



**MODİFİYE ZEOLİTLER İLE ATIKSULARDAKİ
KALINTI FOSFATIN GİDERİMİ**

Yasemin ATALAY

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi İlker ACAR
Yüksek Lisans Tezi
Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı
2023
(Her hakkı saklıdır.)

T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

MODİFİYE ZEOLİTLER İLE ATIKSULARDAKİ KALINTI FOSFATIN GİDERİMİ
(Removal of Residual Phosphate from Wastewater with Modified Zeolites)

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Yasemin ATALAY

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi İlker ACAR

Erzurum
Kasım, 2023

KABUL VE ONAY TUTANAĞI

Yasemin ATALAY tarafından hazırlanan “Modifiyeli Zeolitler ile Atıksulardaki Kalıntı Fosfatın Giderimi” başlıklı çalışmasına 28/11/2023 tarihinde yapılan tez savunma sınavı sonucunda başarılı bulunarak jürimiz tarafından Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı: Doç. Dr. Şahset İRDEMEZ
Atatürk Üniversitesi

Aslı ıslak imzalıdır.

Jüri Üyesi: Doç. Dr. Sinan KUL
Bayburt Üniversitesi

Aslı ıslak imzalıdır.

Jüri Üyesi: Dr. Öğr. Üyesi İlker ACAR
(Danışman) *Atatürk Üniversitesi*

Aslı ıslak imzalıdır.

Enstitü Yönetim Kurulunun
....../....../.... tarih ve sayılı kararı.

Bu tezin Atatürk Üniversitesi Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili maddelerinde belirtilen şartları yerine getirdiğini onaylarım.

Prof. Dr. Saltuk Buğrahan CEYHUN

Enstitü Müdürü

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

ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU

Yüksek Lisans Tezi olarak Dr. Öğr. Üyesi İlker ACAR danışmanlığında sunulan “Modifiye Zeolitler ile Atıksulardaki Kalıntı Fosfatın Giderimi” başlıklı çalışmanın tarafımızdan bilimsel etik ilkelere uyularak yazıldığını, yararlanılan eserlerin kaynakçada gösterildiğini, Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından belirlenmiş olan Turnitin Programı benzerlik oranlarının aşılmadığını ve aşağıdaki oranlarda olduğunu beyan ederiz.

Tez Bölümleri	Tezin Benzerlik Oranı (%)	Maksimum Oran (%)
Giriş	4	30
Kuramsal Temeller	10	30
Materyal ve Yöntem	3	35
Araştırma Bulguları ve Tartışma	2	20
Sonuçlar ve Öneriler	2	20
Tezin Geneli	11	25

Not: Yedi kelimeye kadar benzerlikler ile Başlık, Kaynakça, İçindekiler, Teşekkür, Dizin ve Ekler kısımları tarama dışı bırakılabilir. Yukarıdaki azami benzerlik oranları yanında tek bir kaynaktan olan benzerlik oranlarının %5'den büyük olmaması gerekir.

Beyan edilen bilgilerin doğru olduğunu, aksi halde doğacak hukuki sorumlulukları kabul ve beyan ederiz.

Tez Yazarı (Öğrenci)	Tez Danışmanı
Yasemin ATALAY	Dr. Öğr. Üyesi İlker ACAR
28.11.2023	28.11.2023
İmza: Aslı ıslak imzalıdır.	İmza: Aslı ıslak imzalıdır.

* Tez ile ilgili YÖKTEZ’de yayınlamasına ilişkin bir engelleme var ise aşağıdaki alanı doldurunuz.

☐ Tezle ilgili patent başvurusu yapılması / patent alma sürecinin devam etmesi sebebiyle Enstitü Yönetim Kurulunun/.../.... tarih ve sayılı kararı ile teze erişim 2 (iki) yıl süreyle engellenmiştir.

☐ Enstitü Yönetim Kurulunun/.../.... tarih ve sayılı kararı ile teze erişim 6 (altı) ay süreyle engellenmiştir.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitim sürecimde ve tezimin her aşamasında desteğini esirgemeyen beni asla yalnız bırakmayan, engin tecrübesi ve bilgisiyle daima yol gösteren çok değerli tez danışmanım saygıdeğer hocam Dr. Öğr. Üyesi İlker ACAR' a saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez aşamamda iş yükümü azaltıp her işimi kolaylaştıran, desteklerini esirgemeyen kıymetli mesai arkadaşlarım Aslıhan METİN ve İbrahim ERDEM' e teşekkürlerimi sunarım. Her daim fikir alışverişinde bulunduğum bilgi, tecrübe ve öngörülerini paylaşan değerli dönem arkadaşım Rıdvan BATIR' a teşekkürlerimi sunarım.

Tüm hayatım boyunca maddi manevi her zaman yanımda olan, ilerlemem için beni her zaman yüreklendiren, bana ve akademik hayatıma her daim sabır göstererek hiçbir zaman desteklerini esirgemeyen özellikle canım babam ve anneme sonsuz saygı, sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Yasemin ATALAY

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MODİFİYE ZEOLİTLER İLE ATIKSULARDAKİ KALINTI FOSFATIN GİDERİMİ

Yasemin ATALAY

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi İlker ACAR

Amaç: Bu çalışmada, konvansiyonel sistemlerle atıksulardan istenilen düzeyde arıtilamayan ve alıcı ortamlarda biriktiğinde ötrofikasyona neden olabilecek kalıntı fosfatın modifiye zeolitlerle giderimi incelenmiştir.

Yöntem: Doğal zeolit (klinoptilolit) numunesinin modifikasyonunda eleme ve yıkama sonrası alkali, çeşitli tuzlar ve bir katyonik sürfaktan ile gerçekleştirilen kimyasal yöntemler uygulanmıştır. Bu kapsamda, kalsiyum hidroksit; kalsiyum klorür, magnezyum klorür ve amonyum klorür tuzları ve setiltrimetilamonyum bromür (CTAB) sürfaktanı kullanılmıştır. Deneyler kesikli laboratuvar testleri ile sentetik atıksu numuneleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ön denemelerde, kalsiyum hidroksit ve CTAB modifiyeli zeolitlerle umut vadecici sonuçlar elde edildiğinden detaylı deneysel tasarım yalnızca bu iki ürüne uygulanmıştır.

Bulgular: Kalsiyum hidroksit modifiyeli zeolit (CHMZ) için optimum değerler olarak belirlenen 10 g/L dozaj, 30 mg/L başlangıç fosfat konsantrasyonu ve $pH \geq 6$ için 8 saatlik denge süreci sonunda yaklaşık %94'lük bir fosfat giderimine ulaşılmıştır. Diğer yandan, CTAB modifiyeli zeolit (SMZ) için ise optimum değerler olarak belirlenen 20 g/L dozaj, 20 mg/L başlangıç fosfat konsantrasyonu ve pH 7 için 4 saatlik denge süreci sonunda yaklaşık %62'lik bir fosfat giderimi elde edilmiştir. Literatür çalışmalarından, fosfat gideriminin CHMZ için adsorpsiyon ve adsorban yüzeyinde gerçekleşen kalsiyum-fosfat çökmesi ile, SMZ için ise yalnızca adsorpsiyon ile gerçekleştiği düşünülmektedir.

Sonuç: Genel deneysel sonuçlar, CTAB ve özellikle de kalsiyum hidroksit ile modifiye edilen zeolitlerin ekonomik, kolaylıkla ulaşılabilir ve düşük çevresel etkilere sahip olması sayesinde sulu çözeltilerden fosfat gideriminde önemli bir potansiyele sahip olabileceğini göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Atıksu, Fosfat giderimi, Modifiye zeolit, Adsorpsiyon

Kasım 2023, 72 sayfa

ABSTRACT

MASTER'S THESIS

REMOVAL OF RESIDUAL PHOSPHATE FROM WASTEWATER WITH MODIFIED ZEOLITES

Yasemin ATALAY

Supervisor: Asst. Prof. Dr. İlker ACAR

Purpose: In this study, the removal of residual phosphate, which cannot be purified to the desired level from wastewater with conventional systems and may cause eutrophication when accumulated in receiving environments, was examined with modified zeolites.

Method: In the modification of the natural zeolite (clinoptilolite) sample, chemical methods were applied with alkali, various salts and a cationic surfactant after sieving and washing. Within this scope, calcium hydroxide; calcium chloride, magnesium chloride and ammonium chloride salts and cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) surfactant were used. Experiments were carried out using synthetic wastewater samples through batch laboratory tests. Since promising results were obtained with calcium hydroxide and CTAB modified zeolites in preliminary trials, the detailed experimental design was applied only to these two products.

Findings: For calcium hydroxide modified zeolite (CHMZ), approximately 94% phosphate removal was achieved for the optimum values of 10 g/L dosage, 30 mg/L initial phosphate concentration and $\text{pH} \geq 6$ at the end of 8-hour equilibrium period. On the other hand, for CTAB modified zeolite (SMZ), almost 62% phosphate removal was obtained for the optimum values of 20 g/L dosage, 20 mg/L initial phosphate concentration and pH 7 at the end of 4-hour equilibrium period. From literature studies, it is thought that phosphate removal occurs by adsorption and calcium-phosphate precipitation on the adsorbent surface for CHMZ, and only by adsorption for SMZ.

Results: The overall experimental results have shown that zeolites modified with CTAB, and especially calcium hydroxide, may have a significant potential in phosphate removal from aqueous solutions, as they are economical, easily accessible and have low environmental impacts.

Keywords: Wastewater, Phosphate removal, Modified zeolite, Adsorption

November 2023, 72 pages

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY TUTANAĞI.....	i
ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU	ii
TEŞEKKÜR	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
TABLolar DİZİNİ.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
KISALTMALAR VE SİMGELER DİZİNİ	x
GİRİŞ.....	1
Çalışmanın Önemi, Hedefi ve Kapsamı.....	2
KURAMSAL TEMELLER.....	4
Fosfor	4
Atıksulardan fosfat giderimi	5
Adsorpsiyon	7
Adsorpsiyonun uygulama alanları.....	8
Adsorpsiyonu etkileyen faktörler	9
Adsorpsiyon izotermi.....	9
Adsorpsiyon kinetiği ve termodinamiği.....	11
Adsorban malzemeler ve aktif karbon	12
Atıksulardan fosfat gideriminde adsorpsiyon	13
Zeolit	14
Zeolitlerin oluşumu ve yapısı.....	14
Klinoptilolit.....	16
Zeolitlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	16
Zeolit Modifikasyonu.....	18
Termal modifikasyon	19
Kimyasal modifikasyon	20
Literatür Çalışmaları	29
MATERYAL VE METOT	34
Materyal	34
Metot	34
Zeolit Modifikasyonu.....	34

Malzeme karakterizasyonu.....	35
DeneySEL.....	36
ARAşTIRMA BULGULARI VE TARTIşMA.....	38
Numune Karakterizasyonu.....	38
Fiziksel özellikleri ve kimyasal kompozisyonu	38
Mineralojik içerik.....	39
Parçacık boyut analizi	39
Modifiye Zeolitlerle Fosfat Giderimi.....	40
Kalibrasyon grafiği.....	40
Ön deneme sonuçları.....	41
Modifiye zeolitlerin sıfır yük noktalarının (pH_{pzc}) belirlenmesi.....	42
$Ca(OH)_2$ modifiyeli zeolit (CHMZ) ile fosfat giderimi	43
CTAB modifiyeli zeolit (SMZ) ile fosfat giderimi	46
SONUÇLAR VE ÖNERİLER	50
KAYNAKLAR.....	51
ÖZGEÇMİş.....	60

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 1. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyon Arasındaki Farklar	8
Tablo 2. Doğal Zeolitlerin Oluşumu	15
Tablo 3. Modifiye Zeolitler ile Fosfat Giderimi	31
Tablo 4. Diğer Malzemeler ile Fosfat Giderimi	33
Tablo 5. Ham Zeolitin Fiziksel Özellikleri	38
Tablo 6. Zeolit Numunesinin Kimyasal Kompozisyonu	39
Tablo 7. Numunenin Mineralojik İçeriği	39



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Fosforun toprak ve sucul ortamlara karışma kaynakları	5
Şekil 2. Atıksu giriş kanalına koagülant dozajı.....	6
Şekil 3. Zeolitlerin yapısal çeşitlilikleri	15
Şekil 4. Zeolitin temel yapı birimi.....	16
Şekil 5. Doğal klinoptilolit için SEM görüntüleri	22
Şekil 6. NaCl ile modifiye edilmiş klinoptilolit için SEM görüntüleri	23
Şekil 7. CaCl ₂ yüklemeli 13X/CaCl ₂ kompozit adsorbanların SEM görüntüleri.....	24
Şekil 8. Doğal ve asitle modifiye edilmiş zeolitlerin SEM görüntüleri	25
Şekil 9. HCl ile modifiye edilmiş klinoptilolit için SEM görüntüleri	26
Şekil 10. A, Doğal zeolit; B, Ca(OH) ₂ ile modifiye edilmiş zeolit	28
Şekil 11. Ham zeolitin parçacık boyut dağılımı	40
Şekil 12. Kalibrasyon grafiği.....	40
Şekil 13. Modifiye zeolitlerin ön deneme sonuçları	41
Şekil 14. Modifiye zeolitlerin sıfır yük noktası (pH _{pzc}) değerleri	42
Şekil 15. Ca(OH) ₂ konsantrasyonunun fosfat giderimi üzerine etkisi	43
Şekil 16. CHMZ dozajının fosfat giderim verimi üzerine etkisi	44
Şekil 17. Fosfat konsantrasyonunun CHMZ ile fosfat giderim verimi üzerine etkisi.....	45
Şekil 18. CHMZ ile fosfat giderim verimi üzerine pH etkisi.....	46
Şekil 19. SMZ dozajının fosfat giderim verimi üzerine etkisi	47
Şekil 20. Fosfat konsantrasyonunun SMZ ile fosfat giderim verimi üzerine etkisi	48
Şekil 21. SMZ ile fosfat giderim verimi üzerine pH etkisi	49

KISALTMALAR VE SİMGELER DİZİNİ

CMZ	: Kalsiyum Klorür Modifiyeli Zeolit
CHMZ	: Kalsiyum Hidroksit Modifiyeli Zeolit
CTAB	: Setiltrimetilamonyum Bromür
EBPR	: İleri Biyolojik Fosfor Giderimi
Ea	: Aktivasyon Enerjisi
FMZ	: Fiziksel Modifiyeli Zeolit
GAS	: Gerçek Atıksu
HZ	: Ham Zeolit
La-A	: Lantan modifiyeli Na-A zeoliti
La-C	: Lantan modifiyeli klinoptilolit
La-P1	: Lantan modifiyeli Na-P1 zeoliti
LOI	: Kızdırma Kaybı
MMZ	: Magnezyum Klorür Hekzahidrat Modifiyeli Zeolit
NMZ	: Amonyum Klorür Modifiyeli Zeolit
SAS	: Sentetik atıksu
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SMZ	: Sürfaktan (CTAB) Modifiyeli Zeolit
UK	: Uçucu kül
XRD	: X-ışını difraktometre
YF	: Yalnız fosfat
Z	: Zeolit

GİRİŞ

Fosfor, kullanım ve bulunma alanı çok geniş olan iki önemli nütrientten biridir. İnsan faaliyetleri sonucu atıksulara karışan fosfor, arıtım yapılmayan, geleneksel yöntemlerle istenilen oranda giderilemeyen veya ileri arıtım uygulanmayan tesislerden sucul ortamlara geçiş yapmaktadır. Genellikle azot ile alıcı ortamlarda birikip en önemli çevre problemlerinden biri olan ötrofikasyona neden olmaktadır. Ötrofikasyon, göl, haliç, rezervuar, kıyı alanları, yavaş hareket eden akarsularda azot ve fosfor birikimi sonucu su kütlelerinde meydana gelen ve alglerin aşırı artışına neden olan bir problemdir. Ötrofikasyon sonucunda yüzey alanı yosunla kaplanır ve su kütlesinin alt kısımlarına güneş ışığı ve oksijen geçişi olmadığı için canlı ekosistemi olumsuz etkilenir. Deniz salyası olarak da bilinen müsilaj sorununun ana kaynağı da yine alıcı ortamlardaki aşırı azot ve fosfor birikimidir (Priya et al., 2022; Yang et al., 2014).

Adsorpsiyon işletme basitliği, yüksek verimi ve göreceli olarak düşük maliyeti ile atıksulardaki kalıntı fosfatın gideriminde en sık kullanılan yöntemlerden biridir. (Shi et al., 2018; Zhan et al., 2017). Aktif karbon, çok geniş yüzey alanından kaynaklı benzersiz adsorpsiyon kapasitesiyle günümüzde neredeyse konvansiyonel olarak kullanılan tek adsorban malzemedir. Atıksu arıtımında oluşan büyük deşarjlar, yüksek atık konsantrasyonları ve kirleticilerin çeşitliliği göz önüne alındığında, maliyeti yüksek ve kullanım ömrü kısa olan aktif karbonun büyük miktarlarda kullanılması gerekmektedir. Ayrıca rejenerasyonu yapılamayan ve tekrar kullanılamayan aktif karbon, işletmeler için yüklü maliyetlere ve ekstra atık oluşumuna sebep olmaktadır. Tüm bu nedenler, atıksu arıtımında aktif karbona alternatif olabilecek adsorban malzemelerin araştırılmasını zorunlu kılmaktadır (Açışlı et al., 2022).

Zeolitler, birbirine bağlı silika ve alümina tetrahedral yapılarından meydana gelen ve hemen hemen aynı boyutta büyük açık gözeneklere sahip, bal peteği veya kafes görünümünde olan hidrate alüminosilikat mineralleridir. Kristal yapı içerisinde, negatif yüzey yükünü dengeleyici ve tetrahedral yapılara zayıf bağlarla bağlandığından sulu çözeltilerdeki iyonlarla yer değiştirebilen Na^+ , K^+ ve Mg^{2+} gibi katyonlar barındırmaktadır. Bu nedenle zeolitler iyon değiştirici olarak kullanılabilirler. Zeolitler, yüksek katyon değişim kapasiteleri ve sahip olduğu negatif yüzey yükünden kaynaklı elektrostatik çekim sayesinde atıksularda fosfata eşlik eden amonyumun gideriminde büyük bir potansiyele sahiptir ve metaller için ideal bir destek malzemesi olarak tanımlanırlar. Doğal zeolitler fosfata karşı düşük afiniteye sahiptir bunun temel sebebi çerçevesini oluşturan yapı yüzeyindeki sabit negatif yüklerdir (Zhan et al., 2017).

Bu yüzden çeşitli kimyasallarla modifiye edilerek yüzey özelliklerinin değiştirilmesi gerekmektedir (Mitrogiannis et al., 2017).

Aktif yüzey alanının artırılması ve hedef kirleniciye göre yüzey özelliklerinin değiştirilmesi amacıyla doğal zeolitlere farklı modifikasyon yöntemleri uygulanmaktadır. Bu yöntemler uygulanan prosese bağlı olarak fiziksel, kimyasal ve kompozit modifikasyonu olarak sınıflandırılabilir. Kimyasal yaklaşımlar ise kendi içerisinde asit, baz, tuz, nadir toprak elementleri ve katyonik sürfaktanlarla gerçekleştirilen modifikasyon prosesleri olarak çeşitli alt kategorilere ayrılmaktadır (Shi et al., 2018). Zeolitler zirkonyum ve lantan gibi nadir toprak elementleri ile yüksek fosfat adsorpsiyon kapasitelerine ulaşabilirler ancak bu elementlerin yüksek fiyatlı olmaları, prosesin ekonomik sürdürülebilirliğini önemli ölçüde azaltmaktadır. Bu durum daha düşük maliyetli kimyasalların araştırılmasını teşvik etmektedir. Bu amaçla kullanılacak alternatif kimyasallar arasında alkali, çeşitli tuzlar ve katyonik sürfaktanlar yer almaktadır (Dionisiou et al., 2013; Mitrogiannis et al., 2017; Schick et al., 2012; Shi et al., 2018).

Bu çalışmada, kalsiyum hidroksit alkalisi; kalsiyum klorür, magnezyum klorür heksahidrat ve amonyum klorür tuzları ve setiltrimetilamonyum bromür (CTAB) katyonik sürfaktanı ile modifiye edilmiş klinoptilolit içeriği yüksek doğal zeolitlerle sulu çözeltilerden fosfat giderim potansiyeli incelenmiştir.

Çalışmanın Önemi, Hedefi ve Kapsamı

Zirkonyum, lantan, alüminyum ve demir gibi çok değerlikli metallerle modifiye edilmiş doğal mineraller yüksek fosfat adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Diğer yandan, asidik koşullar altında bu metallerin mineral yüzeyinden salınması nedeniyle sudaki türler üzerinde toksik etki yapma riski vardır. Ayrıca, zirkonyum ve lantan gibi nadir toprak elementlerinin kimyasal reaktifleri, kalsiyum, magnezyum, alüminyum ve demirinkilere göre çok daha pahalıdır. Üstelik, nadir toprak elementleri ve magnezyuma çoğu zaman erişim zorlukları da mevcuttur (Mitrogiannis et al., 2017). Tüm bu nedenler, yüzey modifikasyonunda kullanılacak ucuz, kolaylıkla erişilebilir ve düşük çevresel etkilere sahip kimyasalların araştırılmasını zorunlu kılmaktadır.

Bu çalışmada, atıksulardan istenilen düzeyde arıtilamayan ve alıcı ortamlarda biriktiğinde ötrofikasyona sebep olabilecek kalıntı fosfatın ucuz ve düşük çevresel etkilere sahip modifiye zeolitlerle giderim potansiyelinin araştırılması hedeflenmiştir. Bu sayede, fosfat gideriminde yaygın olarak kullanılan kimyasal çöktürmeye ekonomik ve çevresel açıdan yapılabilirliği yüksek bir alternatif sunulabileceği düşünülmektedir. Ek olarak, adsorpsiyon

sonrası oluşan besi maddelerince zengin atığın gübre olarak değerlendirilme potansiyelinin bulunması da yine göz ardı edilmemesi gereken hususlardan biridir.



KURAMSAL TEMELLER

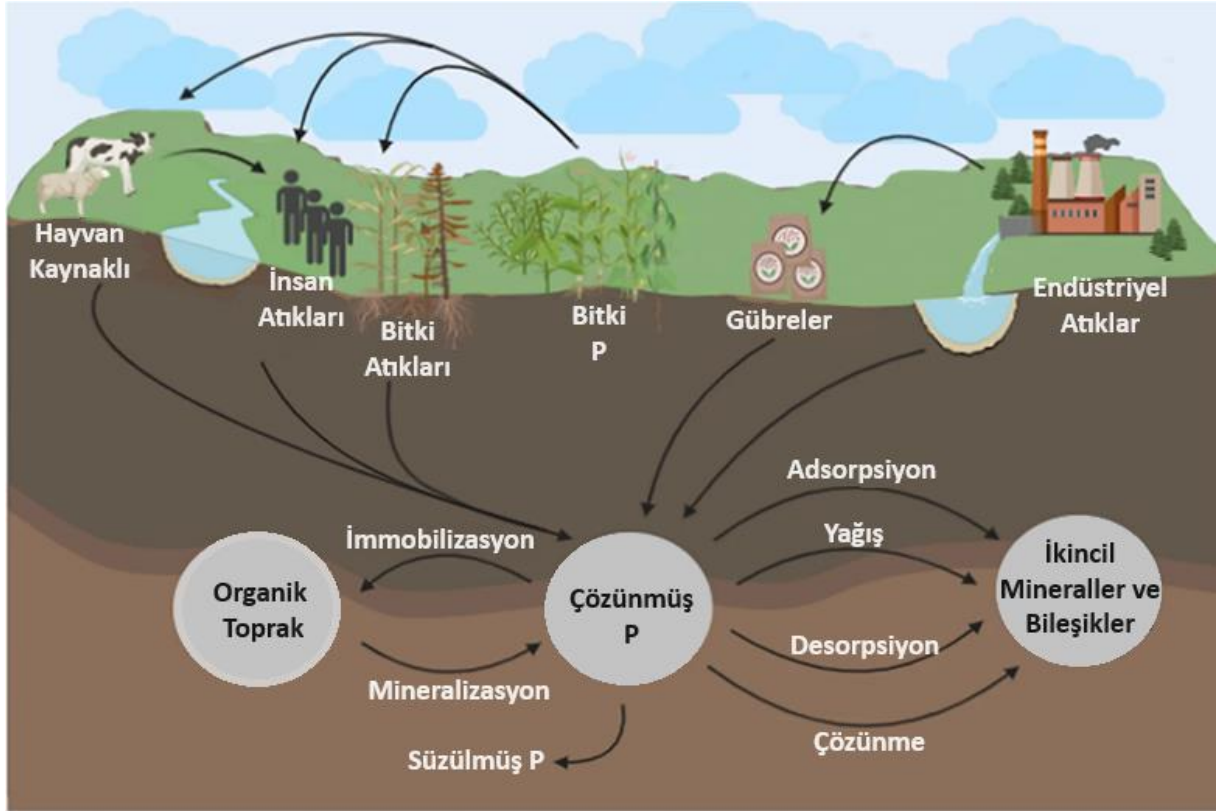
Fosfor

Fosfor (P), oda sıcaklığında renksiz, yarı şeffaf, yumuşak ve karanlıkta parlayan mumsu bir katı formunda metalik olmayan bir kimyasal elementtir. Periyodik tablonun 15 numaralı elementi olan fosforun atom ağırlığı 30,9738 g/mol'dür. Fosfor, -3, +3 ve +5 olarak üç oksidasyon durumunda bulunabilir ve doğadaki en yaygın allotropu olan beyaz fosforun erime ve kaynama noktaları ve 20°C'deki yoğunluğu sırasıyla 44,1°C, 280°C ve 1,82 g/cm³'tür (Britannica, 2023). Fosfor, nükleik asitler, fosfolipitler ve ATP gibi hayati moleküllerin önemli bir bileşenidir ve aynı zamanda DNA yapılarında büyük öneme sahiptir. Fosfor ayrıca hücre büyümesi ve onarımı, besinlerin enerjiye dönüştürülmesi, çeşitli enzimatik reaksiyonların gerçekleşmesi ve sinir ve kas hareketlerinin düzenlenmesi gibi önemli birçok metabolik işlemde de rol oynar (Ahemad et al., 2009; Vikipedi, 2023).

Fosfor, dünya genelinde oldukça geniş bir yayılım gösterip yer kabuğunda en bol bulunan 12. elementtir. Yüksek kimyasal reaktivliği nedeniyle serbest halde bulunmayan fosfor elementi daima fosfat iyonu olarak oluşum gösterir. Doğada bulunan başlıca birleşik formları ise fosfat tuzlarıdır. Yaklaşık 550 farklı mineralin içeriğinde bulunmasına rağmen fosfor kaynağı olarak kabul edilen başlıca oluşum, $[Ca_{10}(PO_4)_6(F, Cl \text{ veya } OH)_2]$ kimyasal formülü ile ifade edilen apatit serisidir. Fosforun başlıca ticari kaynağı olan fosfat kayaçlarının mevcut yöntemlerle faydalı ürünlere dönüştürülebilecek toplam rezervi yaklaşık 65 milyar tondur ve bunun yaklaşık %80'i Fas ve Batı Sahra bölgesinde bulunmaktadır. Bunun haricinde daha düşük fosfor içerikli devasa miktarda kaynaklar da mevcuttur. Çıkarılan fosfat kayaçlarının büyük bölümü gübre ve hayvanlar için gıda takviyesi yapımında kullanılmaktadır (Britannica, 2023).

Hızlı ve kontrolsüz kentleşme, dünya çapında çeşitli sektörlerden büyük miktarlarda atık üretimine yol açmaktadır. Çeşitli hayvancılık faaliyetlerinden kaynaklanan gübre ve ilgili diğer atıklar büyük miktarlarda azot ve fosfor içermektedir. Bu besin maddelerinin alıcı su ortamlarına kontrolsüzce salınımı ötrofikasyon ve alg patlaması gibi yıkıcı ekolojik sorunlara neden olmaktadır. Mevcut temiz su kaynaklarının tükenmesi balıkların ve diğer su canlılarının yaşam alanını olumsuz etkilemektedir, suda yaşayan besin maddelerinin azalması insanlar üzerinde olumsuz etkilere neden olmaktadır (Sajjad et al., 2023). Atıksulardan fosforun uzaklaştırılması, su kirliliğinin ve yüzey sularındaki potansiyel ötrofikasyonun azaltılması açısından önemlidir.

Atıksulardaki temel fosfor kaynakları, tarımda kullanılan gübrelerin yüzey akışları, endüstriyel deşarj ve evsel atıksulardan kaynaklanan deterjanlar gibi çeşitli antropojenik faaliyetler sonucu ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle deşarj edilmeden önce atıksulardan fosforun yeterli oranda uzaklaştırılması son derece önemlidir (Delavar et al., 2023).



Şekil 1. Fosforun toprak ve sucul ortamlara karışma kaynakları (Zahed et al., 2022)

Atıksulardan fosfat giderimi

Atıksudan fosfat giderimi için kullanılan yöntemler: fiziksel, biyolojik, kimyasal, kimyasal ve biyolojik kombinasyon, stabilizasyon havuzları ve arazi arıtımıdır. Fiziksel yöntemler arasında ultrafiltrasyon, ters ozmos ve iyon değiştirme sistemleri bulunmaktadır. Bu yöntemler yüksek fosfor giderimi sağlasa da başlangıç yatırımı ve işletme maliyetleri yüksek olabilmektedir (Dursun & Oktaç, 2005).

Kimyasal fosfor giderme yöntemi, çökeltme proseslerinden oluşmaktadır. Çökeltme işleminin verimi, pH ve fosfor konsantrasyonu gibi faktörlere bağlıdır. Çökeltme sürecinin ilk aşamasında ortofosfat moleküllerinin, metal katyonlarıyla birleşerek reaksiyona girdiği belirtilmiştir. Bu reaksiyon sonucunda oluşan bileşiklerin çözünürlüğünü kaybetmesiyle çökeltme gerçekleşmektedir. Ayrıca organik fosfor bileşikleri ve polifosfatlar, flokülasyon yoluyla partiküllerin yüzeyine adsorbe olarak giderilebilmektedir. Kolloid partiküllerin, çökeltme sürecinde kritik bir rolleri bulunmaktadır. Bu partiküller, genellikle negatif yüklüdürler ve su içerisinde dağılmış durumdadırlar. Koagülasyon adı verilen aşamada,

katyonik koagülantlar kullanılarak bu negatif yükler nötralize edilir. Bu durum sayesinde kolloid partikülleri bir araya gelip daha büyük floklar oluştururlar. Bu süreçte hem kolloidler çökeltirilir hem de çözeltide bulunan bazı kirleticilerin uzaklaştırılmış olur. Fosfor gideriminde en yaygın kullanılan çökeltme maddeleri demir klorür ve alüminyum sülfattır, bazı durumlarda polimerlerle metal tuzlarının kombinasyonu da kullanılmaktadır. Bu tuzlar ve polimerler, çökeltme sürecinde etkin bir şekilde fosforun uzaklaştırılmasını sağlar. Kireç ise çamur oluşumunu artırdığı için bu tür uygulamalarda daha kontrollü bir şekilde kullanılmaktadır (Canbaz, 2015). En yaygın uygulanan proses olan kimyasal çökeltme, tüm giriş P'sinin %90'ına kadarını giderebilmektedir. Nispeten basittir ve bir kimyasal tutma tankı ve bir pompa dışında çok az ekipmana ihtiyaç duymaktadır (Parsons & Smith, 2008).



Şekil 2. Atıksu giriş kanalına koagülant dozajı (Parsons & Smith, 2008)

Fosfor giderimi için başvurulan biyolojik yöntemler, uygun mikroorganizmaların kullanılması prensibine dayanmaktadır. Biyolojik fosfor giderimi mikroorganizmalar yardımıyla gerçekleştiği için, fiziksel ve kimyasal yöntemlere göre daha çevre dostudur. Fosfor konsantrasyonu düşük olan atıksularda mikroorganizma metabolizması aç kaldığı için biyolojik fosfor giderme yönteminin verimi düşüktür. Biyolojik arıtma işlemlerinde optimum havalandırmayı sağlamak için sık kontrol gerekmesi yoğun arazi ve enerji tüketimine sebep olmaktadır (Zahed et al., 2022). Fosfor tüm canlı hücreleri için gerekli bir element olması çevreye deşarj edilmesi durumunda su kütlelerinde ötrofikasyon gibi ciddi sorunların oluşmasına neden olacaktır. Atıksulardan fosfor giderimi için geliştirilen biyolojik prosesler kimyasal proseslere göre daha ekonomik, çevresel açıdan daha uygun ve pratik uygulamalarda daha yaygın olarak kullanılmaktadır. Geliştirilmiş biyolojik fosfor giderimi (EBPR), fosfor giderimi konusunda etkinliğini kanıtlamıştır fakat karmaşık biyolojik yapısı ve aerobik

koşullarda çalışması durumunda çevre koşullarına oldukça duyarlı olduğundan işletme riskleri oluşturmaktadır. (Kapagiannidis et al., 2011).

Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, özellikle su arıtma alanında yaygın bir şekilde kullanılır (Budimirović et al., 2017). Adsorpsiyon, konuk moleküllerin ortamdaki katı veya sıvı fazın yüzeyine tutunması işlemidir. Adsorpsiyonun maliyetinin düşük, kullanımının kolay ve verimliliğinin yüksek olması, adsorpsiyonu membran teknolojisi, iyon değişimi ve elektrokimyasal ayırma gibi diğer arıtma yöntemlerinden daha avantajlı hale getirmektedir (Pourhakkak et al., 2021).

Adsorpsiyon işleminin mekanizması, adsorbat olarak adlandırılan gaz, sıvı veya katı maddenin, adsorban olarak adlandırılan katı veya sıvı yüzeyine tutunmasıyla meydana gelmektedir. (Alaqrarbeh, 2021). Adsorpsiyon iki şekilde gerçekleşmektedir bunlar fiziksel ve kimyasal adsorpsiyondur.

Fiziksel adsorpsiyon, adsorban ve adsorbat moleküllerinin zayıf Van der Waals bağlarıyla etkileşime girdiğinde meydana gelmektedir (Alatabe, 2021). Adsorban ve adsorbe edilen madde arasındaki bu zayıf elektrostatik etkileşimler fiziksel adsorpsiyon olarak adlandırılır. Fiziksel adsorpsiyonda, adsorpsiyon afinitesi genellikle zayıftır bu da adsorpsiyonun tersine çevrilebilir olmasına yani desorpsiyonun kolay olmasına neden olmaktadır. (Son et al., 2019).

Kimyasal adsorpsiyon, kimyasal reaksiyonlar yoluyla adsorban ve adsorbat arasında daha güçlü ve kalıcı bir bağ kurulmasını içerir. Adsorpsiyon tekniklerinin etkinliği öncelikle çözeltide yayılan kirleticilerin doğasına, kirleticinin moleküler boyutuna ve polaritesine ve ayrıca kullanılan adsorbanın türüne göre sınıflandırılmaktadır (Ghasemi et al., 2013).

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun farkları şu şekilde özetlenebilir:

1. Fiziksel adsorpsiyon yüzey yoğunlaşması, kimyasal adsorpsiyon ise yüzey tepkimesi olarak gerçekleşmektedir.
2. Adsorpsiyon ısısı, fiziksel adsorpsiyonda gazların yoğunlaşmasından kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal tepiklemelerden dolayı oluşur.
3. Fiziksel adsorpsiyon, düşük sıcaklıkta adsorban ve adsorbatın türlerine bakmaksızın meydana gelebilir. Kimyasal adsorpsiyon ise adsorban ve adsorbatın türü ile aralarındaki özel kimyasal ilgi önemlidir.
4. Fiziksel adsorpsiyon çok hızlı gerçekleşirken kimyasal adsorpsiyonun hızını aktiveleme enerjisi belirler.

5. Kimyasal adsorpsiyon en fazla tek tabaka (monolayer) biçiminde olabilir. Fiziksel adsorpsiyon ise tek tabaka (monolayer) veya çoklu tabaka (multilayer) şeklinde olabilmektedir.
6. Sıcaklık artışıyla fiziksel adsorpsiyon azalırken kimyasal adsorpsiyon artmaktadır (Yörükoğulları 1997).

Tablo 1. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyon Arasındaki Farklar (Kılıç, 2014)

Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Adsorpsiyon ısısı düşüktür	Adsorpsiyon ısısı yüksektir
Seçici değildir.	Yüksek oranda seçicidir.
Tek tabakalı veya çok tabakalıdır.	Tek tabakalıdır.
Yalnızca düşük sıcaklıkta etkilidir.	Geniş sıcaklık aralığında olabilir.
Hızlı, aktiflenmiş ve tersinirdir.	Yavaş, aktiflenmiş ve tersinmezdir.
Bağ kuvvetleri moleküller arasındadır.	Bağ kuvvetleri moleküller içindedir.

Adsorpsiyonun uygulama alanları

Adsorpsiyonun, su arıtma, hava temizleme, ilaç endüstrisi ve çevresel iyileştirme gibi çok çeşitli alanlarda uygulama alanı bulmaktadır. Ayrıca adsorpsiyon, kimya endüstrisinde gaz ve sıvı karışımlarının ayrıştırılması ve saflaştırılmasının yanı sıra sıvıların ve gazların neminin alınması için de yaygın olarak kullanılmaktadır. Adsorpsiyonun bir diğer önemli uygulama alanı da kataliz alanıdır. Adsorpsiyon, reaktant moleküllerinin tutunması için bir yüzey sağlayarak, kimyasal reaksiyonları kolaylaştırarak ve verimliliklerini artırarak katalizde çok önemli bir rol oynar. Ayrıca adsorpsiyon teknolojisi, proteinler ve enzimler gibi biyomoleküllerin saflaştırılması ve ayrılması için biyoteknoloji alanında da kullanılmaktadır. Ayrıca adsorpsiyon, elektronik endüstrisinde gaz ve sıvılardaki eser kirliliklerin giderilmesi ve elektronik bileşenlerin düzgün çalışmasının sağlanması için uygulamalar bulmuştur. Adsorpsiyon teknolojisi içme suyu ve endüstriyel atıksu arıtımında da yaygın olarak kullanılmaktadır. Uygulama örneklerinden biri, uçucu organik bileşiklerin aktif karbon üzerine adsorpsiyon yoluyla giderilmesidir (Barroso et al., 2023).

Adsorpsiyon teknolojisi çeşitli endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Kirletici konsantrasyonlarının sucul ortamlardan uzaklaştırması için kullanılması durumunda çevre sorunlarında etkili ve verimli sonuçlar vermektedir. Günümüzün hızla değişen dünyasında, doğru hava tahminlerinde de önemli bir yeri bulunmaktadır. Adsorpsiyonun çok yönlü uygulamaları, su arıtma, hava temizleme, ilaç, kataliz, biyoteknoloji,

elektronik ve çevresel iyileştirme dahil olmak üzere çok sayıda endüstriye uzanmaktadır (Beh & Webley, 2003).

Adsorpsiyonu etkileyen faktörler

Adsorpsiyon sürecini çeşitli faktörler etkilemektedir. Adsorbanın yapısal ve yüzey heterojenliği gibi özellikleri, adsorbatın doğası ve adsorpsiyon işlemi sırasındaki koşullar da adsorpsiyon verimliliğinin belirlenmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Adsorpsiyon verimliliği; adsorbanın miktar ve boyut özelliklerinden, adsorbatın doğasından, temas süresinden ve adsorpsiyon işlemi sırasındaki diğer koşullardan etkilenebilir. Adsorpsiyon verimliliğini etkileyen en önemli faktörlerin temas süresi ve başlangıç konsantrasyonu olduğu kabul edilir. (Geremew, 2017).

Adsorpsiyon kapasitesi de dikkate alınması gereken önemli bir faktördür, çünkü adsorbanın birincil kaynağına, adsorpsiyon işlem koşullarına ve kirletici türüne bağlı olarak değişebilmektedir. Genel olarak, adsorpsiyon kapasitesi pH, temas süresi, adsorbanın miktarı ve boyutu gibi faktörlerden büyük ölçüde etkilenmektedir. (Malakootian & Heidari, 2018)

Adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklık ve pH' da adsorbatın, denge haline ulaşmış adsorban yüzeyine tutunma miktarını ifade etmektedir. Adsorpsiyon izotermi, çözünen maddelerin adsorbanlarla nasıl etkileşime girdiğini anlamak ve adsorban kullanımını optimize etmek için temel bir gerekliliktir bu nedenle adsorpsiyon yöntemleri ile ilgili araştırmalar için büyük bir öneme sahiptir. (Flatt et al., 2023).

Adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklık ve pH' da, adsorban üzerine tutunan adsorbat miktarı (q_e , mg/g) ile çözeltide adsorplanmadan kalan madde konsantrasyonu (C_e , mg/L) arasındaki denge durumunu ifade eden grafiklerdir. Bu izoterm, bilinen bir miktardaki adsorplayıcı ile farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış olan çözeltiye dengeye ulaştırılarak elde edilmektedir. Adsorpsiyon izotermi tanımlamak için yaygın olarak kullanılan eşitlikler, Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich (D-R) eşitlikleridir. Bu eşitlikler yardımıyla, adsorbanın yüzey özellikleri ve adsorban-adsorbat arasındaki ilgi tanımlanıp maksimum adsorpsiyon kapasitesi, adsorpsiyon yoğunluğu ve adsorpsiyon ısı belirlenebilmektedir. (Elmorsi ve ark, 2014).

Adsorpsiyon izotermi bir yüzeye adsorbe olan adsorban için denge şartlarını gösterir. Matematiksel olarak bu denge, adsorpsiyon izotermi ile ifade edilir. Bir adsorbanın kapasitesini bulmak için aşağıdaki eşitlik kullanılır (Seader and Herley 1998).

$$q_e = ((C_o - C_e) V)/m \quad (1)$$

q_e : Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

C_o : Adsorbatın başlangıç konsantrasyonu (mg/L)

C_e : Denge durumundaki çözeltideki adsorbat konsantrasyonu (mg/L)

V : Çözelti hacmi (L)

m : Adsorban miktarı(g)

Genel olarak, izoterm verileri farklı izoterm modelleri kullanılarak analiz edilir ve adsorpsiyon davranışını incelemek için en uygun model seçilir. Freundlich ve Langmuir izotermi, belirli bir malzemenin adsorpsiyon kapasitesini tahmin etmek için kullanılan iki temel yaklaşımdır (Saleh, 2022).

Freundlich izoterm eşitliği

Freundlich izotermi adsorpsiyon enerjileri farklı, ideal olmayan çift tabakalı bölgelerden oluşan heterojen bir adsorpsiyon yüzeyinde gerçekleşir (Freundlich, 1906). İzotermin denkleminde alt satırda bahsedilmiştir.

$$\log q_e = \log K_F + 1/n \log C_e \quad (2)$$

n : Adsorpsiyon şiddetine bağlı Freundlich izoterm sabiti

K_F : Adsorpsiyon kapasitesine bağlı Freundlich sabiti (mg/g)

Bu izoterm moleküler elek etkime kapasitesi fazla olan ürünler ve aktif karbon için uygulanabilir. Adsorbanın adsorbat tutma kapasitesi ve yüzeyin heterojen olma durumu değerlendirilir, 0 ila 1 arasında olması beklenen eğimin sıfıra yaklaşmasıyla heterojen hal artışı meydana gelmektedir (Asgari et al., 2014).

Langmuir izotermi

Langmuir İzoterminin uygulanması için adsorpsiyon yüzeyinin homojen ve tek(mono) moleküler tabakalı olması gerekir. Adsorbanın tüm yüzeyinin adsorpsiyon için aynı enerjiye sahip olduğu, sabit sayıda aktif bölge bulunduğu ve aktivasyon enerjisinin sabit olduğu kabul edilir. Maksimum adsorpsiyon, adsorbana bağlanan adsorbatların artık hareket etmediği, doygun bir tabaka oluşturduğu andaki adsorpsiyondur. Adsorpsiyon hızı; adsorplanan maddenin derişimi ve adsorbanın adsorbat ile kaplanmamış yüzeyi ile doğru orantılıdır. (Langmuir, 1918). Langmuir modelinin lineerleştirilmiş eşitliği aşağıda verilmiştir:

$$C_e/q_e = (1/Q_a b) + (C_e/Q_a) \quad (3)$$

Q_a : Adsorbanın teorik adsorplama kapasitesi (mg/g)

b : Langmuir izoterm sabiti (L/mg)

Q_a ve b değerleri adsorpsiyon çalışmalarının deneysel bulgularından elde edilen C_e/q_e değerlerine karşılık C_e değerleri arasında çizilen doğrudan yararlanılarak bulunur.

Bununla birlikte, adsorpsiyon mekanizmaları aşağıdakiler de dahil olmak üzere çeşitli şekillerde incelenebilir:

- (i) Adsorpsiyon denge sonuçlarını modelleyerek;
- (ii) adsorpsiyon işleminden önce ve sonra kullanılan adsorbanı karakterize ederek;
- (iii) moleküler dinamikleri kullanarak; ve
- (iv) Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) uygulanarak.

Adsorpsiyonun izotermal modelleri, adsorpsiyon sistemlerinin tasarımı için önemli olan adsorpsiyon süreçlerinde yer alan mekanizmalar hakkında bilgi sağlamaktadır. Ayrıca bu modeller, adsorbanların performansını değerlendirmek için önemli olan maksimum adsorpsiyon kapasitesi hakkında bilgi sağlayabilmektedir (Mozaffari Majd et al., 2022).

Adsorpsiyon kinetiği ve termodinamiği

Adsorbat moleküllerinin adsorbanlar üzerindeki kinetik davranışı, zamanın adsorpsiyon üzerindeki etkisi kullanılarak incelenmiştir. Kinetik modellerin geniş yelpazesi nedeniyle adsorpsiyon verilerinin analizi için uygun modellerin seçimi oldukça zordur. Bilimsel raporlar, adsorpsiyon deneylerini tanımlamak için matematiksel modellerin nasıl önerildiğini ve kullanıldığını göstermiştir. Bu nedenle, adsorpsiyon kinetik modelleri adsorpsiyon reaksiyon modelleri ve adsorpsiyon difüzyon modelleri olmak üzere iki grupta sınıflandırılmıştır. Adsorpsiyon reaksiyon modelleri adsorbanlar tarafından adsorbat alım oranını ortaya koyar ancak adsorpsiyonun gerçek nedenini göstermez (Ebelegi et al., 2020). Aksine, adsorpsiyon difüzyon modelleri dış difüzyonu, iç (gözenek) difüzyonunu ve kütlenin etkisini (yani adsorbatlar ve adsorbanların aktif bölgeleri arasındaki adsorpsiyon / desorpsiyon oranını) dikkate almaktadır (Thaligari et al., 2016).

Adsorpsiyon sıcaklığa bağlı bir süreç olduğu için adsorpsiyon süreçlerinin termodinamik parametreleri kolayca değerlendirilebilir. Adsorpsiyon deneyleri için termodinamik değerlendirmeler, bu tür süreçlerin kendiliğinden gelişebilirliğini ve uygulanabilirliğini belirlemek için gereklidir. Bu nedenle, adsorpsiyon işlemlerinden elde edilen deneysel veriler Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG^0), entalpi değişimi (ΔH^0), entropi

değişimi (ΔS^0), izosterik adsorpsiyon ısısı (ΔH_X), adsorpsiyon potansiyeli (A), atlama sayısı (n), yapışma olasılığı (S^*) adsorpsiyon yoğunluğu (ρ) ve aktivasyon enerjisi (E_a) gibi termodinamik parametreleri belirlemek için kullanılmaktadır (Mall et al., 2005).

Adsorban malzemeler ve aktif karbon

Adsorban malzemeler, hava ve su dahil olmak üzere farklı ortamlardan kirletici maddeleri ve kirleticileri uzaklaştırma yetenekleri nedeniyle çeşitli endüstrilerde ve uygulamalarda önemli bir rol oynamaktadır. Bu malzemeler geleneksel ve nanoyapılı malzemeler olarak iki ana grupta sınıflandırılabilir. Geleneksel adsorban malzemeler, tipik olarak makroskopik aralıkta daha büyük boyutlara ve şekillere sahip olanları ifade etmektedir. Genel adsorpsiyon işlemleri yaygın olarak kullanılırlar ve çok çeşitli kirleticileri etkili bir şekilde giderebilirler. (Badmus et al., 2022). Nano yapılı adsorban malzemeler daha küçük boyutları ve nano ölçekteki spesifik yapıları ile karakterize edilir. Bu malzemeler, başta toksik metaller olmak üzere kirleticilerin sudan uzaklaştırılmasında son derece verimli olmalarını sağlayan benzersiz özelliklere sahiptir. Nano yapılı metal oksitler, karbon nanotüpler, nano tabakalar ve zeolitler gibi nano yapılı adsorbanlar, adsorpsiyon süreçlerinde büyük potansiyel ve etkinlik göstermiştir. Aktif karbon ise adsorban malzemeler arasında öne çıkan bir örnektir.

Aktif karbon, karbon nanotüpler ve karbon nanofiberler, çeşitli uygulamalarda yaygın olarak kullanılan adsorban malzemelere örnektir. Bu karbon bazlı adsorbanlar, yüksek adsorpsiyon kapasiteleri sayesinde su arıtma, hava temizleme ve atık yönetimi gibi endüstrilerde geniş uygulama alanları nedeniyle büyük ilgi görmektedir. Yaygın olarak kullanılan bir adsorban malzeme olan aktif karbon, bambu, hindistan cevizi kabuğu ve odun gibi düşük maliyetli hammaddelerden üretilmektedir. Bu farklı hammaddelerin gözenek boyutu dağılımı, kimyasal ve yapısal özellikleri adsorpsiyon performansını doğrudan etkiler. Aktif karbon, karbon fiberler ve karbon nanotüpler gibi karbon bazlı adsorbanlar ağır metal iyonlarını seçici olarak ayrılması ve uzaklaştırılmasındaki etkinlikleri sebebiyle hem endüstriyel hem de evsel sektörlerde sıklıkla kullanılmaktadır. Aktif karbona ek olarak, zeolitler, biyo-adsorban malzemeler ve karbon nanotüpler de ağır metallerin sudan uzaklaştırılması için yaygın olarak kullanılmaktadır (Visa et al., 2020).

Kontrollü işlemlere sahip nanoyapılı adsorbanların geliştirilmesi, geleneksel adsorban malzemelerinin sınırlamalarını kaldırmak için yeni alternatifler yaratmıştır (Ahamed & Loganathan, 2021). Karbon aerogeller, karbon nanotüpler, grafen ve bunların kompozitleri gibi bu nanoyapılı adsorbanlar, adsorpsiyon kapasitesini ve verimliliğini önemli ölçüde artırabilen yüksek spesifik yüzey alanları sunan gelişmiş aktif bölgelerden oluşmaktadır. Dahası, adsorpsiyonun tersine çevrilebilir doğası, uygun desorpsiyon süreçleri yoluyla adsorbanın

rejenerasyonuna izin vererek aynı malzemenin adsorpsiyon süreçlerinde birden fazla kullanımına olanak tanımaktadır.

Sonuç olarak, aktif karbon ve diğer karbon bazlı adsorbanlar, yüksek adsorpsiyon kapasiteleri ve ağır metaller ile organik kirleticilerin su ve atıksulardan uzaklaştırılmasındaki çok yönlülükleri nedeniyle çeşitli uygulamalarda oldukça etkili olduklarını kanıtlamışlardır. Aktif karbon, karbon fiberler ve karbon nanotüpler gibi karbon bazlı adsorbanların kullanımı literatürde iyi bir şekilde belgelenmiştir ve hem endüstriyel hem de evsel sektörlerde uygulanabilirliği yaygın olarak kabul edilmektedir. Bununla birlikte, bu adsorbanların pratik uygulamaları, adsorpsiyon kapasiteleri ve verimlerinin düşük maliyetlerinin yüksek olması nedeni ile sınırlı olabilmektedir (Visa et al., 2020). Bu nedenle, nanoyapılı malzemeler gibi gelişmiş adsorbanların geliştirilmesi, bu sınırlamaların üstesinden gelmek ve ağır metal gideriminin genel verimliliğini ve etkinliğini artırmak için çok önemli hale gelmiştir.

Atıksulardan fosfat gideriminde adsorpsiyon

Adsorpsiyon, atıksulardan fosforun giderilmesi için oldukça etkili bir yöntemdir. Metal oksitler, özellikle de demir oksitler tarafından yapılan fosfat adsorpsiyonu, atıksu arıtımında başarılı bir uygulamadır. Bu yöntemde fosfat iyonları metal oksit partiküllerinin yüzeyine bağlanarak atıksudan uzaklaştırılmaktadır. Adsorpsiyon işlemi, fosfat iyonları ile metal oksit yüzeyi arasındaki elektrostatik çekim sayesinde gerçekleşmektedir. Elektrostatik çekim, negatif yüklü fosfat iyonları ile pozitif yüklü metal oksit yüzeyi arasındaki zıt yüklerin alışverişidir. Ayrıca, metal hidroksitler, özellikle de götit gibi demir hidroksitler, fosfat iyonlarını adsorbe etme kabiliyetleri açısından kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Çeşitli çalışmalar, kararlı bir kristal demir oksit-hidroksit olan götitin doğada yaygın olarak bulunduğunu ve laboratuvarla kolayca sentezlenebileceğini göstermiştir (Nordin et al., 2020).

Fosfat, ötrofikasyonun ana nedeni olarak kabul edilmektedir. Sudaki fosfatların uzaklaştırılması için çeşitli yöntemler kullanılmıştır ve bunlar arasında biyolojik arıtma, membran filtrasyon işlemleri, kimyasal çökeltme ve adsorpsiyon yer alır. Adsorpsiyon teknolojisi, düşük fosfat konsantrasyonlarında bile atıksudan fosfatın uzaklaştırılmasında oldukça etkilidir. Nanomalzemeler/nanopartiküller, karbon bazlı malzemeler (aktif karbon ve biyokömür) ile bu malzemelerin kompozitlerinin sahip oldukları yüksek yüzey alanları nedeniyle atıksudan fosfatın uzaklaştırılması ve geri kazanılmasında kullanılmaktadır (Usman et al., 2022).

Zeolit

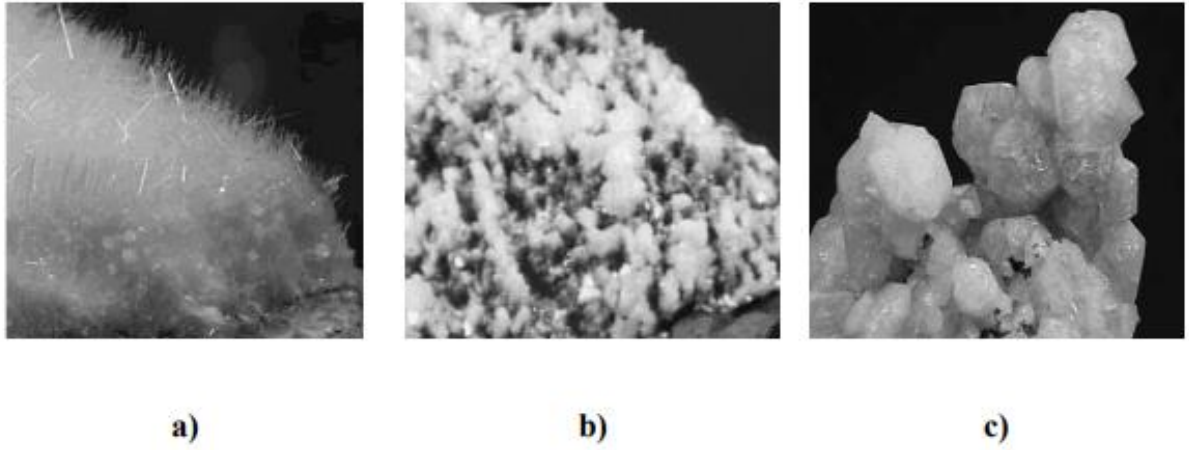
Zeolitler 1756 yılında İsveçli mineralog Alex Frederick Crostedt tarafından bulunmuştur (Meier, 1968). Zeolit kelimesi klasik Yunan alfabesinde “çabukça ısınan, kaynayan taş” anlamına gelmektedir. İlk bulunan zeolit numuneleri volkanik orjinli olanlardır. Daha sonra hidrotermal ve çökeltme yolu ile “sedimenter zeolit” oluşumları da bulunmuştur (Gottardi & Galli 1985). Zeolitler dünyada ancak 1960’lı yıllardan sonra ticari olarak üretilip pazarlanmaya başlanmıştır. Türkiye’de ise varlıkları ilk defa 1971’de tespit edilmiştir (Mumpton, 2018).

Zeolitlerin oluşumu ve yapısı

Zeolitler, benzersiz bir yapıya ve oluşum sürecine sahip kristal malzemelerdir. Yapıları, oksijen atomları ile birbirine bağlanmış alüminyum ve silikon atomlarından oluşan bir çerçeve ile birbirine bağlı kanallar ve boşluklardan oluşan üç boyutlu bir ağdan oluşmaktadır. Zeolit yapısının oluşumu farklı yollardan gerçekleşebilmektedir. Olası yollardan biri, zeolit yapısının 3D büyüme yoluyla doğrudan oluşumudur (Chmielarz & Dziembaj, 2021).

Zeolitler, tetrahedral alümina (AlO_4^{5-}) ve silikadan (SiO_4^{4-}) oksijen atomlarının birbirine bağlanması yoluyla yapılan hidratlanmış alüminosilikatlardır. Zeolitler, dört oksijen anyonu (O^{2-}) ile çevrelenen silikon iyonu (Si^{4+}) ve alüminyum iyonunun (Al^{3+}) tetrahedral düzenini içeren bir alüminosilikat çerçevenin temel yapısından oluşmaktadır. Si-O ve Al-O bağlarındaki her oksijen iyonu, iki tetrahedron yapı arasında paylaşılan iki katyonla bağlanmaktadır (Derbe et al., 2021).

Doğal zeolitler tabiatta tuzlu su ve volkanik cam arasındaki kimyasal reaksiyonlar sonucu oluşurlar. Zeolitlerin oluşumu için gerekli reaksiyon sıcaklığı $27-55^\circ \text{C}$, ortam pH’ı ise 9-10 arasındadır. Reaksiyonun tamamlanması için 50-50.000 yıl gereklidir. Doğal zeolitler nadiren saf faz içerir ve genellikle çeşitli miktarlarda diğer minerallerle birlikte bulunurlar. Bu nedenle, özellikle saflık ve homojenliğin önemli olduğu ticari uygulamalarda kullanılmazlar. Zeolitler temelde üç farklı yapısal çeşitliliğe sahiptir. Bunlar **Şekil 3**’te açıklanmıştır; natrolitte (a) olduğu gibi iğnemsiz görüntü sergileyen zincir benzeri yapılar, hölanditte (b) olduğu gibi düz kristallerden oluşan levha benzeri yapılar ve şabazitte (c) olduğu gibi eşit boyutlu çatılı yapılardır.



Şekil 3. Zeolitlerin yapısal çeşitlilikleri (Öz, 2012)

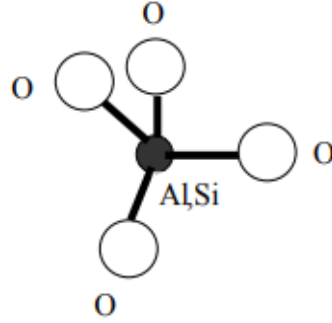
Zeolitler, genellikle yüksek pH altında aşınmayla, sedimanter diyajenezle, yeraltı sularının hareketiyle, volkanik hidrotermal değişimle, metamorfizm temas ve düşük derecede metamorfizm ile oluşurlar. Bu prosesler, sıkışma, birleşme, yeniden yerleşme, kristalleşme, liç, hidrasyon, dehidrasyon, bakteri faaliyetleri ve betonlaşmanın oluşumundan meydana gelir. Büyük zeolit yatakları, volkanik kül ve volkanik kayaçların yaygın olduğu alanlarda görünür. Zeolitlerin oluşum şekilleri **Tablo 2**'de verilmiştir.

Zeolitler çerçeve yapılı (Al-O-Si) kristal silikatlar grubundandır. Herhangi bir zeolit kristalinin en küçük yapı birimi SiO_4 veya AlO_4 dörtyüzlüsüdür. Bu birimde merkezde Si veya onunla yer değiştirebilen Al, köşelerde ise O atomları bulunmaktadır (Meier, 1968). Zeolitler içerisinde Si atomu ile değişebilen Al atomu kadar eşdeğer katyon bulunmaktadır.

Tablo 2. Doğal Zeolitlerin Oluşumu (Gülen et al., 2012)

Oluşum Tipi	Cinsi
Derin Deniz Çökeltileri	Filipsit, Klinoptilonit, Analsim
Bozunma	Filipsit, Klinoptilonit, Şabazit, Erionit, Mordenit
Alkali ve Tuzlu Göller	Gismodin Fojasit, Gonaidit, Natrolit, Analsim
Süzülen Yeraltı Suları (bazik tefra)	Holandit
Süzülen Yeraltı Suları (asidik tefra)	Filipsit, Şabazit, Erionit, Mordenit, Tomsonit, Mesolit
Sığ Gömülme Diyajenizi (Düşük Isılı Hidrotermal)	Skolesit, Holandit, Stilbit
Deniz Gömülme Diyajenizi (Orta Isılı Hidrotermal)	Lamonit, Analsim
Düşük Metamorfizma	Warakit, Yugovaralit, Analsim
Primer Magmatik	Analsim

Zeolitlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerine temel oluşturan kanal ve boşluklar çok yüzölçülerin arasındaki boşluklardan kaynaklanmaktadır. Yapı içinde tek tip kanal olabileceği gibi, farklı boyutlu birkaç tip kanal da bulunabilir. Zeolit yapısındaki boşluk ve kanallarda katyonlar ve su molekülleri vardır. Katyonların zeolit yapısındaki yerleri bellidir ancak zeolit mineral türleri farklılık gösterir. Bazı katyonlar ise kolay değiştirilemeyen yerlerde, yani çok yüzölçülü yapı içindedir ve bunlar iyon değişiminde rol almazlar. Zeolit yapısında bulunan su molekülleri genellikle 100- 400°C arasındaki kurutma işlemi sonucunda yapıyı terk ederler, bu sıcaklıklarda suyu uzaklaştırılan zeolit yapısı iskeleti bozulmaz. Su moleküllerinin yapıdan uzaklaştırılması sonucu tüm hacmin yarısına varan oranlarda boşluk elde edilebilmesi mümkündür (Kokotailo ve ark. 1984).



Şekil 4. Zeolit temel yapı birimi (Rempel, 1996)

Klinoptilolit

Klinoptilolit, doğal olarak oluşan ve çeşitli alanlarda büyük öneme sahip bir mineraldir. Katalitik özellikleri sayesinde kimya ve petrokimya endüstrilerinde, ince kimyasalların üretimi ve gaz-sıvı akışlarındaki safsızlıkların giderilmesi gibi çeşitli işlemlerde kullanılmaktadır. Buna ek olarak, klinoptilolit mükemmel adsorpsiyon ve iyon değişimi özelliklerine sahiptir, bu da onu su arıtma ve kirlenmiş topraktan ağır metallerin uzaklaştırılması gibi çevresel uygulamalarda faydalı kılmaktadır (Koçak et al., 2022).

Zeolitlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Doğal zeolitlerin geniş iç hacimleri, gözenekli ve kafesli yapıları sayesinde moleküler elek özellikleri güçlüdür. Zeolitlerin bünyelerinde bulundurdıkları iyonlar sayesinde iyon değişimi özellikleri gelişmiştir ve iyon değiştirici olarak kullanılmaya çok elverişlidirler. Yapılarında bulunan irili ufaklı kanallar sayesinde adsorpsiyon kapasiteleri çok yüksektir.

Zeolitleri çeşitli uygulamalarda değerli kılan fiziksel ve kimyasal özelliklerinin benzersiz bir kombinasyona sahip olmasıdır. Bu özellikler arasında yüksek yüzey alanı, gözeneklilik ve iyon değiştirme kapasitesi yer almaktadır (Senila et al., 2019).

Yüzey alanı

Zeolitlerin yüksek yüzey alanı birçok fiziksel, kimyasal ve biyolojik süreçte önemli rol oynamaktadır. Bu süreçler adsorpsiyon, kataliz, ara yüzeylerdeki reaksiyonlar, kütle transferi ve biyomoleküllerin immobilizasyonunu içermektedir. Adsorpsiyon işlemlerinde, yüksek bir yüzey alanı arzu edilir çünkü moleküllerin katı yüzeyle etkileşime girmesi için daha fazla kullanılabilir alan sağlanması önemlidir. Ayrıca, malzemelerin yüksek yüzey alanı ve gözenekli yapısı, adsorpsiyon, katalizörler ve ince kimyasal endüstriyel işlemler dahil olmak üzere çeşitli uygulamalarda kullanılmalarını sağlamaktadır (Barroso et al., 2023).

Moleküler elek özelliği

Moleküler elek özelliği, adsorpsiyonun kalitesinde ve genel performanslarında çok önemli bir rol oynamaktadır. Gözeneklilik, bir malzeme içindeki açık alanların veya gözeneklerin varlığını ifade eder ve moleküler elekler bağlamında oldukça önemlidir. Moleküler elekler, oksijen atomları tarafından birbirine bağlanan birbirine kenetlenmiş ve dört yüzlü düzenlemelerden oluşan benzersiz yapıları nedeniyle yüksek gözenekliliğe sahiptir. Bu yapı, geniş bir yüzey alanı ve gazlar için yüksek adsorpsiyon kapasitesi avantajı sunmaktadır (Pullano et al., 2020)

Moleküler eleklerin gözenekliliği, ideal bir katalizör taşıyıcısı olarak işlev görmeleri için gereklidir. Yüksek gözeneklilik, daha fazla sayıda adsorpsiyon bölgesi oluşturarak katalizörün verimliliğini artırmaktadır. Ayrıca, moleküler eleklerin gözenekliliği, küçük gözenekler içinde hapsedildiğinde CO₂ gibi gazların davranışı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Bu kapalı alanlarda moleküller, yığın gazlara kıyasla gözenek duvarlarına yakın farklı yapılar ve davranışlar sergilemektedir. Örneğin, küçük gözeneklerdeki CO₂ molekülleri gözenek duvarlarıyla daha güçlü etkileşimler yaşayabilmektedir bu durum CO₂ için gelişmiş adsorpsiyon ve potansiyel seçiciliğe imkan sağlamaktadır. Moleküler eleklerdeki gözenek boyutunun düzenliliği ve homojenliği de yüksek moleküler taşıma oranlarına katkıda bulunmaktadır (Haghighi & Zeinali, 2019).

Moleküler eleklerin yüksek gözenekliliği, gaz depolama, membran ayırma, heterojen katalizörler, kurutucular, kapsülleme, iyon değiştiriciler, ilaç dağıtımı, fotokataliz ve hatta elektronik dahil olmak üzere birçok alanda kullanılmalarını sağlamaktadır. Moleküler eleklerin gözenekliliğinin değerlendirilmesindeki zorluklardan biri özellikle karbon biriktirme ile

hazırlanan karbon moleküler eleklerde, seçici gözenekliliğin doğasını ölçmektir (Aldhayan, 2018).

Kasyon değişim kapasitesi

Bir çözeltideki çözünmeyen katı fazı (iyon değiştirici) ve çözelti fazı arasında tersinir olarak meydana gelen iyon alışverişine iyon değiştirme denir. Zeolitlerin yapısında bulunan yer değiştirebilir atomlar zeolit yapısını bozmadan başka iyonlar ile kolaylıkla değişebilmektedir.

Bu iyon değiştirme kapasitesi, iyonların etkili bir şekilde yakalamalarını ve serbest bırakmalarını sağlayarak onları su ortamındaki kirleticilerin uzaklaştırılmasında faydalı kılar. Molekülleri veya iyonları yüzeylerinde etkili bir şekilde çekip tutabilmeleri onları gaz depolama ve ayırma gibi adsorpsiyona dayalı işlemlerde etkili kılmaktadır. Zeolitler etkileyici dehidrasyon-rehidrasyon yetenekleri sergileyerek su moleküllerini geri dönüşümlü olarak adsorbe etmelerine ve serbest bırakmalarına olanak tanımaktadır.

Bu özellik özellikle kuruma ve nem kontrolü gibi uygulamalarda kullanışlıdır. Zeolitlerin bu benzersiz fiziksel ve kimyasal özellikleri, çeşitli alanlardaki kapsamlı uygulamalarına katkıda bulunur. Yüksek yüzey alanı, gözeneklilik, iyon değişim kapasitesi, adsorpsiyon kapasitesi ve dehidrasyon-rehidrasyon yetenekleri gibi bu özellikler, zeolitlerin çok çeşitli endüstrilerde ve alanlarda kullanılmasına olanak tanımaktadır (Tsvetanova et al., 2022).

Zeolit Modifikasyonu

Büyük ilgi gören araştırma alanlarından biri de zeolitlerin modifikasyonudur. Zeolitler, yüksek spesifik yüzey alanı, kationik değişim kapasitesi, termal stabilite, moleküler elek ve diğer özellikleri nedeniyle çeşitli endüstriyel alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Ren et al., 2018).

Zeolit modifikasyonu, çeşitli endüstriyel uygulamalar için zeolitlerin adsorpsiyon kapasitesini ve özelliklerini geliştirmeyi amaçlamaktadır. Bu nedenle, birçok araştırmacı adsorpsiyon kapasitelerini artırmak için çok değerlikli metalik kasyonlar kullanarak zeolitlerin yüzeyini modifiye etmeye odaklanmıştır (Habuda-Stanić et al., 2014).

Zeolitleri modifiye etmenin ana yöntemlerinden biri yüzey modifikasyonudur, mevcut özelliklerini güçlendirmek ve adsorpsiyon kapasitelerini arttırmak amacıyla farklı organik gruplarının eklenmesiyle yapılmaktadır. Ayrıca zeolitler, zeolitlerin iç yapısını veya bileşimini değiştirmeyi içeren iskelet element modifikasyonu ve iskelet olmayan element modifikasyonu yoluyla da modifiye edilebilir. Bu modifikasyonlar asitle muamele, iyon değişimi, yüzey aktif

madde ekleme ve hipermangan modifikasyonu gibi yöntemlerle gerçekleştirilebilmektedir (Mehralipour et al., 2023).

Son yıllarda, hipermangan modifiye adsorbanlara olan ilgi giderek artmaktadır. Bu durum, hipermangan modifikasyonuna odaklanan çalışma ve araştırmaların sayısındaki artıştan da anlaşılmaktadır. Bu çalışmalar, atıksu arıtma, hava temizleme ve gaz ayırma gibi çeşitli uygulamalarda hipermangan modifiye adsorbanların potansiyelini incelemektedir (Amodu et al., 2019).

Hipermangan modifikasyonu, mikro gözenekli yapı, yüksek spesifik yüzey alanı ve yüksek absorpsiyon verimliliği gibi çeşitli avantajlar sunmaktadır. Ayrıca, gözenekli adsorbanlardaki iç absorpsiyon yüzeylerini gidererek penetrasyon direncini ortadan kaldırır. Böylece yüzey özelliklerinin modifikasyonuna ve ayarlanmasına izin vererek zeolitin performansını arttırdığı için cazip hale gelmektedir (Mihajlović et al., 2014).

Zeolitlerin arıtım proseslerinde daha verimli kullanılabilmesi için safsızlıklarının giderilmesi gerekmektedir. Zirkonyum takviyesi ile absorpsiyon verimleri yüksek olan zeolitlerin iyon değiştirme kapasitelerini de artırıp daha işlevsel hale getirilmeleri amaçlanmaktadır. Zirkonyum maliyeti yüksek olduğu için maliyeti düşük olan zeolitlere yükleyerek atıksulardan fosfat giderim maliyetinin düşürülmesi hedeflenmektedir.

Absorpsiyon işlemlerinde, zeolitlerden daha çok verim alınabilmesi için uygulanabilecek modifikasyon yöntemleri ve sonuçları aşağıda açıklanmıştır.

Termal modifikasyon

Termal modifikasyon, bir malzemenin özelliklerini değiştirmek için yüksek sıcaklıklara maruz bırakılmasını içeren bir süreçtir. Termal modifikasyona tabi tutulabilecek potansiyel malzemelerden biri zeolittir. Alüminosilikat minerali olan zeolit, benzersiz yapısı ve absorpsiyon özellikleri nedeniyle termal modifikasyon için umut verici bir potansiyel sergilemektedir (Bukit & Frida, 2014).

Bu modifikasyon yöntemi, zeolitin amorf halini korurken aktifleştirilmesinde etkilidir. Zeolitin termal modifikasyon süreci, özellikle organik bileşikler için absorpsiyon yeteneklerinin geliştirilmesinde çok önemli bir rol oynamaktadır (Lakshmipathy et al., 2021).

Zeolitin bu modifikasyon yöntemi çok kez çalışılmış ve doğal zeolitin absorpsiyon kapasitesini arttırmada başarılı olduğu kanıtlanmıştır. Ayrıca, zeolitin termal modifikasyonu, yapısı içindeki katyon göçünü de etkilemektedir. Bu katyon göçü ve termal modifikasyon sırasında zeolit yapısının yeniden düzenlenmesi, katyonların konumunda değişikliklere ve

gözeneklerin açılmasına neden olabilir. Böylece, zeolitin termal modifikasyonunun adsorpsiyon kapasitesini olumlu yönde etkilediği ve organik bileşikler adsorbe etmede genel performansını artırdığı gösterilmiştir. Termal modifikasyon yöntemi, doğal zeoliti modifiye etmenin en yaygın ve etkili yollarından biridir. Termal modifikasyona ek olarak, doğal zeoliti modifiye etmek için kullanılabilecek bir başka yöntem de kimyasal modifikasyondur. Kimyasal modifikasyon, zeolitin özelliklerini değiştirmek için güçlü asitlerin veya güçlü bazların kullanılmasını içerir (Paliulis, 2016).

Kimyasal modifikasyon

Kimyasal modifikasyon, bir maddenin özelliklerini veya uygulamalarını geliştirmek için kimyasal yapısını değiştirmeyi içeren bir süreçtir. Maddelerin kimyasal modifikasyonu, özellikle oksidasyon, hidroliz, esterifikasyon, eterifikasyon ve aşılama gibi süreçlere odaklanarak çeşitli alanlarda kapsamlı bir şekilde incelenmiştir (Abe et al., 2021).

Kimyasal modifikasyon, doğal zeoliti modifiye etmek için yaygın olarak kullanılan bir diğer yöntemdir. Zeolitin güçlü asitler veya bazlar kullanılarak yapılan kimyasal modifikasyonu özelliklerini etkili bir şekilde değiştirebilir. Bu yöntem, zeolitin özelliklerini değiştirmek için güçlü asitlerin veya güçlü bazların kullanılmasını içerir ve ayrıca yüzey hidrofobikliğini artırabilir (Bukit & Frida, 2014).

Zeolitin kimyasal modifikasyonu, mevcut özelliklerinin ve performansının geliştirilmesinde önemli bir rol oynar. Zeolitin kimyasal modifikasyonu, özelliklerini ve performansını artırmak için kimyasal reaksiyonlar yoluyla yapısının değiştirilmesini içerir. Bu modifikasyonlar zeolitlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini değiştirebilir ve sonuçta elde edilen modifiye zeolit iyon değişimi, adsorpsiyon ve kataliz gibi çeşitli uygulamalar için kullanılabilir. Zeolitlerin kimyasal modifikasyonu, işlevselliklerini ve performanslarını arttırmak için oldukça etkili bir yöntemdir. Örneğin, iyon değişimi ve yüzey aktif madde modifikasyonu, zeolitlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini değiştirmek için kullanılan yaygın yöntemlerdir (Kaymakci et al., 2017).

Tuz modifikasyonu

Tuzla modifiye edilmiş zeolit, doğal zeolit ve tuz çözeltisinin bir karışımıdır. En yaygın kullanılan çözeltiler sodyum klorür, magnezyum klorür, alüminyum klorür ve amonyum klorürdür. Tuz çözeltisi, zeolit kanalındaki su/inorganik safsızlıkları giderebilir ve zeolit katyonlarını tuz çözeltisindeki katyonlarla değiştirebilir. NaCl ile modifiye edilmiş zeolitin amonyak değişim kapasitesinin doğal zeolitin 1,4-1,5 katı olduğu belirlenmiştir. (Shi et al., 2018).

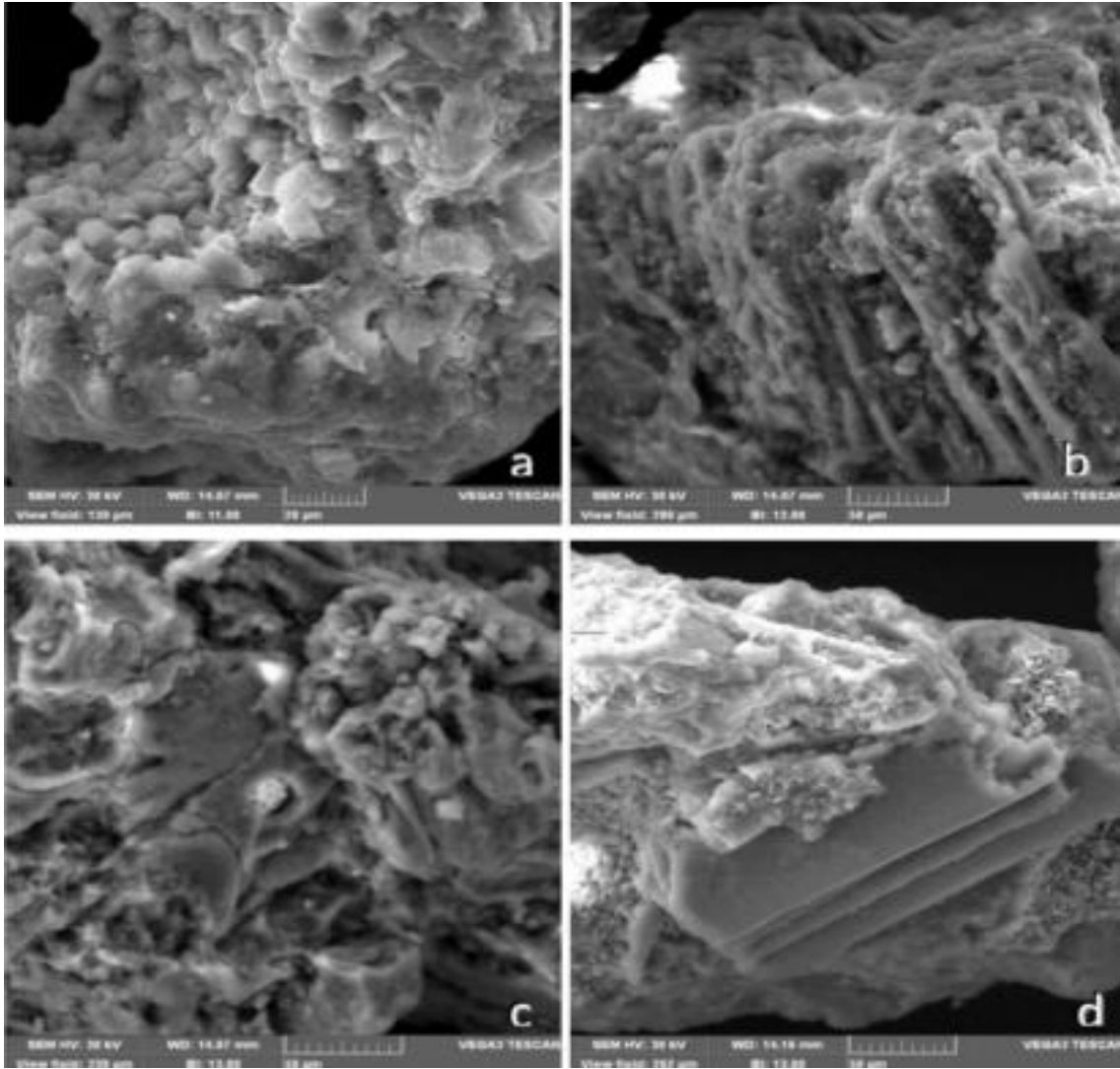
Tuz modifikasyonu, atıksulardaki ağır metal iyonlarının arıtılması için doğal zeolitin adsorpsiyon kapasitesini ve etkinliğini geliştirmekte kullanılan yöntemlerden biridir. Bu yöntem, doğal zeolitin, zeolit gözeneklerinin gözenekliliğini artırmaya yardımcı olan ve zeolit yapısındaki silisyumun alüminyuma oranını değiştiren tuz ile işlenmesidir. Ayrıca, tuz modifikasyonu zeolitte bulunan katyon türünü de etkileyerek Cu^{2+} gibi ağır metal iyonlarının atıksudan daha iyi uzaklaştırılmasını sağlar. Tuz modifikasyon işlemi, doğal zeolitin sodyum klorür veya potasyum klorür gibi belirli bir çözeltiye daldırılmasını içerir. Zeolit daha sonra tuz ve zeolit arasında katyon değişimini sağlamak için belirli bir süre tuz çözeltisinde bekletilir. Bu süreç, zeolit yapısındaki orijinal katyonların tuz çözeltisindeki katyonlarla yer değiştirmesine yol açarak zeolitin ağır metal iyonlarını adsorbe etme kabiliyetinin artmasını sağlamaktadır (Mintcheva et al., 2021).

Zeolitin tuz ile modifikasyonu zeolitin gözenekliliğini ve yüzey alanını artırmaktadır. Bunun nedeni tuz iyonlarının zeolit yapısındaki bazı orijinal katyonların yerini alarak daha açık bir çerçeve yapısı oluşturması ile gözenek hacminin artmasıdır. İkinci olarak, tuz modifikasyonu zeolitteki silikonun alüminyuma oranını değiştirebilir ve bu da adsorpsiyon kapasitesini etkileyebilir. Üçüncü olarak, tuz modifikasyonu zeolitte bulunan katyonların türünü de değiştirebilir. Bu işlem zeolitin belirli iyonlara karşı afinitesi, belirli maddelere karşı ise seçiciliği olmasını sağlamaktadır (Paliulis, 2016).

Zeolitin tuz modifikasyonunun atıksudaki Cu^{2+} gibi ağır metal iyonlarının giderim etkinliğini artırdığı bulunmuştur. Tuz modifikasyonu işlemi sırasında NaCl ilavesi, özellikle atıksudaki Cu^{2+} iyonlarının gideriminde doğal zeolitin adsorpsiyon kapasitesini artırmaktadır. Zeolitin tuz modifikasyonunda NaCl kullanımı, zeolitin gözenekliliğini ve yüzey alanını artırmada, silisyum-alüminyum oranını değiştirmede, mevcut katyonların türünü değiştirmede ve atıksudaki Cu^{2+} iyonlarının giderim verimliliğini artırmada etkilidir (Mintcheva et al., 2021).

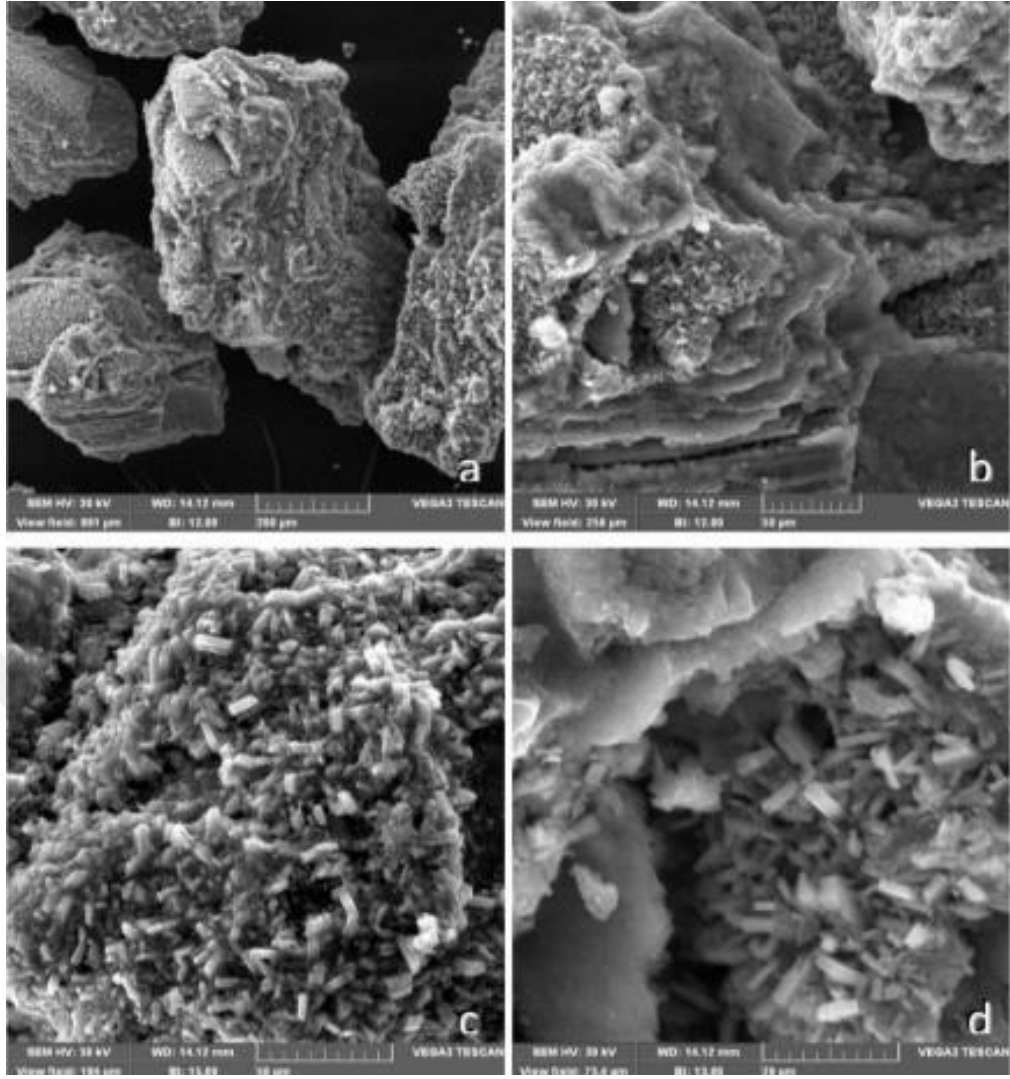
Zeolitin bir türü olan klinoptilolit NaCl ile modifikasyonu, doğal klinoptilolit özelliklerini değiştirmek ve güçlendirmek için sodyum klorür çözeltisinin kullanıldığı bir işlemdir. Bunun sonucunda sodyum açısından zengin bir numunenin oluşumu gerçekleşmektedir. Bu modifikasyon işlemi, güçlü bir şekilde tutulan potasyum ve kalsiyum iyonlarını zeolitin yüzeyinden uzaklaştırmak ve bunların yerine sodyum iyonlarını koymak için gereklidir. Doğal klinoptilolit bir NaCl çözeltisine maruz bırakılması, potasyum ve kalsiyum iyonlarının sodyum iyonlarıyla değiştirilmesi yoluyla sodyum açısından zengin bir numunenin üretilmesiyle sonuçlanır. (Saramok et al., 2021). **Şekil 5'**de verilen doğal klinoptilolit için SEM görüntüleri ve **Şekil 6'**da verilen NaCl ile modifiye edilmiş klinoptilolit için SEM görüntüsünde

numunelerindeki kristal yapılar arasındaki farklılıklar incelendiğinde, NaCl ile modifiye edilen klinoptilolit kristallerinin daha fazla alan kapladığı görülmektedir (Öz, 2012).



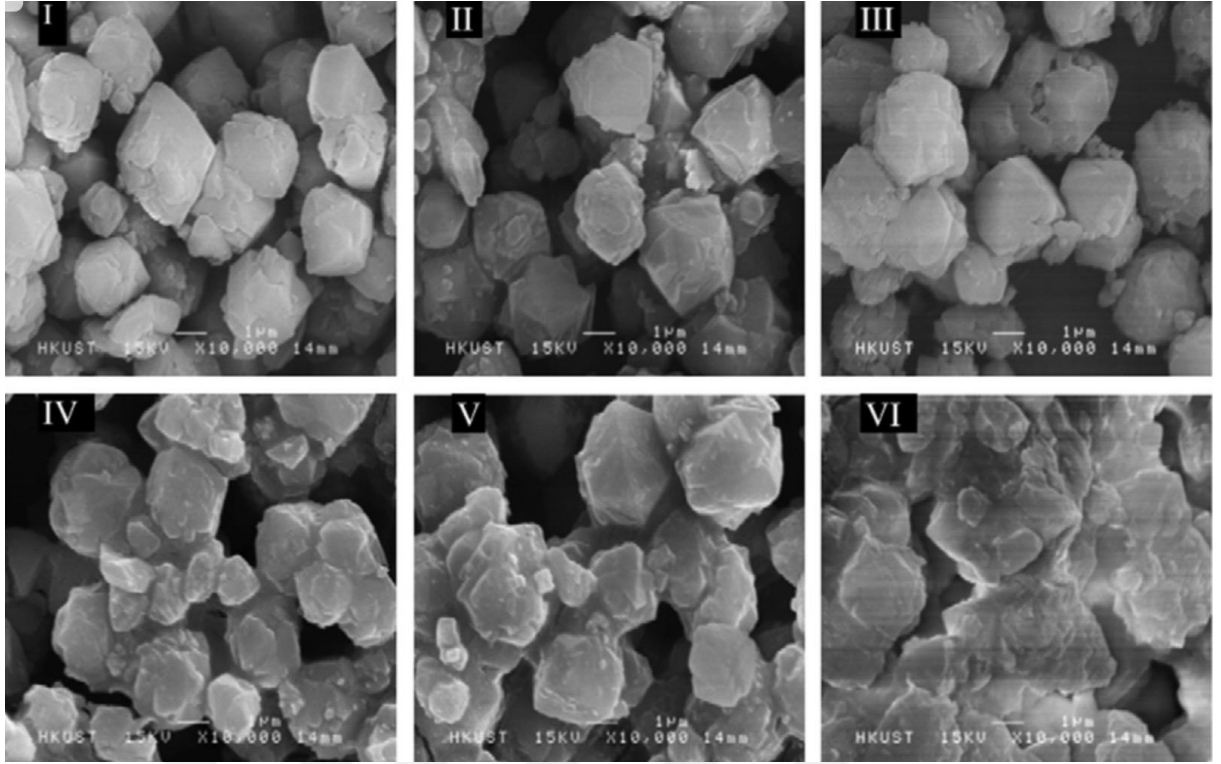
Şekil 5. Doğal klinoptilolit için SEM görüntüleri (Öz, 2012)

Zeolitin CaCl_2 ile modifikasyonu çeşitli proseslerin performansını artırmak için kullanılan bir yöntemdir. Bu modifikasyon işlemi sayesinde zeolitin adsorpsiyon kapasitesi, seçiciliği ve katalitik özellikleri artmaktadır. Ayrıca, zeolite CaCl_2 eklenmesi, yeni aktif bölgelerin oluşmasını ve yüzey asitliğinin artmasını sağlayarak genel performansını önemli ölçüde arttırmaktadır. Sonuç olarak hedef moleküllerin adsorpsiyon ve desorpsiyon davranışlarını geliştirip daha verimli ayırma ve saflaştırma işlemlerine zemin hazırlamaktadır (Moreira et al., 2018).



Şekil 6. NaCl ile modifiye edilmiş klinoptilolit için SEM görüntüleri (Öz, 2012)

Zeolit in CaCl_2 modifikasyonu gaz ayrıştırma, su arıtma ve kataliz gibi süreçlere daha verimli ve etkili bir yaklaşım sunarak çeşitli endüstrilerde devrim yaratma potansiyeline sahiptir. Zeolitlerin yaygın olarak bulunması ve CaCl_2 'ün diğer reaktiflerden daha ucuz olması, bu kombinasyonu uygun maliyetli bir çözüm haline getirmektedir. Ayrıca bu kombinasyon, endüstriyel prosesler sonucu oluşan atıklardan olan kalsiyum klorürün tekrar kullanılmasına olanak sağlayarak sürdürülebilir ve çevre dostu bir yaklaşım sunmaktadır (Senila et al.,2022).



Şekil 7. CaCl_2 yüklemeli 13X/ CaCl_2 kompozit adsorbanların SEM görüntüleri (Chan & Hui 2012)

I: Ca-iyonla değiştirilmiş zeolit; II: ağırlıkça %10 CaCl_2 ile modifiye edilmiş zeolit III: ağırlıkça %20'lik çözelti içinde; IV: ağırlıkça %30'luk çözelti içinde; V: ağırlıkça %40'luk çözelti içinde; VI: ağırlıkça %46'luk çözelti içinde modifiye edilmiş zeolit.

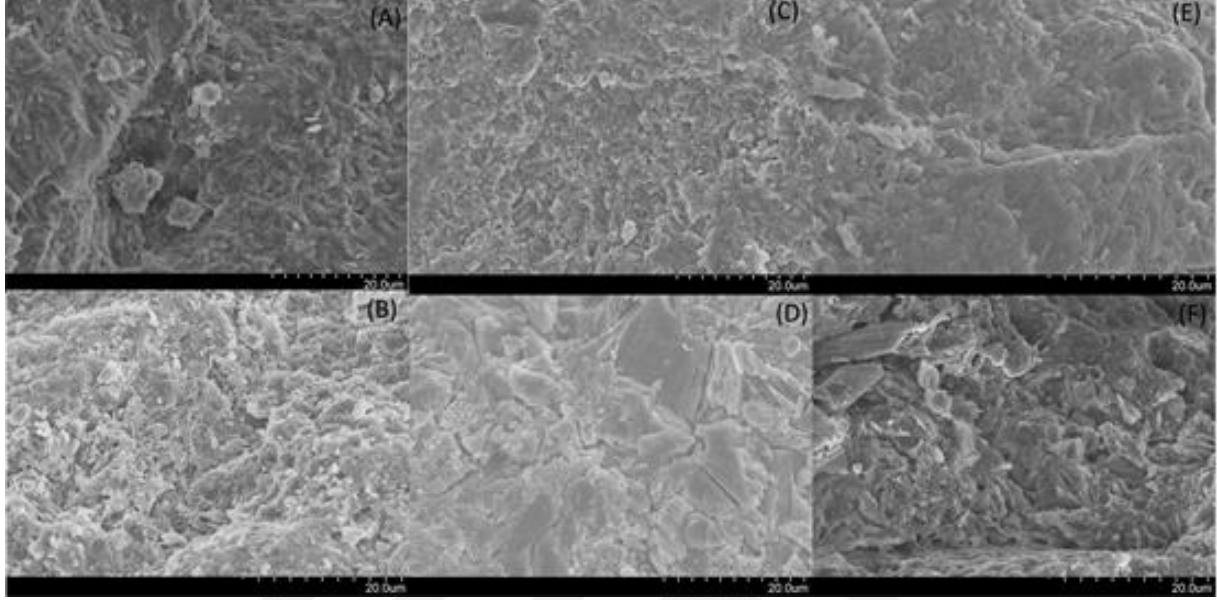
Zeolitin MgCl_2 ile gerçekleştirilen yüzey modifikasyonu, su arıtım için kullanılan adsorpsiyon proseslerinde performansı arttırmak adına umut vadetmektedir (Bezerra et al., 2019). Magnezyum klorür modifiyesinin zeolitin özelliklerini ve verimliliğini arttırdığı gözlemlenmiştir. Bu modifikasyon yöntemi sadece zeolitin adsorpsiyon yeteneklerini geliştirmekle kalmaz, aynı zamanda iyon değişim kapasitesini artırır ve silika-alümina oranını azaltır. Ayrıca, zeolit ve magnezyum klorür modifikasyon karışımı, zeolit kanallarından su ve inorganik safsızlıkları giderme yeteneğine sahiptir (Sukhy et al., 2018)

Asit modifikasyonu

Zeolitin asit modifikasyonu, mevcut özelliklerini değiştirmek ve adsorpsiyon kapasitesi arttırmak için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Zeolitlerin asitle muamelesi, hidronyum iyonlarının zeolitin doğal katyonlarıyla etkileşimini içerir. Bu da iyon değişimine ve çerçevedeki Al-O-Si bağlarının hidrolizine yol açar. Bu asit işlemi, zeolitin çerçevesinin dealüminasyonu ile sonuçlanır ve ayrıca zeolitin gözeneklerini tıkayabilecek amorf malzemeleri de çözebilir (Naimah et al., 2021).

Asit modifiyesi zeolite asit emdirme yoluyla yapılır. En yaygın kullanılan asitler hidroklorik asit, sülfürik asit, nitrik asit, oksalik asit, sitrik asit ve asetik asittir. Asitler, kanalları

temizlemek için gözeneklerdeki safsızlıkları çözebilirler. Adsorpsiyon kapasitesini artırmak için K^+ , Ca^{2+} ve Mg^{2+} iyonları katmanlar arasında kısmen yer değiştirebilir. Modifikasyon sırasında asit konsantrasyonunun artırılması, istenmeyenlerin uzaklaştırılma oranını yükseltmek için faydalıdır. Ancak aşırı asit kullanımı zeolit yüzeyinin ve iç gözenek yapısının tahrip olmasına neden olabilir (Shi et al., 2018).



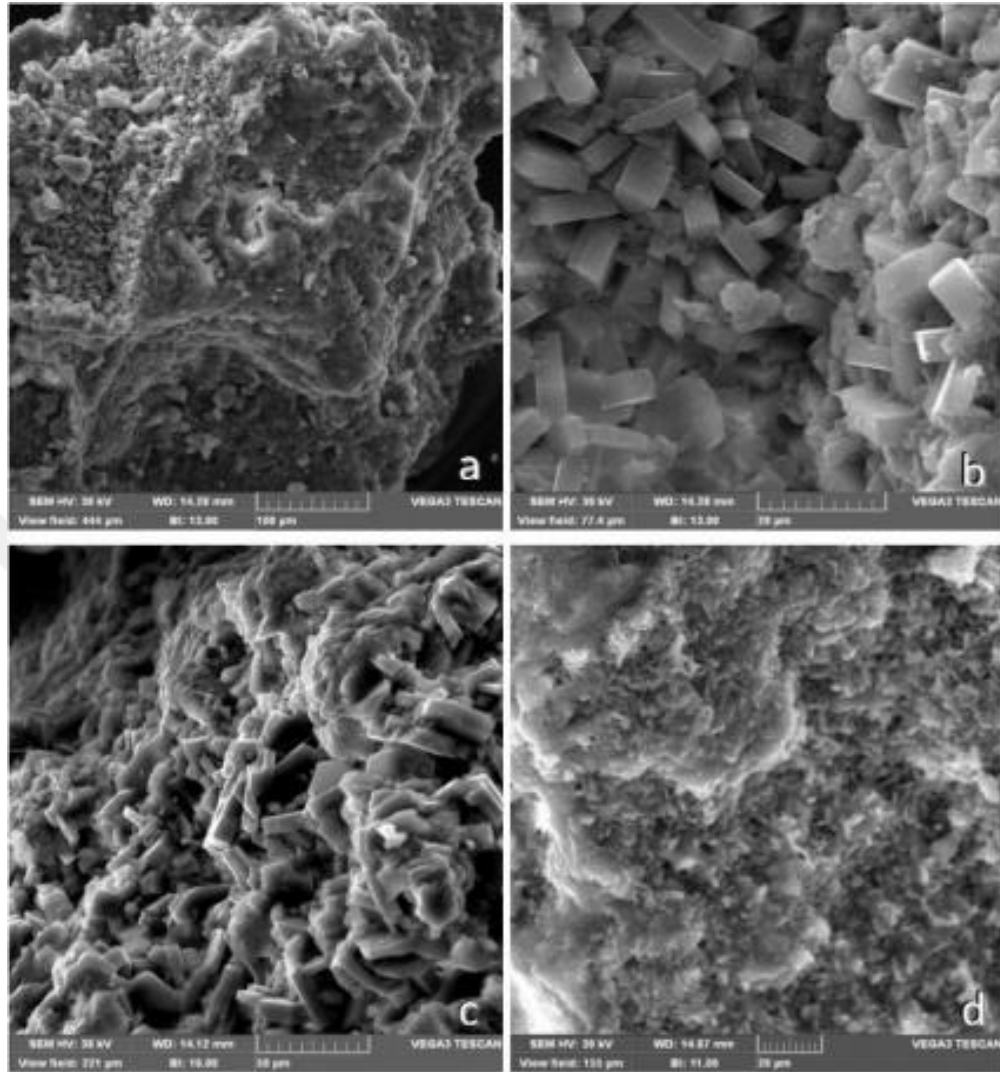
Şekil 8. Doğal ve asitle modifiye edilmiş zeolitlerin SEM görüntüleri (Silva & Carro 2019)
(A) Doğal zeolitın 2000x ve (B) 2500x büyütmelelerdeki yüzey morfolojisi; (C) 2000x'te asetik asitle işlenmiş zeolit, (D) 2500x'te hidroklorik asitle işlenmiş zeolit; (E) 2200x'te nitrik asitle işlenmiş zeolit; (F) 2500x büyütmede sülfirik asitle işlenmiş zeolit

Doğal zeolitlerin ısıtma işlem ve asitle muamele gibi modifikasyonları zeolitlerin özellikleri ile pratik uygulamaları üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Bu modifikasyonlar zeolitın gözenekliliğini ve kristal ağını artırarak toplam yüzey alanının artmasına ve mikro kanalların daha iyi erişilebilir olmasına yol açabilir. Bu da zeolitın aktivitesini artırır (Mierczynski et al., 2021).

Asit ortamında zeolitler ve hidronyum iyonları arasındaki etkileşim, zeolitın doğal katyonlarının hidronyum iyonları ile yer değiştirmesi nedeniyle iyon değişimine yol açar. Bu iyon değişimi süreci, alüminyum-oksijen-silikon bağlarının hidrolizi ve çerçevenin dealüminasyonu dahil olmak üzere zeolitın yapısında değişikliklere neden olur. Bu modifikasyonlar zeolitın hem gözenekliliğinde hem de kristal ağında artışa yol açarak adsorpsiyon özelliklerinin iyileşmesini sağlar (Guida et al., 2020).

Zeolitlerin H_2SO_4 ile modifikasyonu sonucunda zeolitlerin adsorpsiyon kapasitesinin artırdığı kanıtlanmıştır. Zeolitlerin sülfirik asit ile modifiye edilmesiyle yeni aktif bölgeler oluşturulur ve zeolitın yüzey özellikleri değiştirilerek adsorpsiyon kapasitesi ve katalitik

aktivitesi artırılır. Sülfürik asit modifikasyonuna ek olarak, zeolitlerin özelliklerini geliştirmek için başka yöntemler de mevcuttur. (Obuzdina, M., & Rush, E. 2019).



Şekil 9. HCl ile modifiye edilmiş klinoptilolit için SEM görüntüleri (Öz, 2012)

Bir zeolit türü olan klinoptilolitin HCl modifikasyonu, doğal klinoptilolitin özelliklerini değiştirmek için hidroklorik asidin kullanıldığı bir işlemdir. Bu işlem, doğal klinoptilolit numunelerine seyreltik HCl ile muamele edilmesini ve ardından deiyonize su ile durulanmasını içerir. Bu modifikasyon işleminin amacı, klinoptilolit içindeki çok değerlikli katyonları protonlarla değiştirmek ve zeolitte bulunan safsızlıkları gidermektir. HCl kullanılan asit liçi işlemi, klinoptilolit zeolitin modifiye edilmesi için etkili bir yöntemdir (Tatlier & Atalay-Oral, 2016).

HCl ile modifiye edilen klinoptilolitin SEM görüntüleri analiz edildiğinde yüzeyde bulunan safsızlıkların büyük kısmının giderildiği görülmüştür. Kristal büyüklükleri, **Şekil 5**'te sunulan klinoptilolitin doğal hali ve **Şekil 6**'da sunulan NaCl ile modifiye edilen klinoptilolitle

karşılaştırıldığında **Şekil 9**'da sunulan HCl ile modifiye edilmiş olan klinoptilolit'in iki numuneden de daha büyük kristallere sahip olduğu görülmektedir (Öz, 2012).

Alkali modifikasyonu

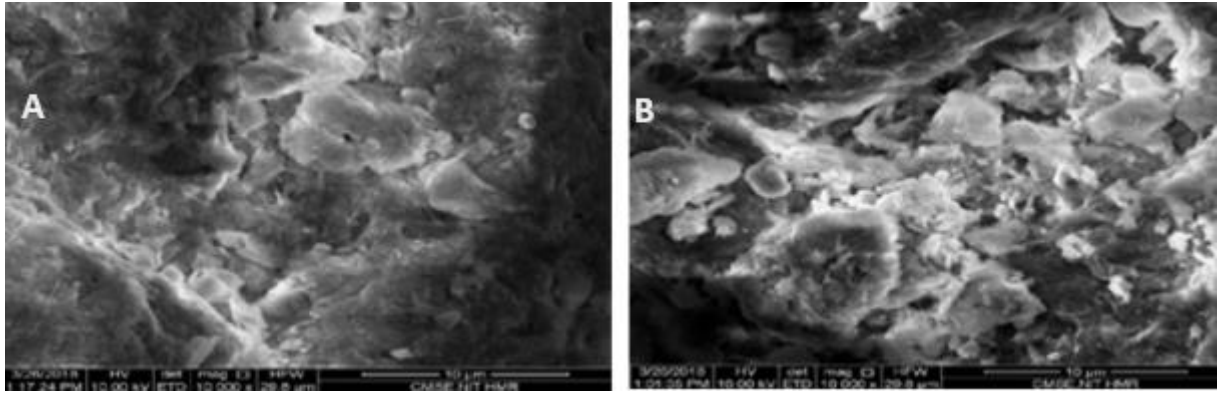
Zeolitlerin alkali modifikasyonu, mezogözenekli bir yapı oluşturma'nın en etkili ve basit yollarından biridir (Karaoglu et al., 2020). Alkali modifikasyon, zeolit kristallerinin yüzeyine potasyum veya sodyum gibi alkali türlerin eklenmesini içerir. Bu modifikasyon, seçiciliğin ve adsorpsiyon veriminin artmasını destekleyebilir. Alkali türlerin zeolit yapısına dahil edilmesiyle, zeolitlerin asitliği ayarlanabilir, böylece reaksiyon hızlarının ve ürün seçiciliğinin daha iyi kontrol edilmesi sağlanabilir (Sakai & Matsukata 2021).

Zeolit'in NaOH ile modifikasyonu yaygın olarak çalışılmış ve çeşitli uygulamalarda kullanılmıştır. NaOH ile muamele, iyon değişim kapasitesini artırmaya ve zeolit'in genel performansını iyileştirmeye yardımcı olmuştur. Bazı çalışmalar, zeolit'in NaOH ile alkali modifiyesinin Si/Al oranlarını azalttığını ve zeolit'in asidik özelliklerini değiştirdiğini göstermiştir (Tembe & Valodkar 2023). Modifikasyon işlemi ile zeolite NaOH eklenmesinin zeolit yapısı üzerinde koruyucu bir etki yarattığı bulunmuştur. Genel olarak, zeolit ve NaOH modifikasyon karışımı kombinasyonunun, adsorpsiyon, kataliz ve iyon değişimi gibi çeşitli uygulamalarda zeolit'in özelliklerini ve performansını arttırmak için etkili bir yöntem olduğu kanıtlanmıştır (Antosik et al., 2023).

Zeolitlerin Ca(OH)_2 kullanılarak modifikasyonu, katalitik performanslarını ve stabiliteilerini artırmak için kullanılan yaygın bir yöntemdir. Ayrıca, zeolitlerin kalsiyum hidroksit ile modifikasyonu, asit-baz merkezlerinin oluşmasına ve zeolit'in görünür gözenek boyutunun değişmesine de yol açabilir (Mojica et al., 2023) Zeolitlerin kalsiyum hidroksit ile modifikasyonunda, özelliklerini ve uygulamalarını geliştirmek için çeşitli yöntemler ve teknikler kullanılmıştır. Bu yöntemlerden bazıları emdirme, iyon değişimi, kalsinasyon ve birlikte çöktirmeyi içerir. Bu modifikasyon teknikleri zeolitlerin kararlılığını, asitliğini, yüzey alanını ve katalitik performansını geliştirmeyi amaçlamaktadır (Li & Wang 2023).

Kalsiyum hidroksit modifiyeli zeolitlerin atıksulardan fosfor giderimi için oldukça elverişli olduğu ve fosfat giderimi için zeolitlerin kapasitesini önemli ölçüde artırdığı gözlemlenmiştir. Bu gelişme, zeolit yüzeyinde adsorpsiyon sürecini kolaylaştıran kalsiyum-fosfat bileşiklerinin oluşumuna bağlanmaktadır. Bu modifiye zeolitler hem fosfat iyonlarını hem de amonyum gibi diğer besin maddelerini de eş zamanlı olarak giderme potansiyeline sahiptir. Bu durum, birden fazla kirleticinin giderilmesinin gerekli olduğu atıksu arıtma sistemlerinde önemli bir avantajdır (Li & Wang 2020). Kalsiyum hidroksitle modifiye edilmiş

zeolitler mükemmel stabilite gösterir ve performanslarında önemli bir kayıp olmadan birçok kez rejenere edilebilirler (Pratt et al., 2020).



Şekil 10. A, Doğal zeolit; B, Ca(OH)₂ ile modifiye edilmiş zeolit (Awasthi & Kumar 2020)

Sürfaktan modifikasyonu

Zeolitlerin yüzey aktif madde modifikasyonu, yüzey aktif madde moleküllerinin zeolit malzemelerin gözenekli yapısına dahil edilmesiyle gerçekleşmektedir. Bu işlem, zeolitlerin hidrofobikliğini ve yüzey özelliklerini artırarak onları kataliz, adsorpsiyon ve ayırma uygulamaları için daha uygun hale getirebilir. Zeolitlerin yüzey aktif madde modifikasyonu, zeolit malzemelerin gözenekli yapısına yüzey aktif madde moleküllerinin eklenmesini içeren bir tekniktir. Bu yüzey aktif madde molekülleri zeolit yüzeyi ile etkileşime girerek zeolit kimyasında ve özelliklerinde değişikliklere yol açabilir. (Halid & Abdul 2022) Bu modifikasyon işlemi zeolitlerin adsorpsiyon ve katalitik özelliklerini geliştirerek onları su arıtma ve çevresel iyileştirme gibi çeşitli uygulamalarda daha etkili hale getirebilir. Ayrıca, zeolitlerin yüzey aktif madde modifikasyonu, kullanılan yüzey aktif maddenin türüne bağlı olarak belirli kirleticilerin veya iyonların seçici adsorpsiyonunu da sağlayabilir (Lİ & Bowman 2000) Yüzey aktif madde modifikasyonu kullanılarak zeolitler, hedeflenen kirleticiler veya iyonlar için gelişmiş adsorpsiyon yeteneklerine sahip olacak şekilde uyarlanabilir (Bukhari & Rohani 2017)

Yaygın bir modifikasyon yöntemi, katyonik bir yüzey aktif madde olan setiltrimetilamonyum bromürün kullanılmasıdır. CTAB olarak da bilinen bu yüzey aktif madde, zeolit kristallerinin yüzeyine pozitif bir yük kazandırmak için kullanılabilir. CTAB'nin zeolitlere eklenmesi, dış yüzeyde bir çift tabaka oluşmasına yol açarak yükün tersine dönmesine neden olur. Modifiye edilmiş zeolit yüzeyindeki pozitif yük, anyonların tutulmasına ve katyonların itilmesine izin verirken, nötr türler modifiye edilmiş zeolit hidrofobik çekirdeklerine bölünebilir (Nezamzadeh & Badri 2011) Bu modifikasyon işleminin, zeolitlerin anyonik boyalar veya negatif yüklü bileşenler taşıyan moleküller için afinitesini geliştirmede

etkili olduğu gösterilmiştir. CTAB'nin zeolit modifikasyonunda bir yüzey değiştirici olarak kullanılması, yaygın olarak bilinen uygunluğu ve etkinliği nedeniyle tercih edilmektedir. (Bukhari & Rohani 2017) Bu çalışmada araştırmacılar, simüle edilmiş RhB atıksuyu üzerinde doğal zeolitın adsorpsiyon performansını artırmak için yüzey değiştirici olarak CTAB kullanmışlardır. CTAB ile modifiye edilmiş zeolit, doğal zeolite kıyasla daha düşük pik yoğunlukları sergilemiş ve bu da CTAB yüzey aktif maddesi ile başarılı yüzey işlevselleştirmesini göstermiştir (Hamoud & Mahmoud 2023) Modifikasyon işlemi zeolitın kristallliğini etkilememiştir, bu da yapının bozulmadan kaldığını göstermektedir. Yüzey aktif madde moleküllerinin zeolitın gözenekleri yerine yüzeyine adsorbe olduğu görülmüş ve bu da başarılı modifikasyonu doğrulamıştır. CTAB'nin zeolit için bir yüzey modifiye edici olarak kullanılmasının, atık su arıtma uygulamalarında zeolitlerin adsorpsiyon performansını arttırmak için etkili bir yöntem olduğu gösterilmiştir (Salim & Malek 2016) Zeolitlerin yaygın olarak kullanılan bir katyonik yüzey aktif madde olan CTAB ile modifikasyonu, atık su arıtımı da dahil olmak üzere çeşitli uygulamalarda zeolitlerin adsorpsiyon performansını artırmak için etkili bir tekniktir. CTAB ile modifiye edilmiş zeolitler, anyonik boyalar ve negatif yüklü moleküller için gelişmiş afinite sergilemektedir. Özetle, setiltrimetilamonyum bromürün yüzey modifiye edici olarak kullanılmasının zeolitlerin adsorpsiyon performansını arttırmak için etkili bir yöntem olduğu kanıtlanmıştır (Hamoud & Mahmoud 2023).

Nadir toprak elementleri ile gerçekleştirilen modifikasyon

Nadir toprak modifikasyonu, doğal zeolitın karıştırma, kurutma ve ezme yöntemleri ile nadir toprak çözeltilisine karıştırılmasıdır. En yaygın kullanılan nadir toprak malzemeleri arasında zirkonyum, lantan, seryum hidroksit ve oksitler bulunur. Nadir toprak modifiye zeolit, amonyum ve fosfat üzerinde iyi bir adsorpsiyon etkisine sahiptir, amonyumun adsorpsiyon mekanizması esas olarak zeolit ile katyon değişiminden oluşur ve atıksudaki fosfatın adsorpsiyon mekanizması ligandların değişimi ve elektrostatik çekimdir (Shi et al., 2018).

Literatür Çalışmaları

Detaylı bir literatür taraması oluşturmak adına araştırmalar iki temel alt başlık halinde gruplandırılmıştır. Bu kapsamda, modifiye zeolitler ve diğer malzemeler ile fosfat giderimine yönelik araştırmalar incelenmiş ve bunlardan önemli olanları **Tablo 3** ve **Tablo 4**'de detaylı bir şekilde özetlenmiştir.

Modifiye zeolitler ile fosfat giderimine yönelik literatür çalışmaları, kullanılan materyal (doğal ve sentetik zeolit), gerçekleştirilen modifikasyon işlemi, adsorpsiyon izotermi, kinetiği ve termodinamiği ve iki önemli değerlendirme kriteri olan adsorpsiyon kapasitesi ve verimi

açısından **Tablo 3**'te incelenmiştir. **Tablo 3**'te açıkça görüldüğü gibi, doğal zeolitler ile gerçekleştirilen çalışmalarda genellikle 10 mg/g'dan daha düşük fosfat adsorpsiyon kapasiteleri elde edilmiştir (Duan et al., 2017; Mitrogiannis et al., 2017; Zhan et al., 2017). Genellikle uçucu küllerin alkali ve hidrotermal aktivasyonu ile sentezlenen zeolitler ise çoğunlukla çok daha yüksek değerler sergilemiştir (Abdellaoui et al., 2021; Fan et al., 2017; Goscianska et al., 2018; Xie et al., 2017). Bu çalışmalarda, büyük çoğunlukla temel mekanizma olarak adsorpsiyon kullanılarak sulu çözeltilerden fosfat giderimi ve kazanımı hedeflenmiştir. Bunun yanında, aerobik ve anaerobik kolon inkübasyonu ve adsorpsiyon mekanizmaları ile gerçekleştirilen göl ve nehir suları ve tortularındaki fosfat immobilizasyonu da bu kapsamda araştırılan diğer bir konu olarak göze çarpmaktadır (Fan et al., 2017; Lin et al., 2019; Wang et al., 2021). Modifikasyon işlemi için ise çoğunlukla zirkonyum (tek başına ve çeşitli tuzların varlığında) ve bazen de lantan nadir toprak metallerinin kullanıldığı görülmektedir (Abdellaoui et al., 2021; Fan et al., 2017; Goscianska et al., 2018; Zhan et al., 2017). Modifiye zeolitler ile sulu çözeltilerden fosfat gideriminin Langmuir ve Freundlich izotermi ile uyumlu olduğu ve reaksiyon kinetiğinin de yalancı ikinci derece modeli ile ifade edilebileceği anlaşılmıştır. Her ne kadar izoterm ve kinetik çalışmalara oranla daha nadir gerçekleştirilse de termodinamik çalışmalar adsorpsiyon prosesinin büyük çoğunlukla endotermik olduğunu göstermektedir (Abdellaoui et al., 2021; Goscianska et al., 2018; Mitrogiannis et al., 2017).

Tablo 3. Modifiye Zeolitler ile Fosfat Giderimi

Mekanizma	Materyal	Modifikasyon	İzoterm/ Kinetik/ Termodinamik	Maksimum Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)/ Verimi (%)	Referans
Adsorpsiyon	Doğal zeolit (Klinoptilolit)	Zr-Tuz (NaCl ve CaCl ₂)	Freundlich ve D-R/Yalancı ikinci derece	3,65 mg/g (YF için Ca-ZrMZ ile) 5 mg/g (FA için Ca-ZrMZ ile)	(Zhan et al., 2017)
Adsorpsiyon	UK'den sentetik zeolit (Merlionit)	Zr	Freundlich/ Yalancı ikinci derece/ Endotermik	67,72 mg/g	(Abdellaoui et al., 2021)
Adsorpsiyon	Doğal zeolit (Klinoptilolit)	Ca(OH) ₂	Langmuir ve K-C/ Parçacık içi difüzyon ve film modeli/ Endotermik	7,57 mg/g %97,6	(Mitrogiannis et al., 2017)
Adsorpsiyon	UK'den sentetik zeolit (NaP1)	Zr	Langmuir	22,62 mg/g	(Fan et al., 2017)
Adsorpsiyon	Doğal zeolit	Zr	-	1,3 mg/g %97,08	(Duan et al., 2017)
Aerobik ve anaerobik kolon inkübasyonu	Doğal zeolit	Zr	-	-	(Lin et al., 2019)
Adsorpsiyon	UK'den sentetik zeolit (Na-P1 ve Na-A) ve doğal zeolit (Klinoptilolit)	La	Langmuir/ Endotermik	58,2 mg/g (La-P1) 44,0 mg/g (La-A) 24,6 mg/g (La-C)	(Goscianska et al., 2018)
Aerobik ve anaerobik kolon inkübasyonu	Doğal zeolit	Fe-Zr	-	-	(Wang et al., 2021)
Adsorpsiyon	UK'den sentetik zeolit	Zr-CTAB	Langmuir	18,52 mg/g	(Xie et al., 2017)
Adsorpsiyon	Doğal zeolit (Klinoptilolit)	Tuz (MgCl ₂)	-	%98	(Huang et al., 2014)

Kısaltmalar:

A: Amonyum, Ca-ZrMZ: Kalsiyum ve zirkonyum modifiyeli zeolit, CTAB: Setil trimetil amonyum bromür, D-R: Dubinin-Radushkevich izotermi, FA: Amonyum varlığında fosfat, K-C: Koble-Corrigan izotermi, La-A: Lantan modifiyeli Na-A zeoliti, La-C: Lantan modifiyeli klinoptilolit, La-P1: Lantan modifiyeli Na-P1 zeoliti, UK: Uçucu kül, YF: Yalnız fosfat, Z: Zeolit.

Benzer şekilde diğ er adsorban ve çeşitli kompozit malzemelerle gerçekleştirilen araştırmalar **Tablo 4**'de özetlenmiştir. Bu araştırmalarda da yine sulu çözeltilerden ve çeşitli karakterdeki atıksulardan fosfat giderimi ve/veya kazanımı üzerine yoğunlaşıldığı görülmektedir. Bu kapsamda, polianilin-doğal kum (PANI-HTS), muskovit-filipsit (Mu-Fi), metal oksit-doğal zeolit kompozitleri, sentetik kaolin, tarımsal atıklar, demir doplanmış montmorillonit, kalsiyum alginat küreler, zirkonyum modifiyeli manyetit-bentonit kompozitleri, kitosan, mineral tabanlı malzemeler ve daha birçok materyal ve malzeme bu amaç için denenmiştir. Ek olarak, özel olarak geliştirilip patenti alınan granüle $Fe(OH)_3$ 'den oluşan ve gerçek atıksu numunesinde 310,42 mg/g'lık son derece yüksek bir adsorpsiyon kapasitesine sahip ferrolox ve benzeri ürünler de fosfat giderimi için kullanılmıştır. Modifiye zeolitlerde olduğu gibi adsorpsiyon izotermin çoğunlukla Langmuir ve bazen Freundlich, kinetiğinin ise genellikle yalancı ikinci derece modeli ile uyumlu olduğu görülmüştür.

Literatür taramasından elde edilen genel izlenim özellikle sentetik materyallerin modifiye edilmesi veya pahalı ticari ürünlerin kullanımı ile fosfat için yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip malzemelerin elde edilebileceği yönündedir. Bununla birlikte, bu durumda enerji ve kimyasal kullanımı gibi maliyetlerin proses üzerindeki sınırlandırıcı etkisi göz ardı edilmemelidir. Temelde bu nedenden dolayı bu çalışmada, doğal zeolit (klinoptilolit) için çeşitli fiziksel ve kimyasal modifikasyon proseslerinin optimize edilerek sulu çözeltilerden fosfat gideriminde kullanılabilecek olabildiğince düşük maliyetli ve yüksek verimli bir adsorban elde edilmesi amaçlanmıştır.

Tablo 4. Diğer Malzemeler ile Fosfat Giderimi

Mekanizma	Malzeme	İzoterm/ Kinetik/Termodinamik	Maksimum Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)/ Verimi (%)	Referans
Adsorpsiyon	PANI-HTS kompoziti	Langmuir/ Yalancı ikinci derece	16,15 mg/g	(Benafqir et al., 2020)
Adsorpsiyon	Mu-Fi kompoziti	Langmuir/ Yalancı ikinci derece/ Endotermik	110 mg/g %83	(Abukhadra & Mostafa, 2019)
Adsorpsiyon	TiO ₂ -doğal zeolit kompoziti	Freundlich/ Endotermik	37,6 mg/g	(Alshameri et al., 2014)
Kimyasal çöktürme	Ca(OH) ₂	-	%100	(Delgadillo-Velasco et al., 2020)
Adsorpsiyon	Ferrollox (Granüle FeOH ₃)	-	327,08 mg/g (SAS) ve 310,42 mg/g (GAS)	(Delgadillo-Velasco et al., 2018)
	Katalox light (%85 DZ+%10 MnO ₂ +%5 CaOH ₂ kompozit)		29,17 mg/g (SAS) ve 14,57 mg/g (GAS)	
Adsorpsiyon	Mg-Al hidrotalsit ve metakaolinden sentetik kaolin	Langmuir/ Yalancı ikinci derece/ Ekzotermik	11,92 mg/g %98,03	(Deng & Shi, 2015)
Adsorpsiyon	Tarımsal atık (İÖBK ve POS)	Parçacık içi difüzyon ve yalancı ikinci derece	63,41 mg/g (İÖBK) 62,58 mg/g (POS)	(Feng et al., 2020)
Adsorpsiyon	Hidrate metal oksitlerle modifiye edilmiş doğal potasyum klinoptilolit	-	6,8 mg/g (Al) 7,2 mg/g (Fe) 8,2 mg/g (Mn)	(Guaya et al., 2016)
Adsorpsiyon	Fe doplanmış doğal kil (montmorillonit ve illit)	Langmuir/ Parçacık içi difüzyon	38 mg/g	(Guaya et al., 2021)
Adsorpsiyon	Kalsiyum alginat küreler	Langmuir/ Yalancı ikinci derece/ Ekzotermik	1,4 mg/g %88,31	(Isik et al., 2021)
Adsorpsiyon	Zr modifiyeli manyetit/bentonit kompozit	Langmuir/ Yalancı ikinci derece	8,02 mg/g	(Lin et al., 2020)

Kısaltmalar:

Fi: Filipsit (sentetik zeolit), GAS: Gerçek atıksu, HTS: Hematit-ferrotitanyum içerikli doğal kum, İÖBK: İlaç özellikli bitkisel kalıntı, Mu: Muskovit, PANI: Polianilin, POS: Pleurotus ostreatus substrat, SAS: Sentetik atıksu.

MATERYAL VE METOT

Materyal

Bu tez kapsamında kullanılan klinoptilolit içeriği yüksek doğal zeolit numunesi Manisa'nın Gördes bölgesinde faaliyetlerini sürdüren Rota Madencilik AŞ'den temin edilmiştir. Madencilik sonrası elde edilen ürün toz ve granül olarak iki temel kategoride farklı boyut sınıflarına ayrılarak satışa sunulmaktadır. Göreceli olarak daha yüksek yüzey alanına sahip olduğundan bu çalışmada firmanın toz kategorisinde yer alan 400 mikronluk ürünü kullanılmıştır.

Ham zeolit (HZ) numunesinin modifikasyonunda eleme ve yıkama sonrası alkali, çeşitli tuzlar ve bir katyonik sürfaktan ile gerçekleştirilen kimyasal yöntemler uygulanmıştır. Bu kapsamda, kuvvetli bir alkali olup kimyasal çöktürmede yaygın şekilde kullanılan kalsiyum hidroksit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$); kalsiyum klorür (CaCl_2), magnezyum klorür hekzahidrat ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ve amonyum klorür (NH_4Cl) tuzları ve setiltrimetilamonyum bromür (CTAB, $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{NBr}$) sürfaktanı kullanılmıştır. Fosfat stok çözeltisinin hazırlanmasında potasyum dihidrojen fosfat (KH_2PO_4) tuzu kullanılmıştır. Deneylerdeki pH ayarı hidroklorik asit (HCl) ve sodyum hidroksit (NaOH) çözeltileri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Fotometrik ortofosfat tayininde giderim sonrası çözeltilerin renklendirilmesi için amonyum molibdat ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ve amonyum metavanadat (NH_4VO_3) kimyasallarının karışımından meydana gelen bir çözelti kullanılmıştır. Tüm deneyler boyunca analitik kalitede kimyasallar ve saf su kullanılmıştır.

Metot

Zeolit Modifikasyonu

Zeolitler alüminosilikat içeriğinden kaynaklı net bir negatif yüzey potansiyeline sahip olduklarından anyonik fosfat (PO_4^{3-}) iyonlarının gideriminde doğrudan kullanılamamaktadır. Bu nedenle giderim öncesi zeolitlerin proseste tuzların, katyonik yüzey aktif maddelerinin ve nadir toprak metallerinin kullanıldığı çeşitli modifikasyon işlemlerine tabi tutulması gerekmektedir. Bu çalışmada, zeolit numunesine alkali, çeşitli tuzlar ve bir katyonik sürfaktan ile gerçekleştirilen kimyasal modifikasyon işlemleri uygulanmıştır. Fosfat giderimi sonrasında gerçekleştirilecek spektrofotometrik ölçümlerin etkilenmemesi adına numunede bulanıklığa neden olabilecek çok küçük boyutlu tanelerin ve çeşitli safsızlıkların kimyasal modifikasyon öncesinde uzaklaştırılması gerekmektedir (Huang et al., 2014). Bu kapsamda, ham zeolit numunesi ilk olarak yaş eleme ile $150 \mu\text{m}$ 'lik elekten geçirilerek ince partiküllerinden

arındırılmıştır. Elde edilen +150 µm fraksiyon sonrasında yabancı maddelerin uzaklaştırılması amacıyla defalarca saf su ile yıkanmış ve 105°C'de 12 saat kurutularak modifikasyona hazır hale getirilmiştir. Eleme ve yıkama gibi fiziksel işlemlerle muamele edilen bu numune fiziksel modifiyeli zeolit (FMZ) olarak isimlendirilmiştir.

Alkali modifikasyonunda, 10 g FMZ 0,2 M 100 ml Ca(OH)₂ çözeltisi içerisine alınarak bir manyetik karıştırıcı vasıtasıyla 200 rpm'de 12 saat boyunca karıştırılmıştır. Kullanılan kimyasal oranları Mitrogiannis ve ark. tarafından gerçekleştirilen çalışma temel alınarak belirlenmiştir (Mitrogiannis et al., 2017). Elde edilen Ca(OH)₂ modifiyeli zeolit (CHMZ) filtre kağıdından geçirilerek çözeltiden ayrılmış ve saf su ile iyice yıkandıktan sonra 105°C'de 12 saat süreyle kurutulmuştur.

Tuz modifikasyonunda, 10 g FMZ ilgili tuzun 100 ml hacme sahip çözeltisi içerisine alınarak bir manyetik karıştırıcı vasıtasıyla 200 rpm'de 12 saat boyunca karıştırılmıştır. Literatür çalışmalarında kullanılan veriler baz alınarak çözelti konsantrasyonları 2 M olarak belirlenmiştir (Huang et al., 2014; Zhan et al., 2017). Elde edilen tuz modifiyeli zeolitler filtre kağıdından geçirilerek çözeltiden ayrılmış ve saf su ile iyice yıkandıktan sonra 105°C'de 12 saat süreyle kurutulmuştur. CaCl₂, MgCl₂.6H₂O ve NH₄Cl ile modifiye edilen zeolitler sırasıyla CMZ, MMZ ve NMZ olarak isimlendirilmiştir.

Sürfaktan modifikasyonu için de yine literatür çalışmalarında önerilen proseslerin bir kombinasyonu uygulanmıştır (Dionisiou et al., 2013; Schick et al., 2012). Bu kapsamda, 10 g FMZ 0,05 M konsantrasyona ve 50 ml hacme sahip CTAB çözeltisi içerisine alınarak termostatik bir çalkalayıcı ile 25°C sıcaklık ve 150 rpm hızda 24 saat boyunca karıştırılmıştır. Elde edilen sürfaktan modifiyeli zeolit (SMZ) 6000 rpm'de 10 dakika santrifüjlenip saf su ile üç kez yıkandıktan sonra 70°C'de 24 saat boyunca kurutulmuştur.

Malzeme karakterizasyonu

Zeolit numunesinin kimyasal kompozisyonu bir Spectro IQ X-ışını floresans (XRF) spektrometresi ile belirlenmiştir. Kızdırma kaybı (LOI) fırında 750°C'de 3 saat sonunda numunede meydana gelen kütle kaybından hesaplanmıştır. Ham zeolitin çeşitli fiziksel özellikleri, hacimsel tane boyut dağılımı ve mineralojik içeriği numunenin temin edildiği Rota Madencilik AŞ tarafından hazırlanan ürün bilgi formundan alınmıştır. Ham ve modifiye zeolitlerin X-ışını difraktometre (XRD) desenleri bir PANalytical Empyrean cihazı ile CuKα radyasyonu ($\lambda = 1.54051 \text{ Å}$) kullanılarak 10-80° 2Teta aralığında 45 kV ve 40 mA koşullarında kaydedilmiştir. Yüzey alanı, toplam gözenek hacmi ve gözenek boyutu dağılımı, Micromeritics 3 Flex cihazı kullanılarak yaklaşık -197 °C'de N₂ adsorpsiyon yöntemiyle ölçülmüştür.

Numunelerin doğal pH değerleri Li ve arkadaşlarının önerdiği yöntemle göre belirlenmiştir (Li et al., 2006). Bu yöntemle göre 0,1 g numuneye 10 ml saf su ilave edilerek termostatik bir çalkalayıcı içerisinde 150 rpm 25°C’de 24 saat boyunca karıştırılmış ve bu süre sonunda pH değerleri ölçülmüştür. Ham ve modifiye zeolitlerin sıfır yük noktası (pH_{pzc}) Markou ve arkadaşlarının önerdiği yöntem uyarınca belirlenmiştir (Markou et al., 2016). Bu kapsamda, öncelikle 4 adet 0,1 M 20 ml NaCl çözeltisi hazırlanmış ve bunların pH değerleri seyreltik HCl ve NaOH kullanılarak 5, 7, 9 ve 11 olarak ayarlanmıştır. Sonrasında her birinin içerisine 0,2 g numune eklenerek termostatik bir çalkalayıcı içerisinde 150 rpm 25°C’de 48 saat boyunca karıştırılmış ve son pH değerleri ölçülerek kaydedilmiştir. Her bir pH değeri için ilk ve son pH değerleri arasındaki farka (ΔpH) karşılık başlangıç pH değerleri çizdirilerek interpolasyon ile ΔpH ’ın sıfır olduğu nokta numunenin pH_{pzc} değeri olarak kabul edilmiştir.

Deneyisel

Modifiye zeolitlerin fosfat gideriminde kullanılabilirliği statik (kesikli) laboratuvar testleri ile sentetik atıksu numuneleri kullanılarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan fosfat (ortofosfat), sarı vanadomolibdofosforik asit metodu ile fotometrik olarak tayin edilmiştir. Bu metod kapsamında, 500 ml’lik bir beherde 25 g amonyum molibdat ($(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$) 300 ml saf su içinde çözündürülerek ilk solüsyon hazırlanmıştır. 1 L’lik bir balon jojede 1,25 g amonyum metavanadat (NH_4VO_3) yine 300 ml saf su içerisinde kaynama noktasına kadar ısıtılarak çözündürülmüştür. Çözeltinin soğutulması ve 330 ml konsantre HCl eklenmesi ile de ikinci solüsyon hazırlanmıştır. Sonrasında ilk hazırlanan molibdat çözeltisi ikinci hazırlanan vanadat çözeltisi içerisine boşaltılmış ve iyice karıştırılmıştır. Son olarak tüm çözelti saf su ile 1 L’ye tamamlanarak vanadat-molibdat renklendirme çözeltisi hazırlanmıştır. Renklendirme işlemi için 3,5 ml numune üzerine 1 ml vanadat-molibdat çözeltisi ilave edilip saf su ile 5 ml’ye tamamlanmıştır. Yaklaşık 10 dakikalık reaksiyon süresi sonunda numunenin absorbans değeri saf su ile hazırlanan şahit numuneye karşı ölçülmüştür.

Fosfat giderimi deneyleri öncesinde değişen fosfat konsantrasyonlarına karşılık absorbans değerleri kaydedilerek kalibrasyon doğrusu oluşturulmuş ve 50 mg/L PO_4-P konsantrasyonuna kadar yöntemin son derece hassas ve tekrarlanabilir sonuçlar sağladığı görülmüştür. Öncelikle deneysel iş yükünü azaltmak ve fosfat giderim potansiyeli yüksek modifiye zeolitleri belirlemek için ön denemeler gerçekleştirilmiştir. Bu ön denemelerde 5 g/L zeolit dozajı ve 10 mg/L başlangıç fosfat konsantrasyonu değerleri sabit tutularak fosfat giderim verimleri zamana (1-8 saat) bağlı olarak belirlenmiştir. Bu öncül denemelerde çeşitli tuzlar ve bir sürfaktan kullanılarak hazırlanmış kimyasal modifiyeli zeolitlere ek olarak kontrol amaçlı ham zeolit (HZ) ve fiziksel modifiyeli zeolit (FMZ) numuneleri de test edilmiştir. Sonrasında

umut vadeden modifiye zeolitler için detaylı bir deneysel tasarım kullanılmıştır. Bu kapsamda, zeolit dozajı (1-20 g/L), başlangıç fosfat konsantrasyonu (10-50 mg/L) ve pH (4-9) gibi parametrelerin zamana (1-5 saat) bağlı olarak fosfat giderim verimi üzerine etkileri detaylı bir şekilde incelenmiştir. Deneylerde, 100 ml fosfat çözeltisi hacmi, 25°C sıcaklık ve 150 rpm çalkalama hızı sabit tutulmuştur. Belirlenmiş süreler sonunda çözeltilerden 10 ml numune alınıp 5500 rpm'de 5 dakika süresince santrifüjlenerek partiküllerinden arındırılmıştır. Sonrasında temiz solüsyon sarı vanadomolibdofosforik asit metodu gereğince renklendirilerek UV spektrofotometre cihazında 470 nm dalga boyunda absorbans değeri okunmuştur. Son olarak kalibrasyon grafiği kullanılarak elde edilen absorbans değerinden çözeltide kalan fosfat konsantrasyonuna ulaşılmıştır. Ölçümler iki tekrar yapılarak ortalaması alınmıştır.



ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Numune Karakterizasyonu

Fiziksel özellikleri ve kimyasal kompozisyonu

Ham zeolitin fiziksel özellikleri numunenin temin edildiği Rota Madencilik AŞ tarafından hazırlanan ürün bilgi formundan alınarak **Tablo 5**'de sergilenmiştir (Anonim, 2017b). **Tablo 5**'de görüldüğü gibi zeolit numunesi %45-50 porozite (gözeneklilik) ve 43-47 m²/g yüzey alanı değerlerine sahiptir. Bu yüzey alanının 10-12 m²/g'ı mikro-boyutlu (<2 nm) kalan 28-30 m²/g'lık kısmı ise mezo-boyutlu (2-50 nm) gözeneklerden oluşmaktadır. Ham zeolitin mikro ve mezo-boyutlu yüksek gözenekliliği ve yüzey alanının adsorban amaçlı kullanımında büyük bir avantaj teşkil ettiği rahatlıkla söylenebilir.

Tablo 5. Ham Zeolitin Fiziksel Özellikleri (Anonim, 2017b)

Özellik	Değer
Renk	Fildişi beyazı
Yığın yoğunluğu (g/cm ³)	0,6-0,8
Gerçek yoğunluk (g/cm ³)	2,2-2,4
Sertlik (Mohs)	2-3
Porozite (%)	45-50
Tek nokta yüzey alanı (m ² /g)	43-47
Mikropor yüzey alanı (m ² /g)	10-12
Mezopor yüzey alanı (m ² /g)	28-30
Etkin por çapı (Angström)	4
Su absorpsiyonu (%)	42-50
Yağ absorpsiyonu (ml/100 g)	57

Numunenin XRF analizinden elde edilen kimyasal kompozisyonu ise **Tablo 6**'da verilmiştir. **Tablo 6**'ya göre zeolit numunesi yaklaşık %67 SiO₂ ve %12 Al₂O₃'den oluşmakta ve yapı içerisindeki bağlı sudan kaynaklı %11,5 civarında bir kızdırma kaybı (LOI) değerine sahiptir. Bu bulgular numunenin hidrate alüminosilikat yapısını açıkça ortaya koymaktadır. Ayrıca, %3,25'lik CaO içeriği ve hafif alkali pH değeri de numunenin kalsiyum tip bir zeolit olduğunu açıkça ortaya koymaktadır.

Tablo 6. Zeolit Numunesinin Kimyasal Kompozisyonu

Bileşen (Oksit içeriği)	(%)
SiO ₂	66,97
Al ₂ O ₃	11,95
CaO	3,25
K ₂ O	2,61
Fe ₂ O ₃	1,54
MgO	1,21
Na ₂ O	0,34
pH	7,65
LOI (750°C-3 saat)	11,58

Mineralojik içerik

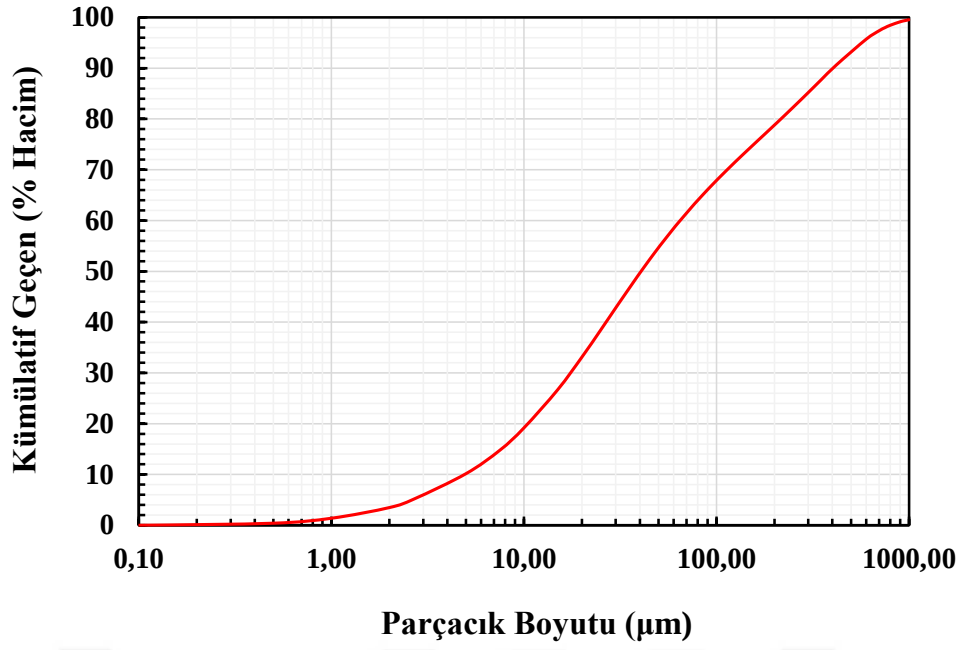
Zeolit numunesinin mineralojik içeriği yine belirtilen ürün bilgi formundan alınarak **Tablo 7**'de gösterilmiştir (Anonim, 2017b). **Tablo 7**'den görüleceği üzere numunenin yaklaşık %90-95'i klinoptilolitten kalan %5-10'luk kısmı ise silika (SiO₂) safsızlıkları olan kristobalit ve tridimit minerallerinden oluşmaktadır. Bu sonuç zeolit numunesinin yüksek saflık derecesini kanıtlar niteliktedir.

Tablo 7. Numunenin Mineralojik İçeriği (Anonim, 2017b)

Mineral	Kimyasal Formülü	(%)
Klinoptilolit	(Ca,K ₂ ,Na ₂ ,Mg) ₄ Al ₈ Si ₄₀ O ₉₆ .24H ₂ O	90-95
Kristobalit	SiO ₂	0-5
Tridimit	SiO ₂	0-5

Parçacık boyut analizi

Ham zeolitin parçacık boyut dağılımı verileri yine numunenin temin edildiği Rota Madencilik AŞ tarafından hazırlanan ürün bilgi formundan alınarak **Şekil 11**. Ham zeolitin parçacık boyut dağılımı (Anonim, 2017a)'de gösterilmiştir (Anonim, 2017a). Literatürde bir malzemenin boyutu genellikle iki değer üzerinden tanımlanır. Bunlar numunenin ağırlıkça veya hacimce %50 ve 80'inin geçtiği boyutlar olarak tanımlanan d₅₀ ve d₈₀ değerleridir. **Şekil 11**. Ham zeolitin parçacık boyut dağılımı (Anonim, 2017a)'den hacimce d₅₀ ve d₈₀ değerleri yaklaşık olarak sırasıyla 40 ve 210 µm olarak belirlenmiştir.

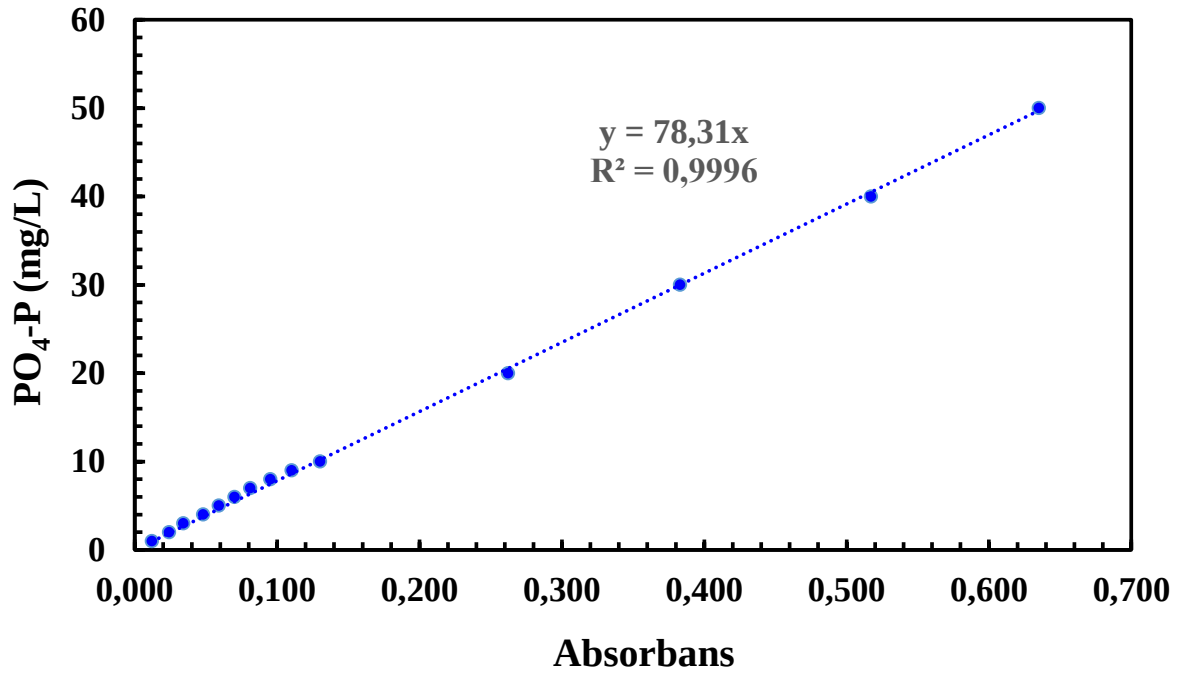


Şekil 11. Ham zeolitin parçacık boyut dağılımı (Anonim, 2017a)

Modifiye Zeolitlerle Fosfat Giderimi

Kalibrasyon grafiği

0-50 mg/L arasında $\text{PO}_4\text{-P}$ konsantrasyonuna bağlı olarak elde edilen absorbans değerleri ve doğrusal olarak oluşturulmuş kalibrasyon grafiği Şekil 12’de gösterilmiştir.

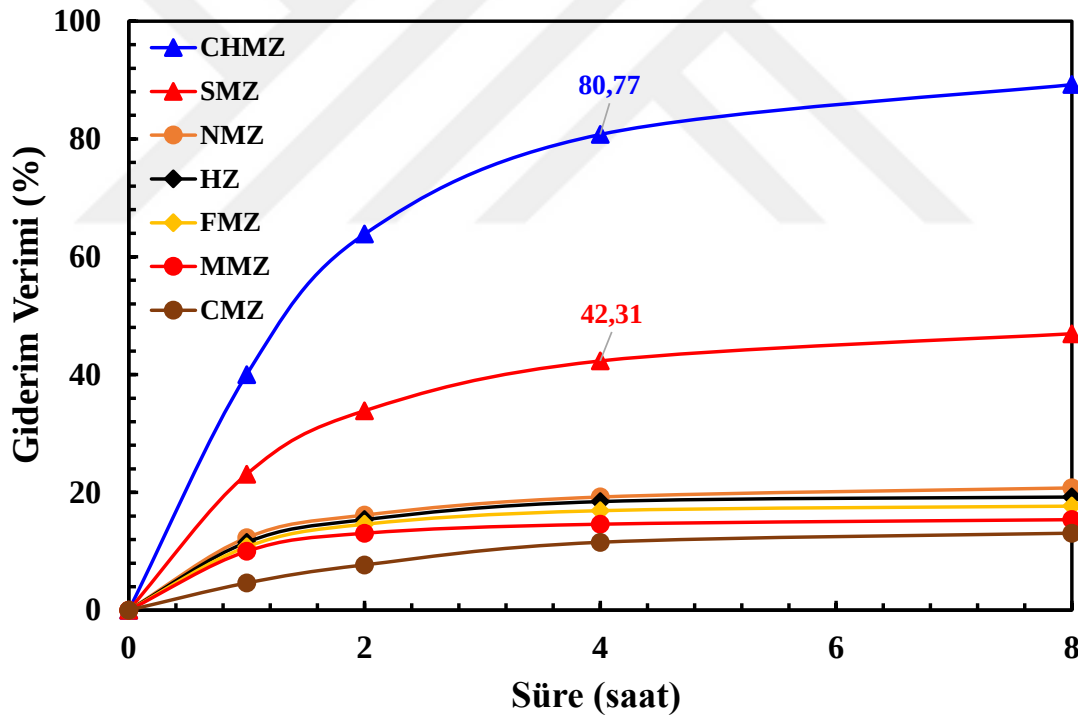


Şekil 12. Kalibrasyon grafiği

Şekil 12’den detaylı deneysel tasarımda incelenmesi planlanan en yüksek fosfat konsantrasyonu olan 50 mg/L’ye kadar konsantrasyon ve absorpsiyon değerlerinin 0,9996 gibi son derece yüksek bir korelasyon faktörüne sahip olduğu görülmektedir. Bu bulgu, PO₄-P tayininde kullanılan sarı vanadomolibdofosforik asit metodunun son derece hassas ve tekrarlanabilir sonuçlar verdiğini kanıtlamaktadır.

Ön deneme sonuçları

Öncül denemelerde 5 g/L zeolit dozajı ve 10 mg/L başlangıç fosfat konsantrasyonu değerleri sabit tutularak fosfat giderim verimleri zamana (1-8 saat) bağlı olarak belirlenmiştir. Bu öncül denemelerde alkali, çeşitli tuzlar ve bir sürfaktan kullanılarak hazırlanmış kimyasal modifiyeli zeolitlere ek olarak kontrol amaçlı ham zeolit (HZ) ve fiziksel modifiyeli zeolit (FZM) numuneleri de test edilmiştir. Ca(OH)₂, CaCl₂, MgCl₂.6H₂O, NH₄Cl ve CTAB ile modifiye edilen zeolitler sırasıyla CHMZ, CMZ, MMZ, NMZ ve SMZ olarak isimlendirilmiştir. Bu kapsamda elde edilen bulgular Şekil 13’de sergilenmiştir.



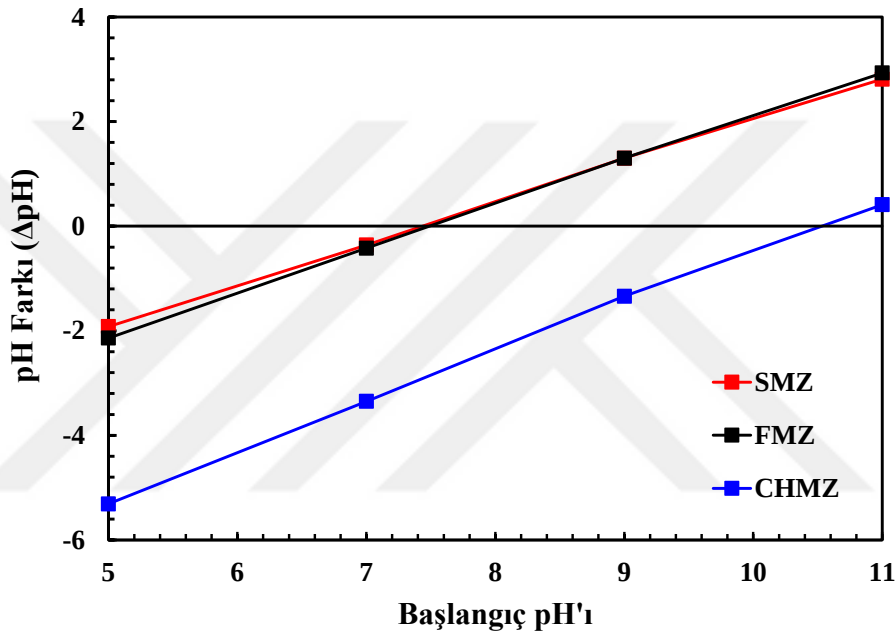
Şekil 13. Modifiye zeolitlerin ön deneme sonuçları

Şekil 13’de görüldüğü gibi yalnızca Ca(OH)₂ modifiyeli zeolitin (CHMZ) fosfat gideriminde önemli bir potansiyele sahip olabileceği, CTAB modifiyeli zeolitin (SMZ) ise kısmen araştırılmaya değer bir adsorban olduğu söylenebilir. Ön deneme sürecinde test edilen ham (HZ), fiziksel modifiyeli (FZM) ve tuz modifiyeli zeolitlerin tümü, 8 saatlik adsorpsiyon sonrasında dahi %20’den düşük fosfat giderimi sağlayabilmiştir. Düşük giderim verimine sahip bu adsorbanlar ve SMZ ile adsorpsiyon dengesine 4 saat sonunda ulaşıldığı görülmektedir.

Diğer yandan, CHMZ ise daha uzun temas sürelerine ihtiyaç duymaktadır. 4 saatlik adsorpsiyon sonrasında CHMZ ve SMZ sırasıyla %80,77 ve 42,31'lik giderim verimleri sağlamıştır. Bu nedenlerden dolayı detaylı incelemeler yalnızca CHMZ ve SMZ için gerçekleştirilmiştir.

Modifiye zeolitlerin sıfır yük noktalarının (pH_{pzc}) belirlenmesi

Doğal zeolit yüzeyinin elektrik yükü, alümino-silikat çerçevesinin kalıcı negatif yüküne ve protonasyon/deprotonasyonu etkileyen çözelti pH'ına bağlıdır. Bir materyalin yüzeyinin nötr olduğu pH olarak tanımlanan pH_{pzc} değeri, çeşitli kimyasal ve fiziko-kimyasal işlemlerle değiştirilebilir (Mitrogiannis et al., 2017).



Şekil 14. Modifiye zeolitlerin sıfır yük noktası (pH_{pzc}) değerleri

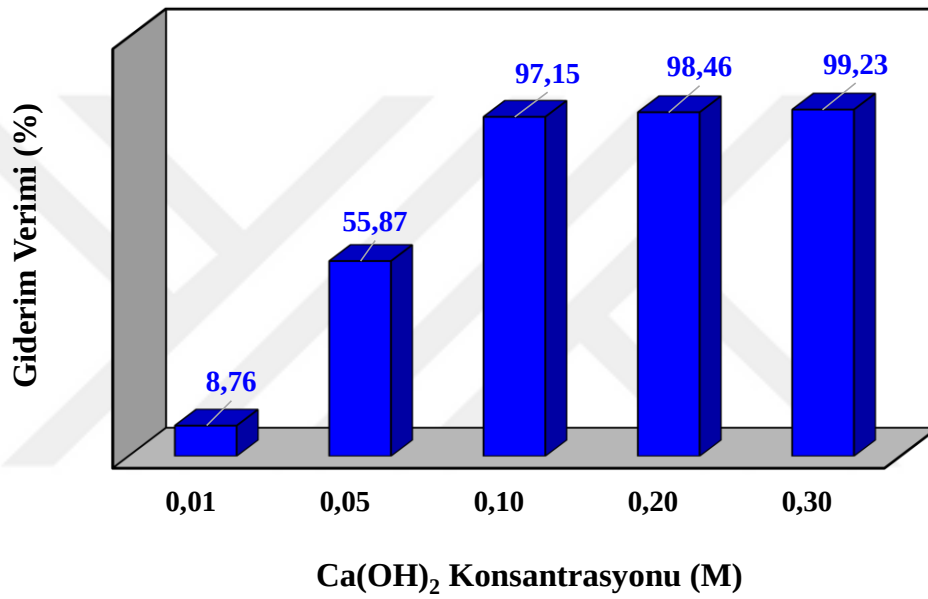
Şekil 14 fiziksel modifiyeli zeolitin (FMZ) yanı sıra CHMZ ve SMZ adsorbanlarının pH_{pzc} değerlerini göstermektedir. Bu değerler başlangıç pH'larına karşılık ΔpH doğrusal grafiklerinin x eksenini kesişiminden belirlenmiştir. **Şekil 14**'den SMZ, FMZ ve CHMZ için pH_{pzc} değerleri sırasıyla 7,42, 7,51 ve 10,50 olarak hesaplanmıştır. Diğer bir ifadeyle, $Ca(OH)_2$ güçlü bir kimyasal aktivasyonla numunenin sıfır yük noktasına önemli ölçüde etki ederken CTAB'ın bu özellik üzerine etkisi ise ihmal edilebilecek düzeydedir. pH_{pzc} 'den düşük pH değerlerinde adsorban yüzeyi pozitif, yüksek pH değerlerinde ise negatif bir yüzey yüküne sahiptir. Ortofosfat (PO_4^{3-}) iyonlarının anyonik karakteri göz önüne alındığında efektif bir giderimin yalnızca adsorban yüzeylerinin pozitif olduğu pH değerlerinde sağlanabileceği söylenebilir. Buna göre SMZ ve CHMZ için pH değerlerinin sırasıyla 7,42 ve 10,50'den düşük olması gerekmektedir.

Ca(OH)₂ modifiyeli zeolit (CHMZ) ile fosfat giderimi

Bu deney setinde, öncelikle optimum Ca(OH)₂ konsantrasyonu belirlenmiş, sonrasında ise zeolit dozajı, başlangıç fosfat konsantrasyonu ve pH değişkenlerinin fosfat giderim verimi üzerine etkileri detaylı bir şekilde incelenmiştir.

Optimum Ca(OH)₂ konsantrasyonunun belirlenmesi

Bu kapsamda, 5 g/L zeolit dozajı, 10 mg/L başlangıç fosfat konsantrasyonu, 24 saat temas süresi, 25°C sıcaklık ve 150 rpm çalkalama hızı sabit tutularak Ca(OH)₂ konsantrasyonunun fosfat giderimi üzerine etkisi 0,01-0,3 M aralığında incelenmiştir.

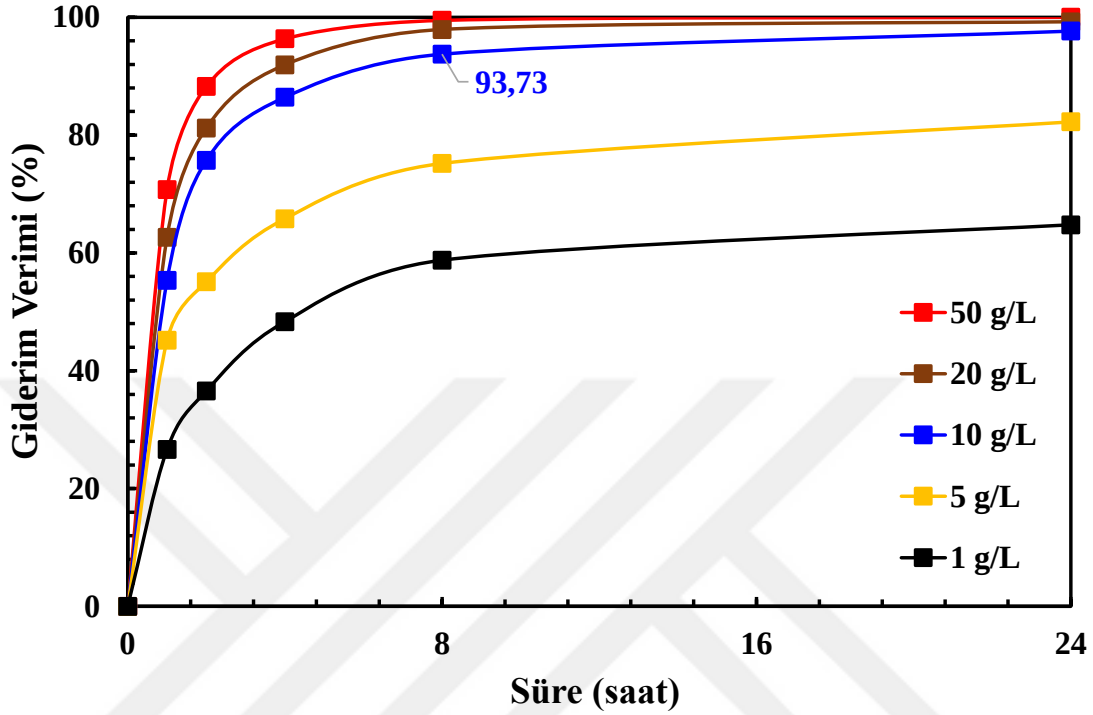


Şekil 15. Ca(OH)₂ konsantrasyonunun fosfat giderimi üzerine etkisi

Şekil 15’de görüldüğü gibi fosfat giderimi 0,01-0,1 M aralığında büyük ölçüde artarak %8,76’dan 97,15’e ulaşmış ve sonrasında ise yataya yakın bir seyir izlemiştir. 0,2 ve 0,3 M için elde edilen değerler sırasıyla %98,46 ve 99,23’tür. Çevresel ve ekonomik faktörler göz önünde bulundurularak CHMZ ile optimum adsorpsiyon koşullarının belirlenmesinde, zeolit modifikasyonunda kullanılacak Ca(OH)₂ konsantrasyonu 0,1 M olarak belirlenmiştir. Sonrasında detaylı adsorpsiyon incelemelerinde kullanılmak üzere metot bölümünde belirtilen prosedür takip edilerek ve aynı katı/çözelti oranları kullanılarak 100 g CHMZ hazırlanmıştır. Optimum adsorpsiyon parametrelerinin belirlenmesi için deneylerde 25°C sıcaklık ve 150 rpm çalkalama hızı sabit tutulmuştur.

CHMZ dozajı etkisi

Bu kapsamda, 30 mg/L başlangıç fosfat konsantrasyonu sabit tutularak CHMZ dozajının (1-50 g/L) fosfat giderimi üzerine etkisi kendiliğinden (doğal) pH değerlerinde (9-10) temas süresine (1-24 saat) bağlı olarak incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar **Şekil 16**'da gösterilmiştir.

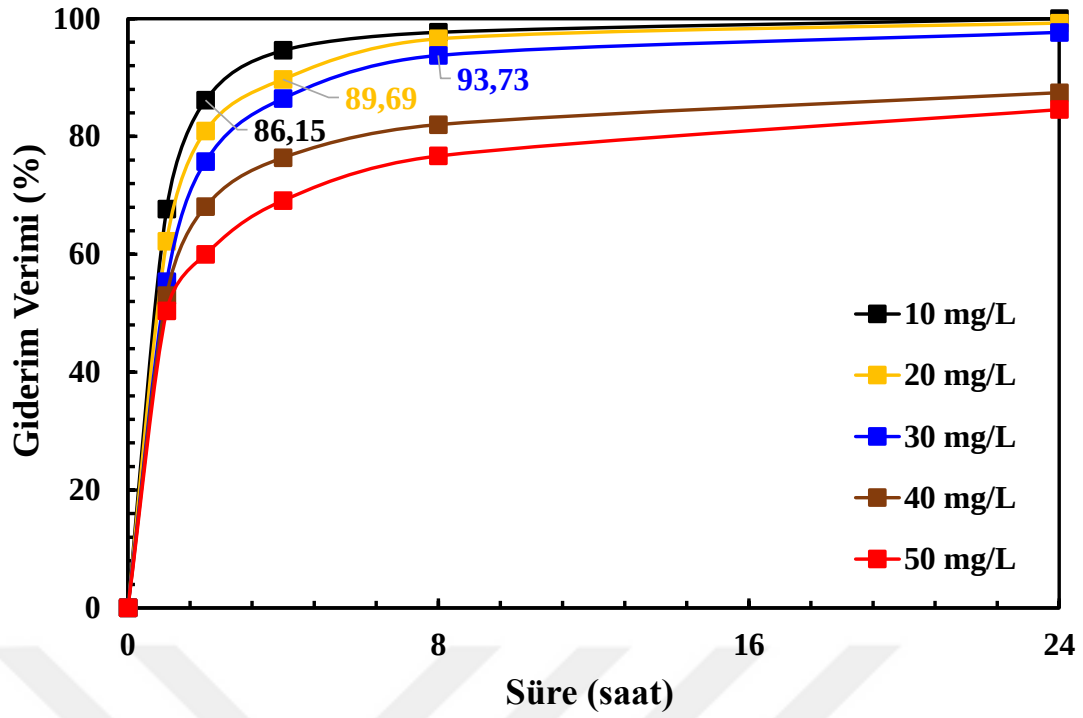


Şekil 16. CHMZ dozajının fosfat giderim verimi üzerine etkisi

Şekil 16'da görüldüğü gibi, belirli bir temas süresi için verim değerleri CHMZ dozajı ile artmıştır. Dozajdan neredeyse bağımsız olarak tümü için dengeye 8 saatlik süreç sonunda ulaşılmıştır. En yüksek giderim verimleri 50 ve 20 g/L gibi çok yüksek dozajlarda elde edilmiştir. Diğer yandan bu dozajlarda çözeltinin katı içeriğinin aşırı şekilde arttığı göz önünde bulundurularak optimum CHMZ dozajı 10 g/L olarak seçilmiştir.

Başlangıç fosfat konsantrasyonu etkisi

Bu kapsamda, 10 g/L CHMZ dozajı sabit tutularak başlangıç fosfat konsantrasyonunun (10-50 mg/L) fosfat giderimi üzerine etkisi yine doğal pH değerlerinde (9-10) temas süresine (1-24 saat) bağlı olarak incelenmiş ve elde edilen sonuçlar **Şekil 17**'de sergilenmiştir.

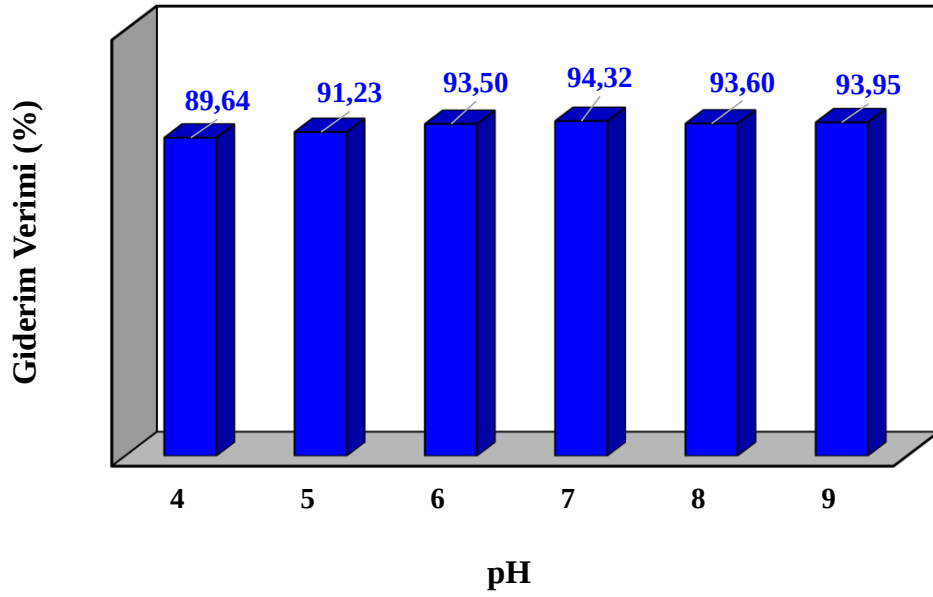


Şekil 17. Fosfat konsantrasyonunun CHMZ ile fosfat giderim verimi üzerine etkisi

Şekil 17’de görüldüğü üzere, belirli bir temas süresi için verim değerleri artan başlangıç fosfat konsantrasyonu ile azalmıştır. Eğer başlangıç fosfat konsantrasyonu 30 mg/L olursa belirtilen şartlarda 2 mg/L’lik deşarj standardının sağlanabilmesi için 8 saatlik bir temas süresi gerekiyken, 20 ve 10 mg/L için ise bu değer sırasıyla 4 ve 2 saat olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon dengesine 8 saatte ulaşıldığı göz önünde bulundurularak optimum konsantrasyon değeri 30 mg/L olarak belirlenmiştir.

pH etkisi

Optimum dozaj ve fosfat konsantrasyonu olarak belirlenen sırasıyla 10 g/L ve 30 mg/L değerleri sabit tutularak pH’ın (4-9) fosfat giderimi üzerine etkisi incelenmiştir. Deneysel iş yükünü azaltmak için deneyler yalnızca adsorpsiyon dengesinin sağlandığı 8 saatlik temas süresi için gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 18’de sergilenmiştir.



Şekil 18. CHMZ ile fosfat giderim verimi üzerine pH etkisi

Şekil 18’den özellikle $pH > 5$ için pH etkisinin diğer değişkenlere göre ihmal edilebilecek düzeyde olduğu rahatlıkla söylenebilir. Belirtilen şartlarda $pH \geq 6$ için yaklaşık %94’lük bir fosfat giderim verimi elde edilmiştir. pH 4 ve 5 gibi asidik koşullarda elde edilen göreceli düşük değerlerin ise CHMZ ile fosfat gideriminde adsorpsiyona ek olarak gerçekleşmesi kuvvetle muhtemel olan kimyasal çöktürme prosesinin negatif yönde etkilenmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Sonuç olarak, CHMZ için belirlenen optimum şartlar olan 10 g/L dozaj, 30 mg/L başlangıç fosfat konsantrasyonunda pH 6 ve üzerinde 8 saatlik temas süresi sonunda yaklaşık %94’lük bir fosfat giderimi elde edilmiştir.

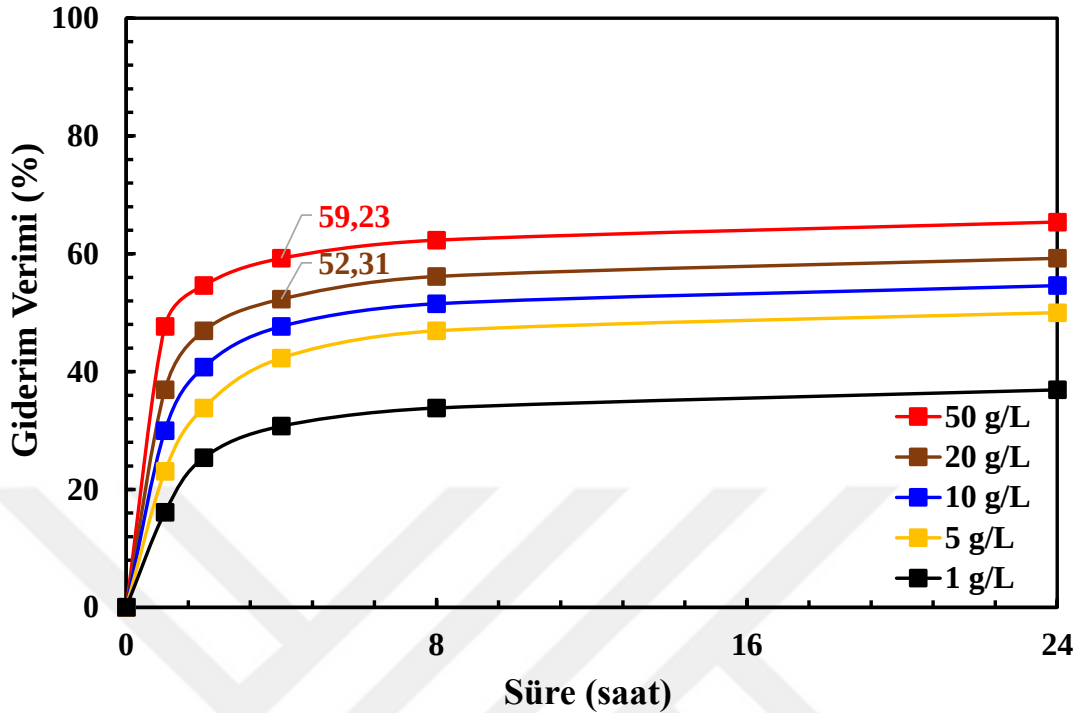
CTAB modifiyeli zeolit (SMZ) ile fosfat giderimi

Bu deney setinde, CHMZ için kullanılan deneysel tasarıma uygun olarak yine zeolit dozajı, başlangıç fosfat konsantrasyonu ve pH değişkenlerinin fosfat giderim verimi üzerine etkileri temas süresine bağlı olarak detaylı bir şekilde incelenmiştir. CHMZ için gerçekleştirilen deneylere uygun olarak yine 25°C sıcaklık ve 150 rpm çalkalama hızı değerleri sabit tutulmuştur.

SMZ dozajı etkisi

CHMZ deneylerinden farklı olarak bu kez başlangıç fosfat konsantrasyonu 10 mg/L değerine sabitlenmiştir. Bunun nedeni SMZ için ön denemelerde elde edilen nispeten düşük verimlerdir. SMZ dozajının (1-50 g/L) fosfat giderimi üzerine etkisi yine 1-24 saat aralığında

ve kendiliğinden (doğal) pH (5-6) değerlerinde incelenmiş ve elde edilen sonuçlar **Şekil 19**'da gösterilmiştir.

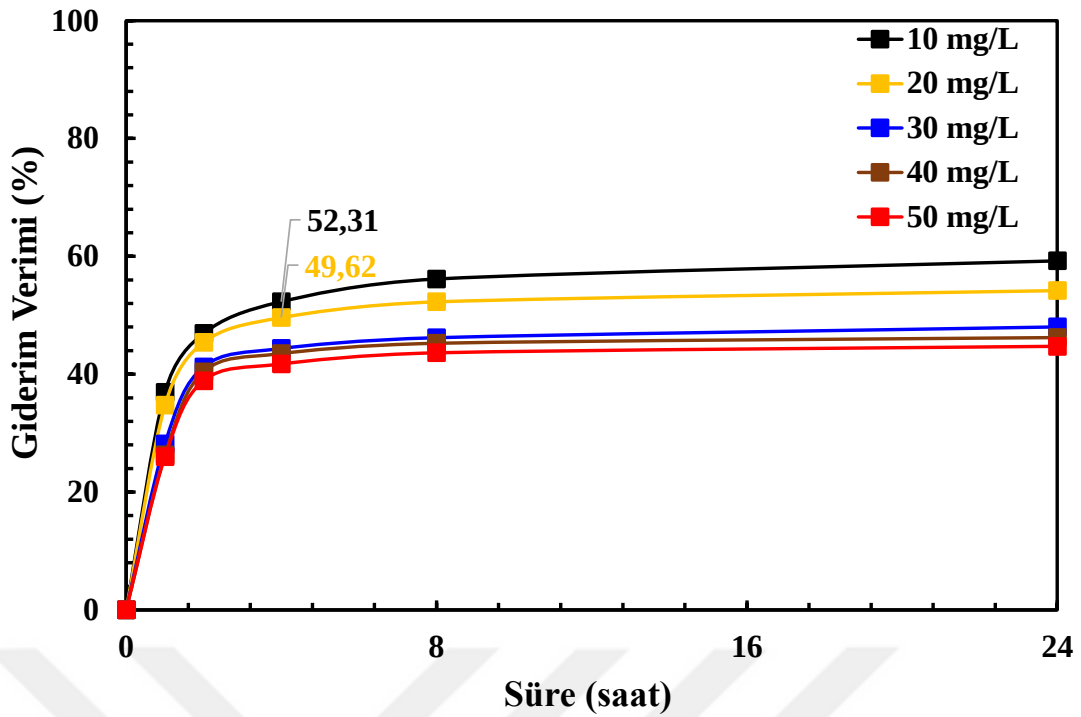


Şekil 19. SMZ dozajının fosfat giderim verimi üzerine etkisi

Şekil 19'da görüldüğü gibi, SMZ ile fosfat adsorpsiyonunda dengeye CHMZ'den farklı olarak 4 saat sonunda ulaşılmıştır. Ek olarak, özellikle 20 ve 50 g/L dozajlarda, 24 saat sonunda elde edilen toplam fosfat gideriminin %80'si ilk 2 saat içerisinde gerçekleşmiştir. Diğer bir deyişle, SMZ ile fosfat giderimi CHMZ'ye nazaran daha hızlı gerçekleşmektedir. Bununla birlikte, aynı dozaj değerlerinde SMZ ile CHMZ'ye göre çok daha düşük giderim verimleri elde edilmiştir. Bunun temel nedeninin SMZ ile gerçekleştirilen deneylerde tek giderim mekanizmasının adsorpsiyon olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Diğer yandan, CHMZ ile fosfat gideriminde ise adsorpsiyona ek olarak kimyasal çöktürmenin de önemli bir rol oynadığı rahatlıkla söylenebilir. SMZ ile adsorpsiyon dengesine ulaşılan 4 saat sonunda yalnızca 20 ve 50 g/L dozajlar için %50'den fazla fosfat giderimi sağlanmıştır. Tamamen pratik nedenlerden dolayı optimum SMZ dozajı 20 g/L olarak belirlenmiştir.

Başlangıç fosfat konsantrasyonu etkisi

20 g/L SMZ dozajı sabit tutularak fosfat konsantrasyonu etkisi yine 10-50 mg/L aralığında incelenmiş ve elde edilen sonuçlar **Şekil 20**'de gösterilmiştir.

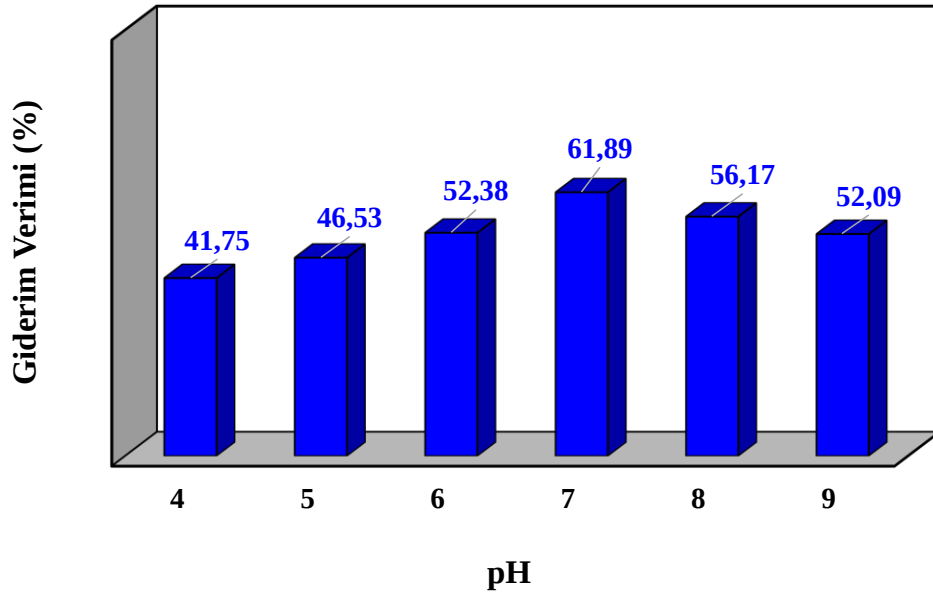


Şekil 20. Fosfat konsantrasyonunun SMZ ile fosfat giderim verimi üzerine etkisi

Şekil 20’de görüldüğü gibi, başlangıç fosfat konsantrasyonlarının giderim verimi üzerine etkisi oldukça dar bir aralıkta gerçekleşmiştir. Bununla birlikte, 20 mg/L’den yüksek konsantrasyonlarda giderim veriminin önemli ölçüde azaldığı söylenebilir. 4 saat sonunda 10 ve 20 mg/L başlangıç konsantrasyonları için sırasıyla %52,31 ve 49,62’lik giderim verimleri elde edilmiştir. Test edilen en düşük fosfat konsantrasyonu olan 10 mg/L için 24 saat temas süresi sonunda dahi yalnızca %60’a yakın bir giderim sağlanabilmiştir. Diğer bir deyişle, fosfat için belirlenmiş olan 2 mg/L’lik deşarj standardı, 10 mg/L başlangıç fosfatı için dahi karşılanamamaktadır. Tüm bu nedenlerle pH etkisi ile giderimi mümkün olabilecek en yüksek konsantrasyon olan 20 mg/L değeri optimum başlangıç fosfat konsantrasyonu olarak belirlenmiştir.

pH etkisi

20 g/L SMZ dozajı ve 20 mg/L başlangıç fosfat konsantrasyonu değerleri sabit tutularak pH’ın (4-9) fosfat giderimi üzerine etkisi incelenmiştir. CHMZ için uygulanan yöntemle benzer şekilde deneyler yalnızca adsorpsiyon dengesinin sağlandığı 4 saatlik temas süresi için gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 21’de gösterilmiştir.



Şekil 21. SMZ ile fosfat giderim verimi üzerine pH etkisi

SMZ ile fosfat gideriminde pH etkisinin CHMZ'ye nazaran çok daha fazla olduğu **Şekil 18** ve **Şekil 21**'den açıkça görülmektedir. Spesifik olarak, pH 4 için elde edilen %41,75'lik giderim verimi, pH artışı ile birlikte pH 7'de %61,89'a ulaşmış sonrasında ise azalarak pH 9 için %52,09'a düşmüştür.

KH_2PO_4 ile hazırlanan fosfat çözeltilerinde baskın kimyasal formlar pH'a bağlı olarak değişmektedir. pH 3-6,5 aralığında çözünebilir inorganik fosforun dominant formu H_2PO_4^- 'dir. Bu pH aralığında SMZ'nin yüzey yükü pozitif olmasına rağmen -1 değerlikli H_2PO_4^- ile olan elektrostatik çekim kuvveti, -2 ve -3 değerlikli olan sırasıyla HPO_4^{2-} ve PO_4^{3-} 'ye göre daha düşüktür. Dolayısıyla pH 4-6 arasında neredeyse doğrusal olarak artan verim, ortamda giderek azalan H_2PO_4^- konsantrasyonuna atfedilebilir. pH 7,5-12 aralığında dominant fosfor formu SMZ ile güçlü etkileşime sahip HPO_4^{2-} olmasına rağmen pH 7,42'nin üzerinde SMZ'nin yüzey yükünün negatife dönmesi, pH 8 ve 9 için fosfat giderim verimlerindeki düşüşü açıklamaktadır (Dionisiou et al., 2013).

Sonuç olarak, SMZ için belirlenen optimum şartlar olan 20 g/L dozaj, 20 mg/L başlangıç fosfat konsantrasyonu ve pH 7 değerlerinde 4 saatlik temas süresi sonunda %61,89'luk bir fosfat giderimi elde edilmiştir.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tezde, ön denemelerde araştırılmaya değer olduğu belirlenen kalsiyum hidroksit ve CTAB modifiyeli doğal zeolitlerle sulu çözeltilerden fosfat giderimi incelenmiştir. Bu kapsamda, deneysel çalışmalar kesikli laboratuvar testleri ile sentetik atıksu numuneleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneylerde 25°C sıcaklık ve 150 rpm çalkalama hızı sabit tutularak zeolit dozajı (1, 5, 10, 20 ve 50 g/L), başlangıç fosfat konsantrasyonu (10, 20, 30, 40 ve 50 mg/L) ve pH (4, 5, 6, 7, 8 ve 9) gibi değişkenlerin fosfat giderim verimi üzerine etkisi zamana (1-24 saat) bağlı olarak detaylı bir şekilde incelenmiştir. Optimum değerler, mümkün olabilecek en düşük zeolit dozajı, en yüksek fosfat konsantrasyonu ve nötr pH değerlerinde elde edilebilecek maksimum fosfat giderim verimi baz alınarak belirlenmiştir.

Deneysel sonuçlar, kalsiyum hidroksit modifiyeli zeolit (CHMZ) ile fosfat gideriminin yavaş bir şekilde gerçekleştiğini ve adsorpsiyon dengesinin 8 saatlik temas süresi sonunda kurulduğunu göstermiştir. CHMZ için optimum değerler 10 g/L dozaj, 30 mg/L başlangıç fosfat konsantrasyonu ve $\text{pH} \geq 6$ olarak belirlenmiş ve 8 saatlik denge süreci sonunda yaklaşık %94'lük bir fosfat giderimi elde edilmiştir. Optimum dozaj ve fosfat konsantrasyonunda, kendiliğinden pH değerinde (9,5) ve 24 saatlik temas süresi sonunda ise %97,65'lik giderim verimine ulaşılmıştır. Literatür çalışmalarından, CHMZ ile fosfat giderim mekanizmasının adsorpsiyon ve adsorban yüzeyinde gerçekleşen kalsiyum-fosfat çökmesine bağlı olduğu tahmin edilmektedir.

CTAB modifiyeli zeolit (SMZ) ile fosfat gideriminin ise CHMZ'ye göre daha hızlı gerçekleşerek dengeye 4 saatte ulaşıldığı ve 24 saatlik toplam giderimin ortalama %75'inin ilk 2 saatlik süreç sonunda gerçekleştiği görülmüştür. SMZ için optimum değerler 20 g/L dozaj, 20 mg/L başlangıç fosfat konsantrasyonu ve pH 7 olarak belirlenmiş ve 4 saatlik denge süreci sonunda yaklaşık %62'lik bir giderim verimi elde edilmiştir. Test edilen en yüksek dozaj (50 g/L), en düşük fosfat konsantrasyonu (10 mg/L) ve kendiliğinden pH (5,5) değerlerinde 24 saatlik temas süresi sonunda SMZ için elde edilen en yüksek değer olan %65,38'lik fosfat giderimine ulaşılmıştır. Yine literatür çalışmalarından, SMZ ile fosfat gideriminin CHMZ'den farklı olarak yalnızca adsorpsiyon ile gerçekleştiği ve ek bir mekanizmanın yer almadığı düşünülmektedir.

Genel deneysel sonuçlar, SMZ ve özellikle de CHMZ'nin ekonomik, kolaylıkla ulaşılabilir ve düşük çevresel etkilere sahip olması sayesinde fosfat gideriminde umut vadeci bir potansiyele sahip olabileceğini göstermiştir.

KAYNAKLAR

- Abdellaoui, Y., Abou Oualid, H., Hsini, A., El Ibrahim, B., Laabd, M., El Ouardi, M., Giacomán-Vallejos, G., & Gamero-Melo, P. (2021). Synthesis of zirconium-modified Merlinoite from fly ash for enhanced removal of phosphate in aqueous medium: Experimental studies supported by Monte Carlo/SA simulations. *Chemical Engineering Journal*, 404. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2020.126600>
- Abukhadra, M. R., & Mostafa, M. (2019). Effective decontamination of phosphate and ammonium utilizing novel muscovite/phillipsite composite; equilibrium investigation and realistic application. *Science of The Total Environment*, 667, 101–111. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2019.02.362>
- Abe, M., Seki, M., Miki, T., & Nishida, M. (2021). Surface Hydrophobization of Block-Shaped Wood with Rapid Benzoylation. *Forests*, 12(8). <https://doi.org/10.3390/F12081028>
- Açışlı, Ö., Acar, İ., & Khataee, A. (2022). Preparation of a surface modified fly ash-based geopolymer for removal of an anionic dye: Parameters and adsorption mechanism. *Chemosphere*, 295(November 2021). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133870>
- Ahamed, A. J., & Loganathan, K. (2021). Reduced graphene oxide as effective adsorbent for removal of heavy metals in groundwater of Amaravathi River basin, Tamil Nadu. *https://Doi.Org/10.1080/24749508.2021.1923273*, 7(1), 59–68. <https://doi.org/10.1080/24749508.2021.1923273>
- Ahemad, M., Zaidi, A., Khan, M. S., & Oves, M. (2009). Biological Importance of Phosphorus and Phosphate Solubilizing Microbes - An Overview. In M. S. Khan & A. Zaidi (Eds.), *Phosphate Solubilising Microbes for Crop Improvement* (pp. 1–14). Nova Science Publishers, Inc.
- Alatabe, M. J. A. (2021). Utilization of Conventional Treatments and Agricultural Wastes as Low-Cost Adsorbents for Removal of Lead Ions from Wastewater. *UKH Journal of Science and Engineering*, 5(1), 1–17. <https://doi.org/10.25079/UKHJSE.V5N1Y2021.PP1-17>
- Alaqrbeh, M. (2021). Adsorpsiyon olayları: tanımı, mekanizmaları ve adsorpsiyon türleri: kısa inceleme. *RHAZES: Yeşil ve Uygulamalı Kimya*, 13, 43-51.
- Aldhayan, D. M. (2018). Zeolite-Templated NiO Nanostructure for Methanol Oxidation Reaction. *Oriental Journal of Chemistry*, 34(5), 2597–2602. <https://doi.org/10.13005/OJC/340549>
- Alshameri, A., Yan, C., & Lei, X. (2014). Enhancement of phosphate removal from water by TiO₂/Yemeni natural zeolite: Preparation, characterization and thermodynamic. *Microporous and Mesoporous Materials*, 196, 145–157. <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2014.05.008>
- Anonim. (2017a). 400 mikronluk ürünün boyut dağılımı. https://www.rotamining.com/wp-content/uploads/2017/02/400_micron.jpg
- Anonim. (2017b). Klinoptilolit ürün bilgisi. https://www.rotamining.com/wp-content/uploads/2017/07/ROTA_URUNBILGISI.pdf
- Antosik, A. K., Musik, M., Miądlicki, P., Weisbrodt, M., & Wilpiszewska, K. (2023). Influence of Acid-Modified Clinoptilolite on the Self-Adhesive Properties of Silicone Pressure-Sensitive Adhesives. *Polymers*, 15(3), 707.
- Amodu, O. S., Ojumu, T. V., Ntwampe, S. K., & Ayanda, O. S. (2019). Utilisation of Fly Ash and Magnetite for the Synthesis of Biosurfactant-Modified Magnetic Zeolites by Direct

- Alkali Fusion. *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, 17(3), 439–452. <https://doi.org/10.15407/NNN.17.03.439>
- Asgari, M., Anisi, H., Mohammadi, H., & Sadighi, S. (2014). Designing a commercial scale pressure swing adsorber for hydrogen purification. *Pet. Coal*, 56(5), 552-561.
- Awasthi, M., & Kumar, S. (2020). Analysis of Phosphate Removal using Ca (OH) 2 Modified Zeolite Based Adsorbents. *IWRA (India) Journal (Half Yearly Technical Journal of Indian Geographical Committee of IWRA)*, 9(1), 37-43.
- Badmus, K. G. ; O. ; Khotseng, L., Zhang, X., Motitswe, M. G., Olasunkanmi Badmus, K., & Khotseng, L. (2022). Development of Adsorptive Materials for Selective Removal of Toxic Metals in Wastewater: A Review. *Catalysts* 2022, Vol. 12, Page 1057, 12(9), 1057. <https://doi.org/10.3390/CATAL12091057>
- Barroso, N., Andreo, J., Beobide, G., Castillo, O., Luque, A., Pérez-Yáñez, S., & Wuttke, S. (2023). Magnetic sustentation as an adsorption characterization technique for paramagnetic metal-organic frameworks. *Communications Chemistry*, 6(1). <https://doi.org/10.1038/S42004-022-00799-W>
- Beh, C. C. K., & Webley, P. A. (2003). The Dynamic Response and Characteristics of an Oxygen Vacuum Swing Adsorption Process to Step Perturbations. Part 2. Sensitivity Analysis and Controller Pairings. *Adsorption Science & Technology*, 21(4), 349–360. <https://doi.org/10.1260/026361703322405060>
- Benafqir, M., Hsini, A., Laabd, M., Laktif, T., Ait Addi, A., Albourine, A., & El Alem, N. (2020). Application of Density Functional Theory computation (DFT) and Process Capability Study for performance evaluation of Orthophosphate removal process using Polyaniline@Hematite-titaniferous sand composite (PANI@HTS) as a substrate. *Separation and Purification Technology*, 236, 116286. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2019.116286>
- Bezerra, B. G. P., Bieseki, L., da Silva, D. R., & Pergher, S. B. C. (2019). Development of a zeolite A/LDH composite for simultaneous cation and anion removal. *Materials*, 12(4), 661.
- Britannica. (2023). Phosphorus: Chemical Element. In *Encyclopedia Britannica*. <https://www.britannica.com/science/phosphorus-chemical-element>
- Budimirović, D., Veličković, Z. S., Bajić, Z., Milošević, D. L., Nikolić, J. B., Drmanić, S., & Marinković, A. D. (2017). Removal of heavy metals from water using multistage functionalized multiwall carbon nanotubes. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 82(10), 1175–1191. <https://doi.org/10.2298/JSC170422066B>
- Bukhari, S., & Rohani, S. (2017). Continuous flow synthesis of zeolite-A from coal fly ash utilizing microwave irradiation with recycled liquid stream. *Am J Environ Sci*, 13(3), 233-244.
- Bukit, N., & Frida, E. (2014). The Effect Zeolite Addition in Natural Rubber Polypropylene Composite on Mechanical, Structure, and Thermal Characteristics. *MAKARA Journal of Technology Series*, 17(3). <https://doi.org/10.7454/MST.V17I3.2926>
- Canbaz, Ş. (2015). Taşıt Enjektörü Üreten Bir Firmadan Kaynaklanan Atıksularda Azot ve Fosfor Giderim Veriminin Arttırılmasının Araştırılması. *Uludağ Üniversitesi*.
- Chan, K. C., Chao, C. Y., Sze-To, G. N., & Hui, K. S. (2012). Performance predictions for a new zeolite 13X/CaCl2 composite adsorbent for adsorption cooling systems. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 55(11-12), 3214-3224.
- Chmielarz, L. ve Dziembaj, R. (2021). Baca Gazlarındaki Azot Kirleticilerinin Dönüşümü için

- Katalizör Olarak Modifiye Katmanlı Silikalar - Bir İnceleme. *Katalizörler* , 11 (5), 644.
- Delavar, M. A., Bhunia, A., Dash, S. M., & Wang, J. (2023). Numerical modeling of aerobic bio-phosphorus removal by phosphorus accumulating organisms using coupled lattice Boltzmann method and cellular automata platform. *Journal of Water Process Engineering*, 53, 103711. <https://doi.org/10.1016/J.JWPE.2023.103711>
- Delgadillo-Velasco, L., Hernández-Montoya, V., Montes-Morán, M. A., Gómez, R. T., & Cervantes, F. J. (2020). Recovery of different types of hydroxyapatite by precipitation of phosphates of wastewater from anodizing industry. *Journal of Cleaner Production*, 242, 118564. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2019.118564>
- Delgadillo-Velasco, L., Hernández-Montoya, V., Rangel-Vázquez, N. A., Cervantes, F. J., Montes-Morán, M. A., & Moreno-Virgen, M. del R. (2018). Screening of commercial sorbents for the removal of phosphates from water and modeling by molecular simulation. *Journal of Molecular Liquids*, 262, 443–450. <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2018.04.100>
- Deng, L., & Shi, Z. (2015). Synthesis and characterization of a novel Mg–Al hydrotalcite-loaded kaolin clay and its adsorption properties for phosphate in aqueous solution. *Journal of Alloys and Compounds*, 637, 188–196. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2015.03.022>
- Derbe, T., Temesgen, S., & Bitew, M. (2021). A Short Review on Synthesis, Characterization, and Applications of Zeolites. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2021. <https://doi.org/10.1155/2021/6637898>
- Dionisiou, N. S., Matsi, T., & Misopolinos, N. D. (2013). Phosphorus adsorption-desorption on a surfactant-modified natural zeolite: A laboratory study. *Water, Air, and Soil Pollution*, 224(1), 1–10. <https://doi.org/10.1007/S11270-012-1362-7/FIGURES/5>
- Duan, Z., Li, G., Zhou, L., Gui, H., Tan, W., Jegatheesan, V., Li, S., Wang, H., & Yang, M. (2017). Preparation of zeolite-based zirconium functional materials (Ze-Zr) with the aid of response surface methodology. *Process Safety and Environmental Protection*, 112, 353–361. <https://doi.org/10.1016/J.PSEP.2017.09.007>
- Dursun, Ş., & Oktaç, H. (2005). Evsel Atık Sudan Çökeltmeyle Fosfat Giderim Metotlarının Karşılaştırılması. *Selçuk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fen Dergisi*, 1(26), 51–58.
- Ebelegi, AN, Ayawei, N., Inengite, AK ve Wankasi, D. (2020). Nesil-3 Poliamidoamin Dendrimer-Silika Kompoziti: Hazırlama ve Cd (II) Giderme Kapasitesi. *Kimya Dergisi* , 2020 , 1-11.
- Elmorsi, T. M., Mohamed, Z. H., Shopak, W., & Ismaiel, A. M. (2014). Kinetic and equilibrium isotherms studies of adsorption of Pb (II) from water onto natural adsorbent. *Journal of Environmental Protection*, 5(17), 1667.
- Fan, Y., Li, Y., Wu, D., Li, C., & Kong, H. (2017). Application of zeolite/hydrous zirconia composite as a novel sediment capping material to immobilize phosphorus. *Water Research*, 123, 1–11. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2017.06.031>
- Feng, C., Zhang, S., Wang, Y., Wang, G., Pan, X., Zhong, Q., Xu, X., Luo, L., Long, L., & Yao, P. (2020). Synchronous removal of ammonium and phosphate from swine wastewater by two agricultural waste based adsorbents: Performance and mechanisms. *Bioresource Technology*, 307, 123231. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2020.123231>
- Flatt, R., concrete, I. S.-U. the rheology of, & 2012, undefined. (n.d.). Superplasticizers and the rheology of concrete. Elsevier. Retrieved August 25, 2023, from <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780857090287500078>

- Freundlich, H., Over the adsorption in solution. *J. Phys. Chem*, 1906. 57: p. 385-470
- Geremew, B. (2017). A Review on Elimination of Heavy Metals from Wastewater Using Agricultural Wastes as Adsorbents. *Science Journal of Analytical Chemistry*, 5(5), 72. <https://doi.org/10.11648/J.SJAC.20170505.12>
- Ghasemi, N., Ghasemi, M., & Khosravi-Fard, Y. (2013). The Sorption of Ni(II) by Grape Shell Ash from Aqueous Solution: Kinetic and Thermodynamic Studies. *Indian Journal of Materials Science*, 2013, 1–6. <https://doi.org/10.1155/2013/248138>
- Goscianska, J., Ptazkowska-Koniarz, M., Frankowski, M., Franus, M., Panek, R., & Franus, W. (2018). Removal of phosphate from water by lanthanum-modified zeolites obtained from fly ash. *Journal of Colloid and Interface Science*, 513, 72–81. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2017.11.003>
- Gottardi, G., & Galli, E. (1985). *Natural Zeolites* Springer-Verlag. Berlin-Heidelberg, Germany, 256-305.
- Guaya, D., Hermassi, M., Valderrama, C., Farran, A., & Cortina, J. L. (2016). Recovery of ammonium and phosphate from treated urban wastewater by using potassium clinoptilolite impregnated hydrated metal oxides as N-P-K fertilizer. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(3), 3519–3526. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2016.07.031>
- Guaya, D., Jiménez, R., Sarango, J., Valderrama, C., & Cortina, J. L. (2021). Iron-doped natural clays: Low-cost inorganic adsorbents for phosphate recovering from simulated urban treated wastewater. *Journal of Water Process Engineering*, 43, 102274. <https://doi.org/10.1016/J.JWPE.2021.102274>
- Guida, S., Potter, C., Jefferson, B., & Soares, A. (2020). Preparation and evaluation of zeolites for ammonium removal from municipal wastewater through ion exchange process. *Scientific Reports*, 10(1). <https://doi.org/10.1038/S41598-020-69348-6>
- Gülen, J., Zorbay, F., Arslan Yıldız Teknik Üniversitesi, S., Fakültesi, K.-M., & Mühendisliği Bölümü, K. (2012). Zeolitler ve Kullanım Alanları. *Karaelmas Science and Engineering Journal*, 2(1), 63–68. <https://dergipark.org.tr/en/pub/karaelmasfen/issue/57131/806063>
- Habuda-Stanić, M., Ravančić, M. E., & Flanagan, A. (2014). A Review on Adsorption of Fluoride from Aqueous Solution. *Materials* 2014, Vol. 7, Pages 6317-6366, 7(9), 6317–6366. <https://doi.org/10.3390/MA7096317>
- Haghighi, E., & Zeinali, S. (2019). Nanoporous MIL-101(Cr) as a sensing layer coated on a quartz crystal microbalance (QCM) nanosensor to detect volatile organic compounds (VOCs). *RSC Advances*, 9(42), 24460–24470. <https://doi.org/10.1039/C9RA04152D>
- Hamoud, M. A., Abo-Zahra, S. F., Attia, M. A., Someda, H. H., & Mahmoud, M. R. (2023). Efficient adsorption of cesium cations and chromate anions by one-step process using surfactant-modified zeolite. *Environmental Science and Pollution Research*, 30(18), 53140-53156.
- Huang, H., Xiao, D., Pang, R., Han, C., & Ding, L. (2014). Simultaneous removal of nutrients from simulated swine wastewater by adsorption of modified zeolite combined with struvite crystallization. *Chemical Engineering Journal*, 256, 431–438. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2014.07.023>
- Isik, Z., Saleh, M., & Dizge, N. (2021). Adsorption studies of ammonia and phosphate ions onto calcium alginate beads. *Surfaces and Interfaces*, 26, 101330. <https://doi.org/10.1016/J.SURFIN.2021.101330>
- Kapagiannidis, A. G., Zafiriadis, I., & Aivasidis, A. (2011). *Biotechnological Methods for Nutrient Removal from Wastewater with Emphasis on the Denitrifying Phosphorus*

- Removal Process. In M. B. T.-C. B. (Second E. Moo-Young (Ed.), *Comprehensive Biotechnology* (pp. 341–351). Academic Press. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-08-088504-9.00494-3>
- Kılıç, Y. Platin Ve Paladyum Çözömlendirme Ve Pt-pd Alaşımlarından Saf Metal Üretimi (Doctoral dissertation, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- KOCAK, F. Z., KÜÇÜKDEVECİ, N., & DALDİKEN, E. (2022). Zeolitlerin Özellikleri ve Doku Mühendisliği Uygulamaları. *Nevşehir Bilim Ve Teknoloji Dergisi*, 11(2), 8–15. <https://doi.org/10.17100/NEVBILTEK.1178348>
- Kaymakci, A., Gulec, T., Hosseinihashemi, S. K., & Ayrilmis, N. (2017). Physical, mechanical and thermal properties of wood/zeolite/plastic hybrid composites. *Maderas. Ciencia Y Tecnología*, 19(ahead), 339–348. <https://doi.org/10.4067/S0718-221X2017005000029>
- Kokotailo, G. T. (1984). Zeolite crystallography. In *Zeolites: Science and Technology* (pp. 83–108). Dordrecht: Springer Netherlands.
- Lakshmipathy, R., Balaji, G. L., & Rico, I. L. R. (2021). Removal of Pb²⁺ Ions by ZSM-5/AC Composite in a Fixed-Bed Bench Scale System. *Adsorption Science & Technology*, 2021. <https://doi.org/10.1155/2021/2013259>
- Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical society*, 40(9), 1361–1403.
- Li, Z., Burt, T., & Bowman, R. S. (2000). Sorption of ionizable organic solutes by surfactant-modified zeolite. *Environmental Science & Technology*, 34(17), 3756–3760.
- Li, L., Wang, S., & Zhu, Z. (2006). Geopolymeric adsorbents from fly ash for dye removal from aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science*, 300(1), 52–59. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2006.03.062>
- Li, C., Yu, Y., Zhang, Q., Zhong, H., & Wang, S. (2020). Synthesis of Zeolite from Electrolytic Manganese Residue: Investigation on the Variation of the Propert of Zeolite during the Conversion Process. *Journal of Chemistry*, 2020, 1–9.
- Li, J., Pokkalla, D. K., Wang, Z. P., & Wang, Y. (2023). Deep learning-enhanced design for functionally graded auxetic lattices. *Engineering Structures*, 292, 116477
- Lin, J., He, S., Zhang, H., Zhan, Y., & Zhang, Z. (2019). Effect of zirconium-modified zeolite addition on phosphorus mobilization in sediments. *Science of The Total Environment*, 646, 144–157. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2018.07.281>
- Lin, J., Wang, Y., & Zhan, Y. (2020). Novel, recyclable active capping systems using fabric-wrapped zirconium-modified magnetite/bentonite composite for sedimentary phosphorus release control. *Science of The Total Environment*, 727, 138633. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2020.138633>
- Malakootian, M., & Heidari, M. R. (2018). Reactive orange 16 dye adsorption from aqueous solutions by psyllium seed powder as a low-cost biosorbent: kinetic and equilibrium studies. *Applied Water Science*, 8, 1–9.
- Mall, I. D., Srivastava, V. C., Agarwal, N. K., & Mishra, I. M. (2005). Removal of congo red from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon: Kinetic study and equilibrium isotherm analyses. *Chemosphere*, 61(4), 492–501. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2005.03.065>
- Markou, G., Inglezakis, V. J., Mitrogiannis, D., Efthimiopoulos, I., Psychoyou, M., Koutsovit, P., Muylaert, K., & Baziotis, I. (2016). Sorption mechanism(s) of orthophosphate onto Ca(OH)₂ pretreated bentonite. <https://doi.org/10.1039/c5ra27638a>

- Mehralipour, J., Jonidi Jafari, A., Gholami, M., Esrafil, A., & Kermani, M. (2023). Investigation of photocatalytic-proxone process performance in the degradation of toluene and ethyl benzene from polluted air. *Scientific Reports*, 13(1). <https://doi.org/10.1038/S41598-023-31183-W>
- MEIER, W. M. (1968). Zeolite Structures. *Molecular sieves*, 10-27.
- Mierczynski, P., Szkudlarek, L., Chalupka, K., Maniukiewicz, W., Wahono, S. K., Vasilev, K., & Szykowska-Jozwik, M. I. (2021). The Effect of the Activation Process and Metal Oxide Addition (CaO, MgO, SrO) on the Catalytic and Physicochemical Properties of Natural Zeolite in Transesterification Reaction. *Materials*, 14(9). <https://doi.org/10.3390/MA14092415>
- Mihajlović, M. T., Lazarević, S. S., Janković-Častvan, I. M., Jokić, B. M., Janačković, D. T., & Petrović, R. D. (2014). A comparative study of the removal of lead, cadmium and zinc ions from aqueous solutions by natural and Fe(III)-modified zeolite. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, 20(2), 283–293. <https://doi.org/10.2298/CICEQ121017010M>
- Mintcheva, N., Panayotova, M., Gicheva, G., Gemishev, O., & Tyuliev, G. (2021). Effect of exchangeable ions in natural and modified zeolites on Ag content, Ag nanoparticle formation and their antibacterial activity. *Materials*, 14(15), 4153. <https://doi.org/10.3390/MA14154153/S1>
- Mitrogiannis, D., Psychoyou, M., Baziotis, I., Inglezakis, V. J., Koukouzas, N., Tsoukalas, N., Palles, D., Kamitsos, E., Oikonomou, G., & Markou, G. (2017). Removal of phosphate from aqueous solutions by adsorption onto Ca(OH)₂ treated natural clinoptilolite. *Chemical Engineering Journal*, 320, 510–522. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.03.063>
- Mojica Sepúlveda, RD, Mendoza Herrera, LJ, Vetere, V., Soria, DB, Grumel, EE, Cabello, CI, ... ve Tebaldi, MC (2023). Ni/Klinoptilolit Katalizörlerinin Fizikokimyasal Özelliklerinin Asetofenonun Hidrojenasyonuna Etkisi. *ACS omega*, 8 (5), 4727-4735.
- Moreira, J. C., Santa, R. A. A. B., Nones, J., & Riella, H. G. (2018). Synthesis of zeolite 4A for obtaining zeolite 5A by ionic exchange for full utilization of waste from paper industry. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 35, 623-630.
- Mozaffari Majd, M., Kordzadeh-Kermani, V., Ghalandari, V., Askari, A., & Sillanpää, M. (2022). Adsorption isotherm models: A comprehensive and systematic review (2010–2020). *Science of The Total Environment*, 812, 151334. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2021.151334>
- Mumpton, F. A. (Ed.). (2018). *Mineralogy and geology of natural zeolites (Vol. 4)*. Walter de Gruyter GmbH & Co KG.
- Naimah, K., Harjono, H., Jumaeri, J., & Kadarwati, S. (2021). Performance of HDTMA-Br-Modified Indonesian Zeolite as a Drug Carrier Candidate for Diclofenac Sodium. *Jurnal Kimia Sains Dan Aplikasi*, 24(3), 91–100. <https://doi.org/10.14710/JKSA.24.3.91-100>
- Nezamzadeh-Ejhieh, A., & Badri, A. (2011). Application of surfactant modified zeolite membrane electrode towards potentiometric determination of perchlorate. *Journal of electroanalytical chemistry*, 660(1), 71-79.
- Nordin, N. A., Rahman, N. A., & Abdullah, A. H. (2020). Effective Removal of Pb(II) Ions by Electrospun PAN/Sago Lignin-Based Activated Carbon Nanofibers. *Molecules*, 25(13). <https://doi.org/10.3390/MOLECULES25133081>
- Obuzdina, M., & Rush, E. (2019). New sorption materials based on modification of natural zeolites in metal wastewater treatment processes. In *E3S Web of Conferences (Vol. 140, p. 08001)*. EDP Sciences

- Öz, B. (2012). Doğal zeolitlerin modifiye edilmesiyle elde edilen anyonik reçinelerin sulardaki bazı metal iyonlarının gideriminde kullanımı (Master's thesis, Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Parsons, S. A., & Smith, J. A. (2008). Phosphorus Removal and Recovery from Municipal Wastewaters. *Elements*, 4(2), 109–112. <https://doi.org/10.2113/GSELEMENTS.4.2.109>
- Paliulis, D. (2016). Removal of Formaldehyde from Synthetic Wastewater Using Natural and Modified Zeolites. *Polish Journal of Environmental Studies*, 25(1), 251–257. <https://doi.org/10.15244/PJOES/60727>
- Pourhakkak, P., Taghizadeh, A., Taghizadeh, M., Ghaedi, M., & Haghdoust, S. (2021). Fundamentals of adsorption technology. *Interface Science and Technology*, 33, 1–70. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818805-7.00001-1>
- Pratt, C., Kingston, K., Laycock, B., Levett, I., & Pratt, S. (2020). Geo-agriculture: reviewing opportunities through which the geosphere can help address emerging crop production challenges. *Agronomy*, 10(7), 971.
- Priya, E., Kumar, S., Verma, C., Sarkar, S., & Maji, P. K. (2022). A comprehensive review on technological advances of adsorption for removing nitrate and phosphate from waste water. *Journal of Water Process Engineering*, 49, 103159. <https://doi.org/10.1016/J.JWPE.2022.103159>
- Pullano, S. A., Falcone, F., Critello, D. C., Bianco, M. G., Menniti, M., & Fiorillo, A. S. (2020). An Affordable Fabrication of a Zeolite-Based Capacitor for Gas Sensing. *Sensors*, 20(7). <https://doi.org/10.3390/S20072143>
- Ren, X., Xiao, L., Qu, R., Liu, S., Ye, D., Song, H., Wu, W., Zheng, C., Wu, X., & Gao, X. (2018). Synthesis and characterization of a single phase zeolite A using coal fly ash. *RSC Advances*, 8(73), 42200–42209. <https://doi.org/10.1039/C8RA09215J>
- Rempel, S. (1996). Zeolite Molecular Traps and their use in Preventative Conservation.
- Sajjad, M., Huang, Q., Khan, S., Nawab, J., Khan, M. A., Ali, A., Ullah, R., Kubar, A. A., Guo, G., Yaseen, M., & Sajjad, M. (2023). Methods for the removal and recovery of nitrogen and phosphorus nutrients from animal waste: A critical review. *Acta Ecologica Sinica*. <https://doi.org/10.1016/J.CHNAES.2023.05.003>
- Saleh, T. A. (2022). Isotherm models of adsorption processes on adsorbents and nanoadsorbents. *Interface Science and Technology*, 34, 99–126. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-849876-7.00009-9>
- Salim, M. M., & Malek, N. A. N. N. (2016). Characterization and antibacterial activity of silver exchanged regenerated NaY zeolite from surfactant-modified NaY zeolite. *Materials Science and Engineering: C*, 59, 70-77.
- Sakai, M., Hori, H., & Matsukata, M. (2021). Self-defect-healing of silicalite-1 membrane in alkaline aqueous solution with surfactant. *Materials Advances*, 2(12), 3892-3897.
- Saramok, M., Szymaszek, A., Inger, M., Antoniuk-Jurak, K., Samojeden, B., & Motak, M. (2021). Modified Zeolite Catalyst for a NOx Selective Catalytic Reduction Process in Nitric Acid Plants. *Catalysts*, 11(4). <https://doi.org/10.3390/CATAL11040450>
- Schick, J., Caullet, P., Paillaud, J.-L., Patarin, J., Freitag, S., & Mangold-Callarec, C. (2012). Phosphate uptake from water on a Surfactant-Modified Zeolite and Ca-zeolites. *J Porous Mater*, 19, 405–414. <https://doi.org/10.1007/s10934-011-9488-3>
- Seader, J. D., & Henley, E. J. (1998). Separation process principles John Wiley & Sons. Inc., New Jersey.

- Senila, M., Cadar, O., Senila, L., Hoaghia, A., & Miu, I. (2019). Mercury Determination in Natural Zeolites by Thermal Decomposition Atomic Absorption Spectrometry: Method Validation in Compliance with Requirements for Use as Dietary Supplements. *Molecules* 2019, Vol. 24, Page 4023, 24(22), 4023. <https://doi.org/10.3390/MOLECULES24224023>
- Senila, M., Neag, E., Cadar, O., Hoaghia, M. A., Roman, M., Moldovan, A., ... & Kovacs, E. D. (2022). Characteristics of volcanic tuff from Macicasu (Romania) and its capacity to remove ammonia from contaminated air. *Molecules*, 27(11), 3503.
- Shi, J., Yang, Z., Dai, H., Lu, X., Peng, L., Tan, X., Shi, L., & Fahim, R. (2018). Preparation and application of modified zeolites as adsorbents in wastewater treatment. *Water Science and Technology*, 2017(3), 621–635. <https://doi.org/10.2166/WST.2018.249>
- Silva, M., Lecus, A., Lin, Y., & Corrao, J. (2019). Tailoring natural zeolites by acid treatments. *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, 7(2), 26-37.
- Son, N. Van, Cong, V. T., Diem, D. Q., & Nhat, T. T. (2019). The Study of Vietnamese Bonechar Synthesis and its Applications in Removal Organic Color. *Asian Journal of Applied Sciences*, 7(2). <https://doi.org/10.24203/AJAS.V7I2.5793>
- Sukhyy, K., Belyanovskaya, E., Kovalenko, V., Kotok, V., Sukhyy, M., Kolomiyets, O., ... & Prokopenko, O. (2018). The study of properties of composite adsorptive materials silica gel–crystalline hydrate” for heat storage devices. *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*, (1 (6)), 52-58.
- Thaligari, S. K., Srivastava, V. C., & Prasad, B. (2016). Adsorptive desulfurization by zinc-impregnated activated carbon: characterization, kinetics, isotherms, and thermodynamic modeling. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 18(4), 1021–1030. <https://doi.org/10.1007/S10098-015-1090-Y/FIGURES/5>
- Tatlier, M., & Atalay-Oral, Ç. (2016). Crystallization of Zeolite A Coatings from Natural Zeolite. *Materials Research*, 19(6), 1469–1477. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2016-0564>
- Tsvetanova, L., Barbov, B., Rusew, R., Delcheva, Z., & Shivachev, B. (2022). Equilibrium Isotherms and Kinetic Effects during the Adsorption of Pb(II) on Titanosilicates Compared with Natural Zeolite Clinoptilolite. *Water*, 14(14). <https://doi.org/10.3390/W14142152>
- Usman, M. O., Aturagaba, G., Ntale, M., & Nyakairu, G. W. (2022). A review of adsorption techniques for removal of phosphates from wastewater. *Water Science and Technology*, 86(12), 3113–3132. <https://doi.org/10.2166/WST.2022.382>
- Wikipedi. (2023). Fosfor. <https://tr.wikipedia.org/wiki/Fosfor>
- Visa, A., Maranescu, B., Lupa, L., Crisan, L., & Borota, A. (2020). New Efficient Adsorbent Materials for the Removal of Cd(II) from Aqueous Solutions. *Nanomaterials* 2020, Vol. 10, Page 899, 10(5), 899. <https://doi.org/10.3390/NANO10050899>
- Wang, C., Gui, H., Li, C., Chen, J., & Chen, C. (2021). Effect of magnetic iron-zirconium modified zeolite on the different phosphorus forms in river sediment under aerobic and anoxic conditions. *Water Science and Technology*, 84(4), 941–953. <https://doi.org/10.2166/WST.2021.271>
- Xie, Q., Lin, Y., Wu, D., & Kong, H. (2017). Performance of surfactant modified zeolite/hydrous zirconium oxide as a multi-functional adsorbent. *Fuel*, 203, 411–418. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2017.04.141>
- Yang, M., Lin, J., Zhan, Y., & Zhang, H. (2014). Adsorption of phosphate from water on lake sediments amended with zirconium-modified zeolites in batch mode. *Ecological Engineering*, 71, 223–233. <https://doi.org/10.1016/J.ECOLENG.2014.07.035>

- Yörükoğulları, E. (1997). Doğal zeolitlerde fiziksel Adsorpsiyon uygulamaları” Anadolu Üniversitesi Uygulamaları (Doctoral dissertation, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir).
- Zahed, M. A., Salehi, S., Tabari, Y., Farraji, H., Ataei-Kachooei, S., Ali, ., Zinatizadeh, A., Kamali, N., & Mahjouri, . Mohammad. (2022). Phosphorus removal and recovery: state of the science and challenges. *Environmental Science and Pollution Research*, 29, 58561–58589. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-21637-5>
- Zhan, Y., Zhang, H., Lin, J., Zhang, Z., & Gao, J. (2017). Role of zeolite’s exchangeable cations in phosphate adsorption onto zirconium-modified zeolite. *Journal of Molecular Liquids*, 243, 624–637. <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2017.08.091>



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı:	Yasemin ATALAY
Doğum tarihi:	
Doğum Yeri:	
Uyruğu:	
Adres:	
Tel:	
E-mail:	
Eğitim	
Lise:	Toros Lisesi
Lisans:	Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi
Yüksek lisans:	Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Bilim Dalı
Yabancı Dil Bilgisi	
İngilizce:	Orta
Üye Olunan Mesleki Kuruluşlar	Çevre Mühendisleri Odası