $q_e$  değerleri Çizelge 5-4'de gösterilmiştir.

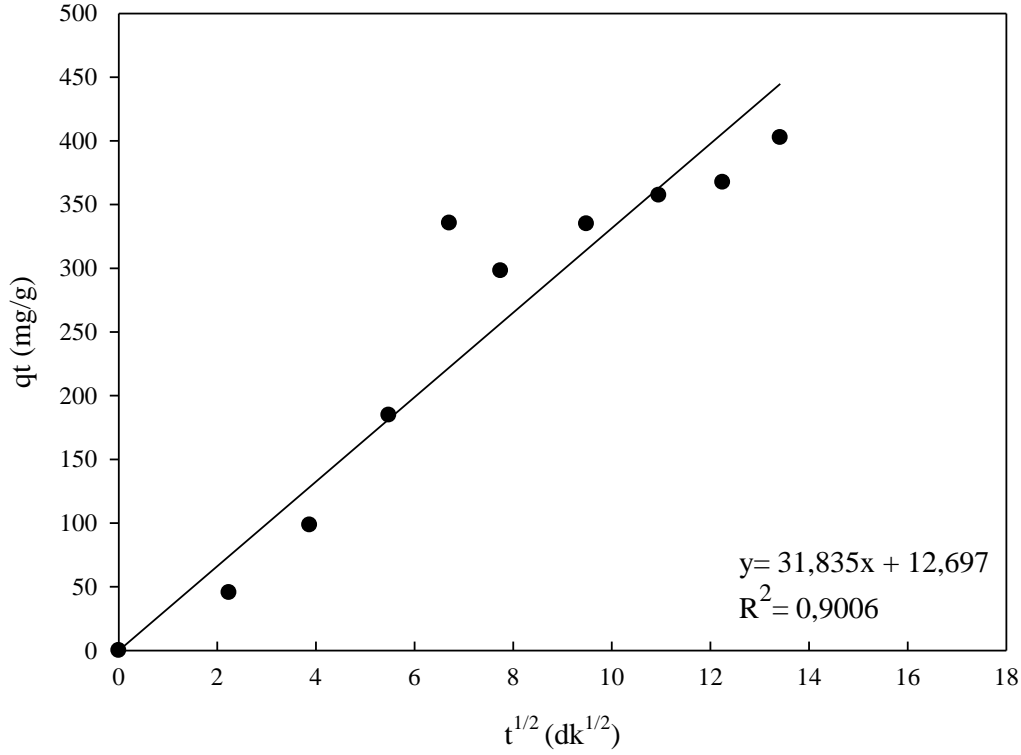


Şekil 5-20. Birinci derece kinetik grafiği

İkinci dereceden Pseudo denklemi için  $t/q_t$  verileri hesaplanıp zamana karşı grafiği çizilerek Şekil 5-21’de gösterilmiştir. Hesaplanan  $k_2$  sabiti, korelasyon katsayısı ve ikinci dereceden Pseudo denklemine göre  $q_e$  Çizelge 5-4’de verilmiştir.



Şekil 5-21. İkinci derece kinetik grafiği



Şekil 5-22. Partikül içi difüzyon modeli grafiği

Partikül içi difüzyon modelinde; Weber-Morris modeline göre, adsorpsiyonda gözenek difüzyonu gerçekleşiyorsa,  $t^{0,5}$  değerleri  $q_t$  değerleri grafik üzerinde gösterildiğinde orjinden geçen doğru elde edilir ve hız sabiti  $k_p$  grafiğin eğiminden, C ise kesim noktasından hesaplanır (Weber, 1972). Hesaplanan kolerasyon katsayısı,  $K_p$  ve C sabiti Çizelge 5-4'de gösterilmiştir.

Çizelge 5-4. Adsorpsiyon kinetik katsayıları

I. Dereceden Pseudo Denklemi			II. Dereceden Pseudo Denklemi			Partikül İçi Difüzyon Modeli		
$R^2$	$k_1$ (dk <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mg/g)	$R^2$	$k_2$ (g/mg.dk )	$q_e$ (mg/g)	$R^2$	$K_p$ (mg/g.dk <sup>1/2</sup> )	C
0,0206	0,00069	32,77	0,9992	0,0056	133,33	0,9006	30,962	21,102

Çizelge 5-4'de birinci derece, ikinci derece ve partikül içi difüzyon kinetik modellerin kolerasyon katsayısı sırasıyla (0,0206), (0,9992) ve (0,9006) olarak hesaplanmıştır. Bu hesaplamalara göre hidroksiapatit ile  $Zn^{+2}$  adsorpsiyonunun ikinci derece kinetik modele uygun olduğu belirlenmiştir.

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu araştırmada hidroksiapatit adsorbent madde olarak sentezlenmiş ve  $Zn^{+2}$  adsorpsiyonu üzerindeki giderim verimliliği araştırılmıştır. Hidroksiapatitin karakterizasyonu için SEM, FTIR ve EDX analizleri gerçekleştirilmiştir. FTIR ve EDX spektrumlarına göre hidroksiapatit üzerine başarılı bir şekilde tutunma gözlenmiştir.

Adsorpsiyon kapasitesi üzerine farklı ortam şartlarının etkisini belirlemek için pH, adsorbent dozu, başlangıç konsantrasyonu ve temas süresi denemeleri yapılmıştır. Yüksek ve düşük pH değerlerinde  $Zn^{+2}$  gideriminin azaldığı ve optimum giderimin pH 6'da olduğu gözlenmiştir. Optimum adsorbent dozu 3,75 g/L olarak belirlenmiş ve başlangıç  $Zn^{+2}$  konsantrasyonu optimum 25 mg/L olarak seçilmiştir. Adsorpsiyona etki eden temas süreleri incelendiğinde en yüksek verimin 45. dakikada olduğu gözlenmiş ve optimum süre olarak belirlenmiştir.

Adsorpsiyon mekanizmasını incelemek açısından kinetik çalışmaları yapılmış alınan sonuçlar doğrultusunda birinci ve ikinci derece Pseudo hız reaksiyonları hesaplanmıştır. Birinci ve ikinci derece Pseudo ve partikül içi difüzyon kinetiği reaksiyonlarının kolerasyon katsayıları sırasıyla 0,0206, 0,9992 ve 0,9006 olarak hesaplanmıştır. Bu hesaplamalara göre  $Zn^{+2}$  adsorpsiyonunun ikinci derece kinetik modele daha uygun olduğu görülmüştür.

Adsorpsiyon izotermini belirlemek için Langmuir, Freundlich, Tempkin, D-R, Harkins-Jura ve Scatchard izotermelerinin katsayıları hesaplamaları yapılarak grafikleri yorumlanmıştır. Langmuir, Freundlich, Tempkin, D-R, Harkins-Jura ve Scatchard izotermeleri için kolerasyon katsayıları sırasıyla (0,9993), (0,9909), (0,9595), (0,8479), (0,7586) ve (0,9387) olarak hesaplanmıştır.  $Zn^{+2}$  adsorpsiyonunun Langmuir, Freundlich, Tempkin, Scatchard izotermelerine uyduğu gözlenmiş fakat Langmuir izotermi ile daha çok uyduğu belirlenmiştir.

Yapılan çalışmalarda hidroksiapatit kullanılarak yapılan  $Zn^{+2}$  adsorpsiyon prosesinde hidroksiapatitin etkili bir adsorbent olduğu görülmüştür. Hidroksiapatit adsorbenti  $Zn^{+2}$  iyonlarını standart deşarj değeri 5 mg/L'nin altına başarıyla düşürmüştür. Bu araştırmada sadece kesikli (batch) sistemi ile  $Zn^{+2}$  adsorpsiyonu yapılmıştır. Hidroksiapatitin adsorbent özelliğinin iyi anlaşılması için sürekli sistemlerdeki etkinliği denenmeli ve adsorpsiyondan sonra desorpsiyon çözeltisiyle desorbe işlemine tabii tutularak tekrar kullanılabilirliği incelenmelidir.

## KAYNAKLAR

- Alessia C., Mignardi, S. And Ferrini, V., 2006. Copper and Zinc Decontamination from Single and Binary-Metal Solutions Using Hydroxyapatite. *Journal of Hazardous Materials*, volume 146, Pages 164-170.
- Amin, N. K., 2008. Removal of Direct Blue-106 Dye from Aqueous Solution Using New Activated Carbons Developed from Pomegranate Peel: Adsorption Equilibrium and Kinetics. *Journal of Hazardous Materials*.
- Argun, Dursun S., 2006. Removal of Heavy Metal Ions Using Chemically Modified Adsorbents. *Journal Of International Environmental Application & Science*, 1(1-2): 54-62.
- Atkins, P. W., 2001, *Fizikokimya*. 1. Baskı, Bilim Yayıncılık, Ankara.
- Bounmy, K., Jia Wan, G. Zeng, Danlian Huang, Wenjing Xue, Chao Huang, Chen Zhang, Min Cheng, 2017. Synthesis and Application of Magnetic Chlorapatite Nanoparticles for Zinc (II), Cadmium (II) and Lead (II) Removal from Water Solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, volume 505, pages 824-835.
- Choi, H., S. Lee, 2015. Heavy Metal Removal from Acid Mine Drainage by Calcined Eggshell and Microalgae Hybrid System. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 22 (17), pp. 13404-13411.
- Choi, H., S.W. Yu, K.H. Kim, 2016. Efficient use of Mg-modified Zeolite in the Treatment of Aqueous Solution Contaminated with Heavy Metal Toxic Ions. *Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 63, page. 482-489.
- Choudhury, P. R., S. Majumdar, S.Sarkar, B. Kundu, G. C. Sahoo, 2018. Performance investigation of Pb(II) removal by synthesized hydroxyapatite based ceramic ultrafiltration membrane: Bench scale study. *Chemical Engineering Journal*.
- Çeviker, G., 1994. Kimyasal İndirgeme ile Ağır Metal Arıtımı. Yüksek Lisans Tezi. İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

- Çiftçi, Hakan, 2015. Modifiye Manyetit Nano-Taneciklerinin Sentezi ve Sulu Ortamlardan Cr(VI) Giderimi. Yüksek Lisans Tezi. Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Dardouri, D., F. Ammari A. B. Amor, F. Meganem, 2018. Adsorption of Cadmium(II), Zinc(II) And Iron(III) from Water by New Cross-Linked Reusable Polystyrene Adsorbents. Materials Chemistry and Physics Available.
- Demir, Gönül, 2007. Çinko Endüstrisi Atıklarının Termal Yöntemle Arıtımı. Yüksek Lisans Tezi. Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Doula, M.K., 2009. Simultaneous removal of Cu, Mn and Zn from drinking water with the use of clinoptilolite and its Fe-modified form, Water Res., 43, 3659-3672.
- Doula, M.K., Dimirkou, A., 2008. Use of an iron-overexchanged clinoptilolite for the removal of Cu<sup>2+</sup> ions from heavily contaminated drinking water samples, J. Hazard. Mater., 151, 738-745.
- DPT, 2001. VIII. Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyon Raporu. Metal Madenler Alt Komisyonu Kurşun-Çinko-Kadminyum Çalışma Grubu Raporu. Ankara.
- DPT, 2005. Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Metal Madenler Komisyonu Kurşun-Çinko Kadmiyum Çalışma Gurubu Raporu. ÖİK: 639, ISBN: 975-19 2858-3, Ankara.
- Duranoğlu, Dilek, 2012. Sulfate Removal From Wastewater by Chemical Precipitation Method. Journal of Engineering and Natural Sciences, Sigma 30, 39-55.
- Ellen, M. Dijkema, 2004. Embedded Industrial Production Systems Lessons Waste in Zinc Production. Technological Forecasting & Social Change, 73,270-265.
- Eroğlu, M., 2008. Su Tasfiyesi, 5. Baskı.
- Eryılmaz, C., Genç A.. Seyreltik Emülsiyeye Yağlı Atıksuların Arıtım Yöntemleri. Konferans 2015.

- Fihria, A., C. Lenb, R. S. Varmac, A.Solhyd, 2017. Review Hydroxyapatite: A Review of Syntheses, Structure and Applications İnheterogeneous Catalysis. *Coordination Chemistry Reviews*, volume 347, pages 48-76.
- Filiz, E., 2007. Doğal Kaynaklardan Elde Edilen Adsorbanlarla Sulardan Ağır Metal Giderimi. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. İstanbul.
- Ghasemi, N., M. Ghasemi, S. Moazeni, P. Ghasemi, N. S. Alhardbi, V. K. Gupta, S. Agarwal, I. V. Burakova, A. G. Tkachev, 2018. Zn(II) Removal by Amino-Functionalized Magnetic Nanoparticles: Kinetics, İsotherm and Thermodynamic Aspects of Adsorption. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, volume 62, pages 302-310.
- Ghasemi, S. M., N. Frini-Srasra, 2018. A Comparison of Single and Mixed Pillared Clays for Zinc and Chromium Cations Removal. *Applied Clay Science*, volume 158, pages 150-157.
- Guo, S. Ning Duan, Zhigang Dan, Guanyi Chen, Feifei Shi, Wubin Gao, 2018. G-C3N4 Modified Magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Adsorbent: Preparation, Characterization, and Performance of Zn(II), Pb(II) and Cd(II) Removal from Aqueous Solution. *Journal of Molecular Liquids*, volume 258, pages 225-234.
- Guo, S., Pengpeng Jiao, Zhigang Dan, Ning Duan, Jian Zhang, Guanyi Chen, Wubin Gao, 2017. Synthesis of Magnetic Bioadsorbent for Adsorption of Zn(II), Cd(II) and Pb(II) İons from Aqueous Solution. *Chemical Engineering Research and Design*, volume 126, pages 217-231.
- Hammed, B. H, Tan, I. A. W. and Ahmad A. L., 2008. Removal of Phenol from Aqueous Solutions by Adsorption onto Activated Carbon Prepared from Biomass Material. *Journal of Hazardous Materials*, 160(2-3): 576-581.
- Han, K., T. Tow Teng, Mahamad H. İbrahim, Anees Ahmad, H. T. Chee, 2012. Adsorption and Removal of Zinc (II) from Aqueous Solution Using Powdered Fish Bones. *APCBEE Procedia*, Volume 1, pages 96-102.
- Hao, X., O. Abdalla Mohamad, P. Xie, C. Rensing, G. Wei, 2014. Separation Science and Technology Removal of Zinc from Aqueous Solution by Metal Resistant

Symbiotic Bacterium Mesorhizobium Amorphae Removal of Zinc from Aqueous Solution by Metal Resistant Symbiotic Bacterium Mesorhizobium Amorphae. Separation Science and Technology, 493, page 376-387.

Ho, Y. S., McKay, G., 1999. Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes. Processbiochemistry, 34, 451-465.

İleri, R., 2000. Çevre Biyoteknolojisi: Sakarya Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü, s. 661, Adapazarı.

İlhan, Fatih, U. KURT, Ö. APAYDIN, E. ARSLANKAYA, M. T. GÖNÜLLÜ, 2007. Elektrokimyasal Arıtım Ve Uygulamaları: Katı Atık Sızıntı Suyu Çalışması. AB Sürecinde Türkiye’de Katı Atık Yönetimi ve Çevre Sorunları Sempozyumu.

Jain, R., N. Ürdün, D. Schild, E. D. Van Hullebusch, S. Weiss, C. Franzen, F. Farges, R. Hübner, P. NL Lens, 2015. Adsorption of Zinc by Biogenic Elemental Selenium Nanoparticles. Chemical Engineering Journal, volume 260, pages 855-863.

Joshi, P. S. Manocha, 2017. Kinetic and Thermodynamic Studies of the Adsorption of Copper İons on Hydroxyapatite Nanoparticles. Proceedings 4, 10455–10459.

Joshi, Parth, S. Manocha, 2017. Sorption of cadmium ions onto synthetic hydroxyapatite nanoparticles. Materials Today: Proceedings, Volume 4, Pages 10460-10464.

Kandori, K., R. Murata, Y. Yamaguchi, A. Yoshioka, 2018. Protein Adsorption Behaviors onto Mn(II)-Doped Calcium Hydroxyapatite Particles with Different Morphologies. Colloids And Surfaces B:Biointerfaces 167,36–43.

Karataş, M., Ş. Dursun, Ş. Özdemir, C. Argun, 2006. Heavy Metal Accumalation in irrigated soil with wastewater. Journal of Selçuk University Agiculture Faculty 20 (38): 243.

Karri, Rama R., J. N. Sahu, 2018. Modeling and Optimization by Particle Swarm Embedded Neural Network for Adsorption of Zinc (II) by Palm Kernel Shell Based Activated Carbon from Aqueous Environment. Journal of Environmental Management, volume 206, pages 178-191.

- Kayacan, Serim, 2007. Kömür ve Koklarla Sulu Çözeltilerden Boyar Maddelerin Uzaklaştırılması. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Keiluweit, M. P.S. Nico, M.G. Johnson, M. Kleber, 2010. Dynamic Molecular Structure of Plant Biomass-Derived Black Carbon (Biochar). *Environ. Sci. Technol.*, 44 (4), Pp. 1247-1253
- Keochaiyom, B. J.Wan, G. Zeng, D. Huang, W. Xue, L. Hu, C. Huang, C. Zhang, M. Cheng, 2018. Synthesis and application of magnetic chlorapatite nanoparticles for zinc (II), cadmium (II) and lead (II) removal from water solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 505, Pages 824-835.
- Ko, D. C. K., Cheung, C. W., Choy, K. K. H., Porter, J. F. And Mckay, G., 2004. Sorption Equilibria of Metal Ions on Bone Char. *Chemosphere*, 54, 273-281.
- Kuber, C. Bhainsa, S. F. and D'Souza, 2008. Removal of Copper Ions by the Filamentous Fungus, *Rhizopus Oryzae* from Aqueous Solution, *Bioresource Technology*,99,3829-3835.
- Kurniawan, T. A., Chan Y. S., Lo W. H., Babel S., 2006. Physico-chemical Treatment Techniques for Wastewater Laden with Heavy metals. *Chemical Engineering Journal*, 118 (1-2): 83-92.
- Lagergren, S. 1898. Zur Theorie Der Sogenannten Adsorption Gelöster Stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar. Band 24, No. 4, p. 1-39.*
- Lagergren, S., 1898. About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 24(4): 1-39.
- Lamsal, R., 2012. Advanced Oxidation Processes: Assessment of Natural Organic Matter Removal and Integration with Membrane Processes, Doktora Tezi, Dalhousie University, Halifax, Nova Scotia.
- Li, Y., S. Wang, Y. Zhang, Ruiming Han, W. Wei, 2017. Enhanced Tetracycline Adsorption onto Hydroxyapatite by Fe(III) Incorporation. *Journal of Molecular Liquids*, Volume 247, Pages 171-181.

- Liu, C.W., Liang, C.P., Huang, F.M., Hsueh, Y.M., 2006. Assessing the Human Health Risks from Exposure of Inorganic Arsenic Through Oyster (*Crassostrea Gigas*) Consumption in Taiwan. *Science Of The Total Environment*, 361: 57– 66.
- Liu, H., Z. Chen, Y. Guan, S. Xu, 2018. Role and application of iron in water treatment for nitrogen removal: A review. *Chemosphere*, Volume 204, Pages 51-62.
- Lorber, K. E., 2011. *Umweltschadstoffe*. Montan Universitat.
- Lowell, S., Shields, J.E., Thomas, M.A., 2004. *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*, Springer – Verlag, New York.
- Maitya, J. P., C. Hsueh, T. Lina, W. Leec, Prosun B., Jochen B., C. Chena, 2018. Removal of fluoride from Water Through Bacterial-Surfactin Mediated Novel Hydroxyapatite Nanoparticle and Its Efficiency Assessment: Adsorption Isotherm, Adsorption Kinetic and Adsorption Thermodynamics. *Environmental Nanotechnology. Monitoring & Management* 9, 18-28.
- Maria Harja, Gabriela Ciobanu. Gheorghe Asachi. Technical University of Lasi. Prof. Dr. Doc. Dimitrie Mangeron Rd., No. 73, Lasi 700050, Romania.
- Mckay, G., 1996. *Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Wastewaters*, CRC Press. USA.
- Metcalf & Eddy, 2003. “*Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*”, New York, United States, Water Environment Federation.
- Mohammad, A., T. A. S. Eldin, M. A.Hassan, B. E. El-Anadoulia, 2017. Efficient treatment of lead-containing wastewater by hydroxyapatite/chitosan nano-structures. *Arabian Journal of Chemistry*, Volume 10, Pages 683-690.
- Mohan D., Charles U., Pittman Jr. A., 2007. Arsenic Removal From Water/Wastewater Using Adsorbents. *A Critical Review Journal Of Hazardous Materials*, 142(1-2), 1-53.
- Motsi, T., Rowson, N.A., Simmons, M.J.H., 2009. Adsorption of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite, *Int. J. Miner. Process*, 92, 42-48.

- Mousavi, S. J., M. Parvini, M. Ghorbani, 2018. Experimental Design Data for the Zinc Ions Adsorption Based on Mesoporous Modified Chitosan Using Central Composite Design Method. *Carbohydrate Polymers*, volume 188, pages 197-212.
- Ostroski, I.C., Barros, M.A.S.D., Silvab, E.A., Dantas, J.H., Arroyo, P.A., Lima, O.C.M., 2009. A comparative study for the ion exchange of Fe(III) and Zn(II) on zeolite, *J. Hazard. Mater.*, 161, 1404-1412.
- Plum, L.M., L. Rink, H. Haase, 2010. The Essential Toxin: Impact of Zinc on Human Health. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 7 (4), page 1342-1365.
- Rachid, S., Imane El Ouahabi, Abdellah Elmchaouri, Benoît Cagnon, Said El Antri, Said Lazar 2017. Adsorption of Copper (II) and Zinc (II) onto Calcined Animal Bone Meal. Part I: Kinetic and Thermodynamic Parameters. *Chemical Data Collections*, volumes 9–10, pages 184-196.
- Rani, K. Sudha, B. Srinivas, K. GouruNaidu, K.V. Ramesh, 2018. Removal of copper by adsorption on treated laterite. *Materials Today: Proceedings Volume 5*, Pages 463-469.
- Rao, M. M., Reddy, D. H. K. K., Venkatesvarlu, P. and Sessaiah, K., 2009. Removal of Mercury from Aqueous Solutions Using Activated Carbon Prepared from Agricultural by Product/Waste. *Journal of Environmental Management*, 90(1):634-643.
- Roghani, M., S. A. A.Nakhli, M. Aghajani, M. H. Rostami, S. M. Borgheie, 2016. Adsorption and oxidation study on arsenite removal from aqueous solutions by polyaniline/polyvinyl alcohol composite. *Journal of Water Process Engineering*, Volume 14, Pages 101-107.
- Roghania M., S. A. A. Nakhlib, M. Aghajanic, M. Rostamid, S. M. Borgheie, 2016. Adsorption and Oxidation Study on Arsenite Removal from Aqueous Solutions by Polyaniline/Polyvinyl Alcohol Composite. *Journal Of Water Process Engineering*, volume 14, pages 101-107.

- San, N. O., 2007. Ağır Metal Ve Boyar Madde İçeren Atıksuların Rhodotorula ile Arıtımı. Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi Biyoteknoloji Enstitüsü.
- Sarkar, C., J. Kumar, Basu Amar, Nath Samanta, 2018. Synthesis of Mesoporous Geopolymeric Powder from LD Slag as Superior Adsorbent for Zinc (II) Removal. *Advanced Powder Technology*, volume 29, pages 1142-1152.
- Sheha, R. R., 2007. Sorption Behaviour of Zn(II) İons on Synthesized Hydroxyapatites. *Journal of Colloid and Interface Science*, 310, 18- 26.
- Sheppard, P., Preparation and Characterization of Composite PES/Nanoparticle Membranes, Lisans Tezi, Shanghai Jiao Tong University, Worcester Polytechnic Institute, MA, ABD.
- Smith, J. M. 1970. *Chemical Engineering Kinetics*. Japonya, 541s.
- Sönmez, A. C., 2015. Çilek Bitkisinin Çinko ve Gümüş Biriktirme Kapasitesinin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Srivastava, S. and Thakur, I. S., 2006. Evaluation of Bioremediation and Detoxification Potentality of *Aspergillus Niger* for Removal of Hexalent Chromium in Soil Microcosm. *Soil Biology&Biochemistry*, 38, 1904-1911.
- Suhaib, S. S. ve T. K.Ghosh, 2017. Adsorption of Zn(II) İons by Chitosan Coated Diatomaceous Earth. *International Journal of Biological Macromolecules*, volume 106, pages 602-610.
- Svoboda, Karel, M. Hartman, M. Šyc, M. Pohořelý, P. Kameníková, M. Jeremiáš, T. Durda, 2018. Possibilities of mercury removal in the dry flue gas cleaning lines of solid waste incineration units. *Journal of Environmental Management*, Volume 166, Pages 499-511.
- Şahan, Aysun, 2007. Farmosetik Maddelerin Aktif Çamur Arıtma Prosesinde Abiyotik Gideriminin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Tahir, M.Asif, H. N. Bhatti, M. Iqbalb, 2016. Solar Red and Brittle Blue Direct Dyes Adsorption onto *Eucalyptus Angophoroides* Bark: Equilibrium, Kinetics and

Thermodynamic Studies. Journal Of Environmental Chemical Engineering, volume 4, pages 2431-2439.

Thanha, Dong, N., P. Novák, Jana V., Hong N. V., Jaromír L., T. Munshi, 2018. Removal of Copper and Nickel from Water Using Nanocomposite of Magnetic Hydroxyapatite Nanorods. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 456, 451–460.

Tohdee, K., Lupong Kaewsichan, Asadullah, 2018. Enhancement of Adsorption Efficiency of Heavy Metal Cu(II) And Zn(II) onto Cationic Surfactant Modified Bentonite. Journal of Environmental Chemical Engineering, volume 6, pages 2821-2828.

Turna, F., Mustafa Yavuz, 2016. Ağır Metal Kirliliği Olan Alanlarda Genotosisite Tayini ve Biyoizlem Çalışmalarında Bazı Kemirgenlerin Kullanılması. Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi 9 (1), sayfa 56-64.

TÜİK, Türkiye İstatistik Kurumu, 2014. Belediye Atıksu İstatistikleri. Sayı: 18778.

Wang, Y., Y. Liu, H. Lu, R. Yang, S. Yang, 2018. Competitive adsorption of Pb(II), Cu(II), and Zn(II) ions onto hydroxyapatite-biochar nanocomposite in aqueous solutions. Journal of Solid State Chemistry, Volume 261, Pages 53-61.

URL-1 (erişim tarihi:01.07.2018) [http://cm.ksu.edu.tr/depo/duyuru\\_belge/%C3%87evre%20M%C3%BChendisli%C4%9Finde%20%C3%96zel%20Konular%20I\\_1512281708421184.pdf](http://cm.ksu.edu.tr/depo/duyuru_belge/%C3%87evre%20M%C3%BChendisli%C4%9Finde%20%C3%96zel%20Konular%20I_1512281708421184.pdf)

URL-2 (erişim tarihi:25.06.2018) <http://www.thesisatteknojisi.com/Uploads/File/f957981b-f4d2-41ea-98ff-c0d69ffd9ee3.pdf>

URL-3 (erişim tarihi 27.06.2018) [http://content.lms.sabis.sakarya.edu.tr/Uploads/67970/36658/ileri\\_ar%C4%B1tma\\_sistemleri\\_v%C4%B1%C4%B1%C4%B1.pptx](http://content.lms.sabis.sakarya.edu.tr/Uploads/67970/36658/ileri_ar%C4%B1tma_sistemleri_v%C4%B1%C4%B1%C4%B1.pptx)

## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Adı, soyadı : Ahmet Dizle  
Uyruğu : T.C.  
Doğum tarihi ve yeri : 15.03.1992 Şehitkâmil  
Medeni hali : Bekâr  
Telefon : 05358225238  
e-posta : ahmetdizle@hotmail.com.

### Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	KSÜ / Çevre Mühendisliği	2018
Lisans	KSÜ / Çevre Mühendisliği	2016
Lise	Hasan Süzer Lisesi	2010

### İs Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2014	1. GASKİ İçme Suyu Arıtma Tesisi	Stajyer Mühendis
2015	2. GASKİ İleri Biyolojik Arıtma Tesisi	Stajyer Mühendis

### Yabancı Dil

İngilizce

### Yayımlar

1. Yağmur UYSAL, A. CANBAKIŞ, E. ATICI, A. DİZLE, Y. ARIKAN (2017). Color Removal from Textile Wastewater by Using Fish Scales as Natural Adsorbent. KSU. Proceedings of the Sixth International Conference on Environmental Management, Engineering, Planning & Economics Thessaloniki, Greece.

2. Yağmur Uysal, B. Üstünyıldız, İ. Akgürbüz, Y. Arıkan, A. Canbakış, E. Atıcı, A. Dizle, "Gelatin And Drug Capsule Production From Wasted Fish Scales" 2nd International Conference On Civil and Environmental Engineering, 8– 10 May 2017 DoubleTree by Hilton Hotel Avanos–Cappadocia, Nevşehir, Turkey, Conference E- Book: p. 118.