

**BENZİL POLİ(DİMETİLAMİNO)ETİL METAKRİLAT-B-  
POLİMETİL METAKRİLAT (BZPDMA-PMMA) İLE MODİFİYE EDİLMİŞ  
BOR MİNERALİ ZENGİNLEŞTİRME SÜRECİNDE AÇIĞA ÇIKAN  
ATIKLARIN SULU ÇÖZELTİLERDEN FOSFAT VE NİTRAT  
KİRLİLİKLERİNİN UZAKLAŞTIRILMASINDA  
KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

**Pelin SEVİNÇ**



T.C.  
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BENZİL POLİ(DİMETİL AMİNO) ETİLMETAKRİLAT-B-  
POLİMETİLMETAKRİLAT (BZPDMA-PMMA) İLE MODİFİYE EDİLMİŞ  
BOR MİNERALİ ZENGİNLEŞTİRME SÜRECİNDE AÇIĞA ÇIKAN  
ATIKLARIN SULU ÇÖZELTİLERDEN FOSFAT VE NİTRAT  
KİRLİLİKLERİNİN UZAKLAŞTIRILMASINDA KULLANILABİLİRLİĞİNİN  
ARAŞTIRILMASI**

Pelin SEVİNÇ  
0000-0003-4612-2946

Prof. Dr. Asım OLGUN  
(Danışman)

YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI

BURSA – 2021  
**Her Hakkı Saklıdır**  
**TEZ ONAYI**

Pelin SEVİNÇ tarafından hazırlanan  
“BENZİLPOLİ(DİMETİLAMİNO)ETİLMETAKRİLAT-B-  
POLİMETİLMETAKRİLAT (BZPDMA-PMMA) İLE MODİFİYE EDİLMİŞ BOR  
MİNERALİ ZENGİNLEŞTİRME SÜRECİNDE AÇIĞA ÇIKAN ATIKLARIN SULU  
ÇÖZELTİLERDEN FOSFAT VE NİTRAT KİRLİLİKLERİNİN  
UZAKLAŞTIRILMASINDA KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI ” adlı  
tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Bursa Uludağ Üniversitesi Fen  
Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul  
edilmiştir.

**Danışman** : Prof. Dr. Asım OLGUN

- |                 |  |      |
|-----------------|--|------|
| <b>Başkan</b> : | Prof. Dr. Asım OLGUN<br>0000-0003-4612-2946<br>Bursa Uludağ Üniversitesi,<br>Fen Edebiyat Fakültesi,<br>Kimya Anabilim Dalı  | İmza |
| <b>Üye</b> :    | Prof. Dr. Ali KARA<br>0000-0003-2457-6314<br>Bursa Uludağ Üniversitesi ,<br>Fen Edebiyat Fakültesi,<br>Kimya Anabilim Dalı   | İmza |
| <b>Üye</b> :    | Prof. Dr. Bülent ZEYBEK<br>0000-0001-9084-7077<br>Dumlupınar Üniversitesi,<br>Fen Edebiyat Fakültesi,<br>Kimya Anabilim Dalı | İmza |

**Yukarıdaki sonucu onaylarım**

**Prof. Dr. Hüseyin Aksel EREN**  
**Enstitü Müdürü**  
.../.../2021

**B.U.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında;**

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

**beyan ederim.**

**30/09/2021**

**Pelin SEVİNÇ**

## TEZ YAYINLANMA FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI BEYANI

Enstitü tarafından onaylanan lisansüstü tezin/raporun tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı (kâğıt) ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda verilen koşullarla kullanıma açma izni Bursa Uludağ Üniversitesi'ne aittir. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet hakları ile tezin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanım hakları tarafımıza ait olacaktır. Tezde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanılması zorunlu metinlerin yazılı izin alınarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederiz.

Yükseköğretim Kurulu tarafından yayınlanan “**Lisansüstü Tezlerin Elektronik Ortamda Toplanması, Düzenlenmesi ve Erişime Açılmasına İlişkin Yönerge**” kapsamında, yönerge tarafından belirtilen kısıtlamalar olmadığı takdirde tezin YÖK Ulusal Tez Merkezi / B.U.Ü. Kütüphanesi Açık Erişim Sistemi ve üye olunan diğer veri tabanlarının (Proquest veri tabanı gibi) erişimine açılması uygundur.

Prof. Dr. Asım Olgun  
30.09.2021

Pelin Sevinç  
30.09.2021

İmza

Bu bölüme kişinin kendi el yazısı ile okudum  
anladım yazmalı ve imzalanmalıdır.

İmza

Bu bölüme kişinin kendi el yazısı ile okudum  
anladım yazmalı ve imzalanmalıdır.

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BENZİL POLİ(DİMETİLAMİNO)ETİLMETAKRİLAT-B-  
POLİMETİLMETAKRİLAT (BZPDMA-PMMA) İLE MODİFİYE EDİLMİŞ BOR  
MİNERALİ ZENGİNLEŞTİRME SÜRECİNDE AÇIĞA ÇIKAN ATIKLARIN SULU  
ÇÖZELTİLERDEN FOSFAT VE NİTRAT KİRLİLİKLERİNİN  
UZAKLAŞTIRILMASINDA KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

**Pelin SEVİNÇ**

Bursa Uludağ Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

**Danışman:** Prof. Dr. Asım OLGUN

Bu çalışmada fosfat ve nitrat iyonlarının, bor atığı (BA) ve Benzilpoli(dimetilamino)etilmetakrilat-b-polimetilmetakrilat (BzPDMA-PMMA) ile modifiye edilmiş bor atığı (MBA) kullanılarak adsorpsiyon yöntemiyle sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında kullanılabilirliği araştırılmıştır. Fosfat ve nitrat iyonlarının BA ve MBA üzerine adsorpsiyonları pH, başlangıç iyon konsantrasyonu, temas süresi ve sıcaklığa bağlı olarak kesikli sistemde incelenmiştir. Adsorpsiyon kinetiği birinci derece, yalancı ikinci derece ve partikül içi difüzyon modeli kullanılarak araştırılmıştır. İzoterm çalışmalardan elde edilen sonuçların Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygunluğu araştırılmıştır. Deneysel sonuçlar BA ve MBA'nın sulu çözeltilerden fosfat ve nitrat iyonlarının sulu uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanılabilir olduğunu göstermektedir.

**Anahtar Kelimeler:** Fosfat, nitrat, adsorpsiyon, izoterm, kinetik  
2021, vii + 56 sayfa.

## **ABSTRACT**

MSc Thesis

INVESTIGATION OF THE USE OF WASTE ORIGINATED FROM BORON  
MINERAL ENRICHMENT PROCESS, MODIFIED WITH  
BENZYL POLY(DIMETHYLAMINO)ETHYLMETACRYLATE-B-  
POLYMETHYLMETACRYLATE (BZPDMA-PMMA) FOR THE REMOVAL OF  
PHOSPHATE AND NITRATE POLLUTION FROM AQUEOUS SOLUTIONS

**Pelin SEVİNÇ**

Bursa Uludağ University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Chemistry

**Supervisor:** Prof. Dr. Asım OLGUN

In this study, the usability of boron waste (BA) and boron waste (MBA) modified with Benzylpoly(dimethylamino)ethylmetacrylate-b-polymethylmetacrylate (BzPDMA-PMMA) in the removal of phosphate and nitrate ions from aqueous solutions was investigated. Adsorption of phosphate and nitrate ions on BA and MBA was investigated as a function of the initial solution concentration, contact time, adsorbent dosage and temperature in batch system. Adsorption kinetics were investigated by using the first-order, the pseudo-second-order and the intra-particle diffusion models. The compatibility of the results obtained from the isotherm studies with the Langmuir and Freundlich isotherm models was investigated. Experimental results obtained from isothermal studies were tested by using Langmuir and Freundlich isotherm models. Experimental results show that BA and MBA can be used as adsorbents for the removal of phosphate and nitrate ions from aqueous solutions.

**Key words: Phosphate, nitrate, adsorption, isotherm, kinetic**  
**2021, vii + 56 pages.**

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim boyunca fikirleriyle bana yol gösteren, her zaman desteğini üzerimden eksik etmeyen ve kendi problemlerini kendisi çözen bir birey olarak yetiştiren saygı değer danışman hocam Sayın Prof. Dr. Asım OLGUN'a en içten teşekkürlerimi sunarım. Yüksek lisans öğrenimim boyunca desteğini esirgemeyen laboratuvarındaki imkanlardan yararlanmamı sağlayan Sayın Prof. Dr. Ali KARA hocama çok teşekkür ederim. Tez çalışmalarım kapsamında Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Polimer Anabilim Dalı Laboratuvarının kapılarını açan, deney ve analizleri yapmamı sağlayan Sayın Prof. Dr. Vural Bütün ve tüm ekibine teşekkürlerimi sunarım.

Bugünlere gelene kadar, eğitim öğrenim hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini üzerimden esirgemeyen Canım Ailem'e sonsuz teşekkürlerimi iletiyorum.

Bu çalışma TÜBİTAK 2210/C Yurt İçi Öncelikli Alanlar Yüksek Lisans Burs Programı kapsamında desteklendiği için teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışması ayrıca Bursa Uludağ Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi OUAP(F)-2018/2 No.lu proje tarafından desteklenmiştir, teşekkür ederim.

Pelin SEVİNÇ  
30/09/2021



## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	vii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	4
2.1. Çevre Kirliliği ve Atık Sular.....	4
2.2. Adsorpsiyon.....	5
2.2.1. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler.....	6
2.2.2. Adsorpsiyon türleri.....	9
2.2.3. Adsorpsiyon izotermi.....	10
2.2.4. Adsorpsiyon kinetiği.....	14
2.2.5. Adsorpsiyon termodinamiği.....	16
2.3. Bor Endüstri Atığı.....	18
2.4. Fosfat Kirliliği.....	20
2.5. Nitrat Kirliliği.....	21
2.6. Literatürde Yapılan Çalışmalar.....	22
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	26
3.1. Adsorban.....	26
3.1.1. Adsorbanın modifiye edilmesi.....	27
3.1.2. BzPDMA-PMMA zeta potansiyel değerleri.....	29
3.2. Fosfat ve Nitrat Tayini.....	30
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	33
4.1. Adsorpsiyon kapasitesi üzerine pH etkisi.....	33
4.2. Adsorpsiyon kapasitesi üzerine başlangıç iyon konsantrasyonu ve adsorban miktarı etkisi.....	34
4.3. Kinetik çalışmalar.....	37
4.4. İzoterm Çalışmaları.....	42
4.4.1. Adsorpsiyonun kapasitesi üzerine sıcaklığın etkisi.....	45
4.4.2. Adsorpsiyon kapasitesi üzerine temas süresinin etkisi.....	46
5. SONUÇ.....	49
KAYNAKLAR.....	50
ÖZGEÇMİŞ.....	56

## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<b>Simgeler</b>	<b>Açıklama</b>
°C	Santigrat derece
$C_e$	Adsorpsiyondan sonra dengede kalan çözeltinin derişimi
$C_0$	Başlangıçtaki çözeltinin derişimi
dk	Dakika
K	Kelvin
$k_1$	Lagergren birinci dereceden hız sabiti
$k_2$	Lagergren ikinci dereceden hız sabiti
$K_F$	Freundlich izoterm sabiti
kJ/mol	Kilojoule/mol
$K_L$	Langmuir izoterm modelinin sabiti
L	Litre
mg/g	Miligram/gram
mg/L	Miligram/litre
pH	Hidrojen iyonu konsantrasyonunun eksi logaritması
$q_e$	Birim adsorbanın başına adsorbe edilen adsorbatın miktarı
$q_m$	Maksimum adsorpsiyon kapasitesi
$q_t$	Herhangi bir t anındaki adsorplanan maddenin miktarı
R	Evrensel gaz sabiti
T	Sıcaklık
t	Zaman
$\beta$	Dubinin – Radushkevich sabiti
$\Delta G$	Gibbs serbest enerjisindeki değişim
$\Delta H$	Entalpideki değişim
$\Delta S$	Entropideki değişim
$\varepsilon$	T(K) sıcaklığındaki Polanyi potansiyeli yani adsorpsiyon potansiyeli

<b>Kısaltmalar</b>	<b>Açıklama</b>
ADP	Adenozin difosfat
ATP	Adenozin tri fosfat
BA	Bor Atığı
D-R	Dubinin – Radushkevich
EPA	Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
HPLC	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
MBA	Modifiye Bor Atığı
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TG-DTA	Termogravimetri-Diferansiyel Termal Analiz
WHO	Dünya Sağlık Örgütü
XRD	X-Işımları Difraksiyonu
BzPDMA-PMMA	Benzilpoli(dimetilamino)etilmetakrilat-b-polimetilmetakrilat

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<b>Sayfa</b>
Şekil 3.1. BA'nın XRD analizi, U (üleksit), C (kalsit) .....	27
Şekil 3.2. BA SEM görüntüsü.....	28
Şekil 3.3. MBA'nın SEM görüntüsü.....	29
Şekil 3.4. BzPDMA-PMMA farklı pH'larda zeta potansiyel değerleri .....	30
Şekil 4.1. Fosfat adsorpsiyonuna pH'ın etkisi .....	33
Şekil 4.2. Nitrat adsorpsiyonuna pH'ın etkisi .....	34
Şekil 4.3. Fosfat adsorpsiyonuna başlangıç iyon konsantrasyonu etkisi .....	35
Şekil 4.4. Nitrat adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonu etkisi .....	36
Şekil 4.5. Nitrat adsorpsiyonuna adsorban miktarı etkisi .....	37
Şekil 4.6. Fosfat adsorpsiyonunda birinci dereceden kinetik model grafiği .....	38
Şekil 4.7. Fosfat adsorpsiyonunda yalancı ikinci dereceden kinetik model grafiği.....	38
Şekil 4.8. Fosfat adsorpsiyonunun partikül içi difüzyon grafiği.....	39
Şekil 4.9. Nitrat adsorpsiyonunda birinci dereceden kinetik model grafiği.....	39
Şekil 4.10. Nitrat adsorpsiyonunda yalancı ikinci dereceden kinetik model grafiği .....	40
Şekil 4.11. Nitrat adsorpsiyonunda partikül içi difüzyon grafiği.....	40
Şekil 4.12. Oda sıcaklığında fosfat adsorpsiyonunun Langmuir izoterm grafiği .....	44
Şekil 4.13. Oda sıcaklığında fosfat adsorpsiyonunun Freundlich izoterm grafiği.....	44
Şekil 4.14. Oda sıcaklığında nitrat adsorpsiyonunun Langmuir izoterm grafiği .....	45
Şekil 4.15. Oda sıcaklığında nitrat adsorpsiyonunun Freundlich izoterm grafiği.....	45
Şekil 4.16. Farklı sıcaklıklarda MBA ile fosfat adsorpsiyonu grafiği .....	46
Şekil 4.17. Fosfat adsorpsiyonuna oda sıcaklığında temas süresinin etkisi.....	47
Şekil 4.18. Nitrat adsorpsiyonuna oda sıcaklığında temas süresinin etkisi.....	48

## ÇİZELGELER DİZİNİ

	<b>Sayfa</b>
Çizelge 3.1. Bor atığının kimyasal bileşimi .....	26
Çizelge 4.1. Fosfat adsorpsiyonu için kinetik parametreler .....	41
Çizelge 4.2. Nitrat adsorpsiyonu için kinetik parametreler.....	42
Çizelge 4.3. Fosfat ve nitrat adsorpsiyonu için kinetik parametreler.....	43

## 1. GİRİŞ

Nüfusun hızla artması ve sanayinin gelişmesiyle çevreye bırakılan atık miktarı gün geçtikçe artmaktadır. Çevreye atılan katı, sıvı ve gaz halindeki kirleticilerin yüksek miktarda havada, suda ve toprakta birikmesi sonucu çevre kirliliği meydana gelmektedir. İnsan ve doğal yaşamın korunması amacıyla, oluşan bu kirliliğin bertaraf edilmesi önem arz etmektedir. Çevre kirliliğine sebep olan evsel, endüstriyel, tarımsal, maden ocaklarından, cevher hazırlama tesislerinden ve yağışlardan kaynaklı sular atık su olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu atık sularda bulunan kirleticilerin tamamını veya bir kısmının ortamdaki uzaklaştırılmasına yönelik pek çok çalışma yapılmaktadır.

Endüstriyel faaliyetlerde özellikle kauçuk sektöründe metal kaplamalarda kullanılan fosfat ve nitrat tuzlarının aşırı kullanımı sonucu sularda fosfat ve nitrat kirliliği ortaya çıkmaktadır. Ayrıca tarımsal gübrelerin kontrolsüz kullanımına bağlı olarak sularda fosfat ve nitrat kirliliği gün geçtikçe artmaktadır. Fosfat ve nitratın bir diğer kirlilik kaynağı ise sulu ortamlarda aşırı oksijen tüketimine bağlı olarak canlı yaşamını tehlikeye sokan ötrofikasyon olayıdır. Sulardaki oksijen seviyesinin belli bir sınır değerinin altına inmesiyle canlı yaşamı sona erer. Bir diğer fosfat ve nitrat kirlilik kaynağı ise evlerde kullanılan deterjanların su kaynaklarına karışmasıyla ortaya çıkmaktadır. İçme ve kullanma sularında bulunan aşırı miktardaki fosfat ve nitratın bebeklerin sindirim sistemine geçmesiyle mavi bebek hastalığı ortaya çıkmaktadır ve ölüme kadar gidebilmektedir.

Atık sularda bulunan kirleticilerin sulu ortamdaki uzaklaştırılmasına yönelik pek çok farklı metot kullanılmaktadır. Bunlardan bazıları; flokülasyon (Zafisah, Ang, Mohammad, Hilal, Johnson , 2020), filtrasyon (Wang, Guo, Fu, Huang, Liu, Lv, Wang, 2018), elektrokoagülasyon (Kumar, Nidheesh, Kumar, 2018), elektrokimyasal oksidasyon (Garcia-Segura, Ocon, Chong, 2018), anodik oksidasyon (El-Ashtoukhy, Amin, Abd El-Latif, Bassyouni, Hamad, 2017), adsorpsiyon (Atar, Olgun, Wang, Liu, 2011; Saravanan&Sasikumar, 2019), biyosorpsiyon (Esmaili&Beni 2020), UV-oksidasyon (Wang, Ang, Tade, 2008) ve iyon değişimi (Olgun ve Atar 2012) gibi yöntemlerdir.

Adsorpsiyon, atık sulardaki istenmeyen kirleticilerin uzaklaştırılmasında en ekonomik ve en çok kullanılan yöntem olduğu birçok çalışma ile ortaya konulmuştur (Olgun ve Atar 2012, Olgun, Atar, Wang, 2013). Adsorpsiyon yöntemiyle ağır metaller, tekstil boyar madde kirleticileri, fosfat ve nitrat iyonları, organik ve inorganik maddelerin giderimi etkin bir şekilde gerçekleştirilir. Adsorpsiyon yöntemi düşük işletme maliyeti, zararlı ürün vermeden işleme kabiliyeti ve kolay uygulanabilir olmasıyla tercih sebebi olmaktadır. Adsorpsiyon yönteminde adsorban olarak birçok endüstriyel atık, doğal ve sentetik maddeler kullanılmaktadır (Wang, Yu, Li, Shen, 2016). Adsorpsiyonda en çok tercih edilen adsorban toz veya granül aktif karbondur. Aktif karbon, adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olması, gözenek boyutu dağılımlarının uygun olması ve mekanik dayanımı nedeniyle atıksuların arıtımında en yaygın kullanılan adsorbanlardan biri olmuştur. Bununla birlikte, aktif karbonun yüksek fiyatı ve kullanımdan sonra atık suların ayrılma zorlukları nedeniyle yüksek yatırım ve işletme maliyetine ihtiyaç duyulmaktadır. Aktif karbona alternatif olarak kullanılacak adsorbanlara örnek olarak; şeker pancarı ezmesi (Altundoğan, Bahar, Müjde, Tümen, 2007), zeytin işleme ürünleri (Zabaniotou, Stavropoulos, Skoulou, 2008), uçucu kül (Rau, Wey, Lin, Tseng, Chiang, 2010), fenolik reçine (Du, Wang, Chen, Zhao, Wang, 2010), tahta talaşı, meyve artıkları, linyit, bentonit, biyogaz proses atığı, zirai atıklar, aktifleştirilmiş cüruf gibi adsorbanlar kullanılmıştır (Küçükgül 2004, Kobya 2004, Öztürk ve Kavak 2005, Rauf, Bukallah, Hamour, Nasir, 2008). Uzun yıllardan beri Olgun ve ark. bor minerali zenginleştirme proseslerinde açığa çıkan atıkların, sulu çözeltilerden; ağır metal, anyonik ve katyonik boyar madde kirliliklerinin uzaklaştırılmasında bir adsorban olarak kullanılabilmesini ortaya koyan çalışmalar yapmışlardır (Olgun ve ark. 2013).

Dünya'daki bor rezervinin %65-70'i Türkiye'de bulunmaktadır. Bu nedenle ülkemiz bor kaynakları bakımından en zengin ülke konumundadır. Ülkemizde bor madenleri dört bölgede çıkarılmaktadır. Eskişehir-Kırka, Kütahya-Emet, Balıkesir-Bigadiç ve Bursa-Kestelek bölgeleridir. En önemli bor mineralleri; tinkal, kolemanit ve üleksittir. Bu bor bileşiklerinin başlıca kullanım alanları ise; cam, seramik, deterjan, ilaç ve kimya sanayi, yanmayı önleyici madde yapımı, tarım, metalurji, enerji depolama, arabaların hava yastıkları, su arıtma, pigment ve kurutucu olarak, nükleer uygulamalar ve diğer kullanım alanlarıdır. Bor bileşikleri cevher zenginleştirme tesislerinde öğütme, kırma,

yıkama proseslerinden geçirilip mineral bakımından zengin olanlar ayrılır ve geriye kalan kısımlar atık olarak deşarj edilir. Bu oluşan atıklar kamulaştırılmış arazilerde depolanır. Bor atıkları (BA) çoğunlukla ince toz halindeki katılardır. Cevher zenginleştirme tesislerinden çıkan bu atıkların değerlendirilmesine yönelik pek çok çalışma yapılmıştır. Bor atıkları yüksek oranda kil ve diğer mineralleri içermektedir. Balıkesir-Bigadiç bölgesinde bulunan tesisin yüksek miktarda zeolit minerali içermesi bu atıkların adsorpsiyon proseslerinde bir adsorban olarak kullanılabilmesine yönelik pek çok çalışma yapılmasını sağlamıştır. Bu bölgenin bor yatakları üleksit, kolemanit ve zeolitten oluşmaktadır. Bu mineraller büyük yüzey alanına ve gözenek boyutuna sahip olmasından dolayı atık suların kirleticilerin uzaklaştırılmasında iyi bir adsorban olarak kullanılabilmesi önerilmiştir. (Olgun ve Atar 2009, Çolak ve ark. 2011).

Yapılan bu çalışmalarda bor mineralleri zenginleştirme sürecinde açığa çıkan atıklar hiçbir modifiye işlemine tabii tutulmadan kullanılmıştır. Bunun için bu çalışmada, bor atıklarını benzilpoli(dimetilamino)etilmetakrilat-b-polimetilmetakrilat (BzPDMA-PMMA) ile modifiye ederek adsorpsiyon yöntemiyle sulu çözeltilerden fosfat ve nitrat iyonlarının gideriminde kullanılabilirliği araştırılmıştır.

## **2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI**

### **2.1. Çevre Kirliliği ve Atık Sular**

Kentleşme ve sanayileşme insanların yaşam koşullarını oldukça iyi duruma getirirken çevreye de ciddi zararlar vermektedir. Böylece çevre kirliliği sorunlarıyla başetmek zorunda kalınmaktadır. Milyonlarca insan güvenli olmayan içme sularına, hava kirliliğine ve dışarıya atılan katı atıklara maruz kalmıştır (Li ve Zhou 2020). Çeşitli tarım ve endüstri kolları faaliyetleri sonucu farklı şekillerde çevre sorunları yaratan büyük miktarlarda atığa neden olmaktadır. Tarımsal atıklar ve endüstriyel atıklar etkili bir arıtma olmazsa ciddi çevresel soruna neden olmaktadır (Mo ve ark 2018). Madencilik alanında faaliyet gösteren işletme sahalarında su ve toprak kirliliği araştırmalara konu olmuştur. Bu çalışmalarla toprağın ve suyun kimyasal ve fiziksel analizleri yapıldıktan sonra toksik ve toksik olmayan elementlerin dağılımının, kirlilik düzeyinin çeşitli yollarla değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Bu çevresel etkilerin sonuçlarından, toksik olan maddelerin sızdırılma süreçlerini yönetmek için çeşitli kimyasal proseslerin uygulama adımlarını kullanarak iyileştirme çalışmaları tasarlanmaktadır (Zdravkovic ve ark. 2020).

ABD Çevre Koruma Ajansı çevre kirliliğinin önlenmesinde, azaltılma çalışmalarında, ortadan kaldırılmasında ve insanların sağlığının korunması amacıyla tehlikesi azaltılmış atık kirliliğini kaynağında önlemek için uygulamalar yapmaktadır. Ayrıca kirliliğin önlenmesiyle finansal kayıplar azalacak, sağlıklı bir yaşam belirecek, çevre korunmuş olacak ve endüstride verimli üretimler gerçekleşeceğinden ekonomik büyümeye katkı sağlayacaktır. Kirletici deşarj limitlerindeki yapılan düzenlemelerle kirleticilerin düzenli kontrolü, çevreye deşarjının azaltılması veya ortadan kaldırılmasıyla toprağın, suyun ve havanın kirletici düzeyleri kontrol altına alınmaya çalışılmaktadır. Yapılan çevresel düzenlemelerle, yasalarla ve politikalarla atık suların yüzey sularına karışması noktasında tasarım ve uygulamalar ülkeden ülkeye farklılık gösterse de ortak amaç kirliliğin azaltılması ve kontrolü hedeflenmektedir (Odiete 2020).





ve polimerik adsorbanlardır (Tien 2019). Aktif karbon en çok kullanılan madde olmasına rağmen, yüksek maliyetli olduğunu kabul gören pek çok araştırmacı ucuz ve ticari olarak temin edilebilen ikame malzemeler arayışına girmiştir (Öztürk ve Kavak 2005). Araştırmalar sonucunda bulunan bazıları ise şunlardır; mısır kabuğu ve jak meyvesi atıkları (Meenakshi ve ark. 2019), çay atıkları (Qiao ve ark. 2019), portakal kabuğu (Meenakshi ve Karthikeyan 2020), biyomalzemeler (Matheri ve ark. 2020), kil mineralleri (Mustapha ve ark. 2019).

### **2.2.1. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler**

Adsorplayıcı ve adsorplanan maddeler adsorpsiyon proseslerinde fiziksel ve kimyasal özellikleri büyük ölçüde etkiler. Kullanılan adsorbanların yapısına bağlı olarak, adsorplanan maddelerin büyüklüğü ve konumları belirlenir. Adsorbanın moleküler büyüklüğü arttıkça adsorplanan maddelerin sudaki çözünürlüklerinde azalma gözlenir. Buna bağlı olarak suya kıyasla katı yüzeye ilgisi artacağından katı yüzeyde adsorpsiyon eğilimi fazlalaşır. Fakat moleküler büyüklük olması gerekenden daha büyük olduğunda adsorpsiyon prosesini engelleyici yönde bir ivme oluşturur ve bu moleküller adsorbanın gözenekli yapısından geçemediğinde adsorpsiyon kapasitesinin düşmesine sebebiyet verir. Ek olarak moleküllerin büyük yapısı sulu çözeltilerde difüze olma hızları düşeceğinden dengeye ulaşmaları zorlaşır. Adsorpsiyon proseslerinde adsorbanın yüzey alanı tüm süreçlerin gerçekleşmesinde yapısal özelliklerine bağlı olarak farklı etkileşim çeşitleri gösterir. Adsorbanın yüzey alanı arttıkça adsorpsiyon olayının gerçekleşme oranı da o derecede artış gösterir. Bu yüzden en yüksek adsorpsiyon veriminin elde edilebilmesi için çoğunlukla daha küçük parçalara ayrılmış adsorbanlar tercih edilir. Adsorpsiyon verimini etkileyen diğer etkenler ise adsorplanan maddelerin iyonik yapısı, dallanmış ya da düz zincirli yapısıdır (Olgun ve ark. 2011, 2013; Atar 2012; Tien 2019). Adsorpsiyon, adsorbanın yapısına ve adsorplananın özelliklerine ek olarak çözeltinin pH'sına, sıcaklığına, konsantrasyona, karıştırma hızına ve temas süresine bağlıdır.

Adsorpsiyon işleminin endotermik veya ekzotermik olmasına bağlı olarak reaksiyonun sıcaklığının etkisi adsorpsiyon kapasitesini de etkiler. Eğer adsorpsiyon prosesi endotermik reaksiyon gösterirse adsorbent adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklıkla doğru

orantılı bir şekilde artışı ya da azalışı gözlenir. Bu, ortamda bulunan kirleticilerin hareketlerinin artışından veya adsorpsiyon için aktif alanların artmasından kaynaklanabilir. Ekzotermik adsorpsiyon prosesinde ise sıcaklığın artışına bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesinde bir azalış gözlenir. Çoğu durumda ekzotermik olaylarda sıcaklığın artması ile kullanılan adsorban madde ile adsorbat arasında bulunan kuvvetlerin zayıflamasıyla kirletici maddelerin adsorbanın yüzeyinden desorpsiyonu baskın olacaktır (Senthilkumaar ve ark. 2006; Ofomaja ve Ho 2007; Abas ve ark. 2013; Yagub ve ark. 2014; Ray ve ark. 2020).

Öztürk ve Kavak, uçucu kül kullanarak sulu çözeltilerden borun adsorpsiyonunu incelemişlerdir ve sıcaklık arttıkça kullanılan adsorbanın adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı gözlenmiştir (Öztürk ve Kavak 2005).

Gupta ve arkadaşları, nanokil bazlı bor atığını ve melasla modifiye edilmiş bor atığını kullanarak katyonik boyaların giderimini kesikli ve sürekli sistemlerde araştırmışlardır. Çalışmalar artan sıcaklık değerleriyle boya adsorpsiyonunda azalmayı göstermiştir. Hesaplanan entalpi, entropi değerlerindeki negatif sonuçlar da adsorpsiyonun ekzotermik doğasını açıklar niteliktedir (Gupta ve ark. 2016).

Adsorpsiyon işlemlerinde çözelti ortamının pH'ı reaksiyonların gerçekleşmesinde en önemli etkenlerden biri olmakla birlikte dengenin yönünü belirlemektedir. Kullanılan adsorbanın yüzeyindeki yükler, iyonlaşma dereceleri, adsorplanan maddeler pH değerlerinden önemli derecede etkilenmektedir. Çözelti pH'ının değişikliği ile adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi büyük ölçüde değişkenlik gösterir. Ortamın düşük pH değeri pozitif aktif merkezli adsorbanların arasında elektrostatik etkileşimleri artırır ve katyonik kirleticilerin adsorpsiyonunda artış gözlenir. Diğer yandan yüksek pH değerlerinde ortamda bulunan hidroksil (OH<sup>-</sup>) iyonlarının artmasıyla anyonik kirleticiler ile olan etkileşim artacağından adsorpsiyon verimi de artış gösterir. Nötr pH değerleri de katyonik kirleticilerin ya da pozitif yüklü metal iyonlarının giderilmesinde kullanılır. (Olgun ve Atar 2009, Gusain ve ark. 2019). Moleküler yapıları birbirinden farklı iki bileşen içeren ortamda birbirleriyle temas girdiklerinde, iki bileşen arasında elektriksel potansiyel farkı oluşturur. Ortaya çıkan bu fark zeta potansiyeli olarak adlandırılır. Zeta

potansiyeli ortamda bulunan bileşenlerin yüzey yüklerini ifade eder ve bu yükler pozitif, negatif veya sıfır değerlerini alır. Çözeltinin zeta potansiyelini büyük ölçüde etkileyen pH değeri ortamda bulunan iyonların konsantrasyonuna, çözücünün türüne, organik ya da inorganik iyonların varlığına göre değişik etkiler meydana getirir. Eğer bileşenlerden biri katı öteki sıvı ise, oluşan ara yüzeyde bir tarafın pozitif diğer tarafın negatif yüklenmesi çift tabakanın oluşmasına neden olur. Bu nedenle çözeltinin içindeki sıvı ve katı yüzey çift tabakanın elektriksel yüklenmesiyle özel bir yapı haline gelir. (Atar ve ark. 2009, Avşar Karakelle 2019).

Sakr ve arkadaşları, katyonik metilen mavisi boyasının sulu çözeltiden giderilmesi için iki farklı tür Fas kaktüsü adsorbanlarını karşılaştırmalı çalışmasını adsorpsiyon süreçlerinde kullanılabilirliğini araştırmıştır. Kullanılan iki adsorbanın deneysel çalışmaları çözeltinin pH 5,4'te optimum boya uzaklaştırma mekanizmasını elektrostatik etkileşimler sayesinde gerçekleştirdiğini göstermiştir (Sakr ve ark. 2019).

Özcan ve arkadaşları, anyonik boya olan reaktif mavi 19 tekstil boyarmaddesinin sulardan uzaklaştırılmasında, adsorban olarak katyonik yüzey aktif madde ile modifiye edilmiş bentonit kullanarak deneysel çalışmalarını gerçekleştirmiş olup, en etkili pH değerinin 1,5 olduğunu bulmuşlardır (Özcan ve ark. 2007).

Wang ve arkadaşları, biyokömür içerikli seryum ile zenginleştirilmiş ultra ince seryum(IV)oksit nanopartikülleri kullanarak fosfat adsorpsiyonunu inceleyerek, adsorpsiyon kapasitesinin artan pH değerleriyle azaldığını gözlemlemişlerdir (Wang ve ark. 2020).

Adsorbatın çözünürlüğü adsorpsiyon hızını etkileyen faktörlerden birisidir. Çözelti içerisindeki çözünürlük derecesi arttıkça adsorplanan miktarda artar fakat adsorbanın yüzeyi doygunluğa ulaştığında, konsantrasyonun artması adsorpsiyon hızının azalmasına neden olur. Adsorbanın madde miktarını sabit tutarak başlangıç konsantrasyonları değiştirilirse elde edilen sonuçla maksimum adsorpsiyon kapasitesi belirlenmiş olur (Atar 2012).

Adsorbanın ve adsorbatın arasındaki etkileşim optimum dengeye ulaşması için geçen zaman temas süresi olarak adlandırılır. Bu zaman diliminin artması ile adsorpsiyon hızı da artış gösterir fakat bir süre sonra denge konumuna ulaştınca adsorpsiyon kapasitesi doygunluğa ulaşarak daha fazla değişim göstermez. Adsorpsiyonun tamamlanmış olup olmadığından emin olmak adına temas süresinin ve desorpsiyon işlemlerinin dinamik bir dengede olduğunu optimize etmek gerekir (Atar 2012, Ray ve ark. 2020).

Abdelhay ve arkadaşları, kargı kamışı (Arundo donax) kullanarak fosfat iyonunun giderilmesini konsantrasyon, sıcaklık, temas süresi, pH gibi değişik çalışma şartlarında araştırmışlardır. Yapılan deneysel çalışmalar ışığında başlangıç konsantrasyon değeri artış gösterdikçe dengeye erişmek için daha fazla zaman gerektiği bulunmuştur. Fosfat iyonlarının ilk 15 dakikada adsorbe edildiği ve 45 dakikadan sonra stabilize duruma geçtiği, daha fazla alım gerçekleşmediği gözlenmiştir (Abdelhay ve ark. 2018).

Yadav ve arkadaşları, pirinç kabuğu ve meyve suyu atıklarını kullanarak fosfatın uzaklaştırılması işlemlerinde kullanılabilirliğini değerlendirmişlerdir. Çözelti ortamının pH, adsorban dozajı, başlangıç fosfat konsantrasyonunun, temas süresinin, sıcaklığın etkisini araştırmışlardır ve pH 6'da maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşıldığını, dengenin 3 saatlik temas süresinde oluştuğunu deneysel olarak bulmuşlardır (Yadav ve ark. 2015).

### **2.2.2. Adsorpsiyon türleri**

Adsorpsiyon, adsorban ile adsorbat arasındaki çekim kuvvetlerinin etkisiyle kimyasal, iyonik ya da fiziksel olarak gerçekleşebilir. Fiziksel adsorpsiyon, adsorbent ile adsorban arasındaki moleküller zayıf çekim kuvvetleriyle (Van der Waals) birarada bulunurlar. Bu yüzden aralarındaki bağlar zayıftır. Burada gerçekleşen adsorpsiyon tersinir olarak gerçekleşir yani adsorbentin adsorbandan ayrılması mümkün olabilmektedir. Adsorpsiyon kapasitesi sıcaklıkla ters orantılı bir şekilde işler. Fiziksel adsorpsiyon bir veya daha fazla tabakalı olabilir (Atar 2012, Sözügeçer 2013).

Kimyasal adsorpsiyon, buna aynı zamanda kemisorpsiyon da denilir; adsorbent ve adsorban molekülleri birbirlerine kovalent bağlarla bağlanmıştır. Bu sebepten ötürü aralarındaki çekim kuvvetleri çok büyüktür, tersinmezdir. Bu adsorpsiyon türünde ortaya çıkan kimyasal reaksiyon ısısı ile fiziksel adsorpsiyonun aktivasyon enerjisi kıyaslandığında daha büyük olduğu görülür. Adsorpsiyon prosesi tek tabakalıdır. Sıcaklık gittikçe yükseldiğinde fiziksel adsorpsiyonun kimyasal adsorpsiyona dönüştüğü de gözlenebilir (Atar 2012, Sözügeçer 2013).

İyonik adsorpsiyon, adsorbent moleküllerinin adsorban yüzeyinde elektrostatik çekim kuvvetleriyle tutunmasına dayanır. Elektriksel yükleri zıt olan yüzeylerin birbirlerini çekmesiyle adsorban, adsorbent tarafından adsorplanır. Çok fazla elektrikle yüklenmiş küçük çaptaki iyonların daha fazla adsorplandığı gözlenir. Bu tür işlemleri fiziksel ve kemisorpsiyonla açıklamak mümkün olmayabilir. Bir çok adsorpsiyon prosesinde her iki adsorpsiyon türünün birlikte gerçekleştiği veya birbirlerinden ayrılmalarının zorlaştığı görülür (Atar 2012, Sözügeçer 2013, Keyis 2020).

### **2.2.3. Adsorpsiyon izotermi**

Adsorpsiyon denge izotermi, adsorpsiyon işlemleri esnasında adsorban ve adsorbent moleküllerinin arasında gerçekleşen reaksiyon mekanizmalarının çözeltinin sabit sıcaklıkta ve ona has pH değerinde tahmin edilmesinde kullanılır. Adsorbanın yüzeyindeki adsorplanan miktar, çözültide kalan konsantrasyon değerine (birimi genellikle ppm cinsinden verilir) göre hesaplanmaktadır. Tüm adsorpsiyon izoterm modellerinin adsorpsiyon kapasitelerini ve mekanizmalarını tayin etmek için, kendine has formül ve denklemleri mevcuttur. Başlangıçtaki çözeltinin derişimi ( $C_0$ ), adsorpsiyondan sonra dengede kalan çözeltinin konsantrasyonu ( $C_e$ ), t zamanında kalan çözeltinin konsantrasyonu ( $C_t$ ) ile ilgili değerler, matematiksel modellerde verilen denklemlerde yerine konur. Bunlar içerisinde en uygun model, mekanizma ve adsorbanın yüzeyi hakkında bilgi edinilir. Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri kirleticilerin uzaklaştırılması, adsorpsiyon kapasitelerinin hesaplanabilmesi ve adsorpsiyon mekanizmalarının açıklanabilmesi için en çok kullanılan matematiksel denklemlerdir (Ray ve ark. 2020).

Langmuir izotermi, adsorbanın üzerinde tek tabaka halinde adsorbat oluşmasına dayanan ve düzenliliğin en fazla olduğu izoterm modelidir. Bu modelde adsorpsiyon süreci; adsorbentin, adsorbat molekülleri arasındaki etkileşimlerin sonlu sayıdaki aktif merkezleri tarafından sağlandığı varsayımına dayanır. Ve adsorbanın yüzeyinde adsorbat moleküllerinin homojen dağılmasını sabit entalpiyle aktivasyon enerjisi sayesinde açıklar. Aktif merkezlerin tümü adsorbat molekkülleri veya iyonları tarafından sarıldığında yüzeyde daha fazla adsorpsiyon olayı gerçekleşmez. Langmuir izoterminin matematiksel ifadesi şu şekilde gösterilmektedir; (Ray ve ark. 2020)

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

Langmuir izoterm ifadelerini doğru denklemleri halinde yazarsak;

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L \cdot q_m} \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (2.2)$$

$q_e$  (mg/g) : Birim adsorbanın başına (g) adsorbe edilen adsorbatın miktarını (mg) gösterir.

$q_m$  (mg/g) : Maksimum adsorpsiyon kapasitesini belirtir.

$K_L$  (L/mg) : Langmuir izoterm modelinin sabitini ifade eder.

$C_e$  (mg/L) : Adsorpsiyondan sonra dengede kalan çözeltinin derişimidir.

Bu denklemin kullanılmasıyla  $1/q_e$  ile  $1/C_e$  'nin grafiği çizildiği zaman ortaya çıkan doğrunun eğimi  $1/K_L \cdot q_m$  ifadesini, kesim noktası da  $1/q_m$  değerini verecektir. (Atar 2012, Ray ve ark. 2020).

Langmuir izoterminde tek tabakalı adsorpsiyon ve homojen adsorsiyon sistemi olduğundan dolayı her bir moleküle ait aktivasyon enerjileri de aynıdır, heterojen sistemler ise bununla açıklanamaz. Düşük adsorbat konsantrasyonlarında, denge durumunda adsorbe edilen fazlar ve adsorbat miktarı Henry ifadesi ile şu şekilde gösterilir;

$$q_e = K_L \cdot C_e \quad (2.3)$$

Zou ve arkadaşları, zirkonyum yüklü modifiye edilmiş kalsiyum-montmorillonitin fosfat adsorpsiyonunu incelemişlerdir ve elde edilen veriler Langmuir izotermine uygunluk göstermiştir (Zou ve ark. 2020).

Freundlich izoterminde adsorpsiyon, adsorbanın heterojen enerji dağılımı gösteren aktif merkezler ile adsorplanması sistemine dayanır. Bu modelde adsorbanın yüzeyinde çok tabakalı bir adsorbat oluşturulmasına doğru eğilim vardır. Matematiksel eşitlik ifadesi ise;

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

$K_F$  burada Freundlich izoterm sabitini gösterir, birimi (L/g)'dir.

Bu denklemin logaritması alınarak doğru denklemi elde edilirse aşağıdaki gibi olur;

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2.5)$$

Bu ifadede  $\log C_e$ 'nin  $\log q_e$ 'ye karşı grafiği çizildiği takdirde y eksenini kestiği nokta  $\log K_F$ , eğim de  $1/n$  değerini verir. Adsorpsiyon yoğunluğunu  $n$  değeri gösterir ve  $1/n$  değeri sıfır(0) ile bir(1) arasındadır; ne kadar sıfıra yakınsa bu değer yüzey o kadar heterojendir,  $1/n$  değeri ne kadar 1'e yakınsa adsorbanın yüksek derişimli çözelti ortamlarında daha iyi işlediğini gösterir (Atar 2012, Ray ve ark. 2020).

Dong ve arkadaşları, yüzey alanı yüksek olan mezogözenekli zirkonya liflerini ikili yüzey aktiflerle modifiye ederek fosfat adsorpsiyonunu araştırdıklarında; maksimum adsorpsiyon kapasitesi 222,79 mg/g olması oldukça yüksek performans gösterdiğini ve Freundlich modeline adsorpsiyon verilerinin uyduğu tespit edilmiştir (Dong ve ark. 2020).



Liu ve arkadaşları sulardan fosfatın adsorpsiyonu için manyetik zirkonyum içerikli metal organik çerçeveleri kullanarak; adsorbanın fosfata adsorpsiyon afinitesinin artan sıcaklıkla arttığını fakat artan pH ile azaldığını, fosfat adsorpsiyon izoterminin Freundlich modelini uyduğunu bulmuşlardır (Liu ve ark. 2019).

Dubinin – Radushkevich (D-R) adsorpsiyon izoterminde de heterojen yüzeylerin performansları incelenir ve mekanizmanın Gauss enerji dağılımını kullanarak araştırması yapılır. Bu izoterm modelinde adsorbanların mikro gözenekli olması istenir. Ayrıca sıcaklığın etkisinin yüksek olduğu izoterm modeli olmasından dolayı çeşitli sıcaklık parametrelerinde grafikler çizilerek sonuçlar elde edilir. Adsorban üzerindeki adsorbatın fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonu ortalama serbest enerjinin (E) hesabıyla mümkün olur. E değerinin 8 kJ/mol'den küçük olduğu durumda adsorpsiyonda fiziksel etkilerin bulunduğunu gösterir, fakat daha fazla olursa adsorpsiyonun kimyasal süreçleri izlediğini gösterir (Atar 2012, Ray ve ark 2020).

$$E = \frac{1}{2\beta^{1/2}} \quad (2.6)$$

Burada  $\beta$ ; D-R sabitidir.

D-R adsorpsiyon izoterminde adsorban ile adsorbat arasındaki denge ifadesi;

$$\varepsilon = RT \ln \left( 1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (2.7)$$

$\varepsilon$  : T(K) sıcaklığındaki Polanyi potansiyelini yani adsorpsiyon potansiyelini belirtir.

T : Sıcaklık (Birimi Kelvin)

$C_e$  : Adsorpsiyondan sonra dengede bulunan konsantrasyondur. (mg/L)

D-R izotermi heterojen yüzeylerde Gauss dağılımını izlerse;

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (2.8)$$

$q_m$  : İzoterm teorik olarak doygunluk kapasitesidir (mg/g).

$q_e$  : İzoterm dengedeki adsorplanan madde miktarıdır (mg/g).

Halajnia ve arkadaşları, magnezyum ve alüminyum katmanlı çift hidroksitleri ile nitrat, sülfat ve fosfatın adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Yaptıkları deneylerden elde edilen verilerin D-R izotermi ile uyumlu olduğunu, nitrat için E değerinin 8 kJ/mol'den daha az (7,344kJ/mol) olarak elde edilmesi fiziksel adsorpsiyonu göstermiştir. Diğer taraftan fosfat ve sülfat için E değerleri sırasıyla 15,811 ve 12,910 kJ/mol olması bu anyonların kimyasal adsorpsiyon gerçekleştirdiğini göstermiştir (Halajnia ve ark. 2013).

#### **2.2.4. Adsorpsiyon kinetiği**

Adsorpsiyonun kinetiği, reaksiyonların dengeye ulaşmaları için gereken zamanı, mekanizmaların hızını belirlemede kullanılan teorik temellere dayanmaktadır. Adsorban ve adsorbatın verdiği etkileşimlere bağlı olarak kimyasal reaksiyonların gerçekleşmelerini etkileyen faktörler hakkında bilgi edinmemizi sağlar. Adsorpsiyon kinetiğinin verdiği bilgileri kullanarak adsorpsiyon prosesinin hızını etkileyen basamaklar belirlenir ve adsorbatın alıkonma zamanı belirlenebilmektedir. Adsorpsiyon kinetik ifadesini tayin etmek için öncelikle sistemi gösteren hız eşitliği ifadesine ihtiyaç duyulur. Bunlara bakılacak olursa;

1. Kimyasal reaksiyonların moleküler düzeylerindeki detaylarının bilinmesi,
2. Gerçekleşen reaksiyonlar boyunca atomların aralarındaki açılarının ve uzaklıklarının bilinmesi,
3. Her mekanizma adımının moleküler düzeyde bilinmesi gerekmektedir.

Adsorpsiyon kinetiğinin tamamen açıklığa kavuşturulması için adsorban ile adsorbat arasında gerçekleşen dört ard işlem mevcuttur:

1. Sıvı veya gaz fazında bulunan adsorbat, adsorban maddenin sınır yüzeyinde film halinde difüze olur. Bu aşamada karıştırma işlemleri var ise ihmal edilme durumları ortaya çıkabilir.
2. Film tabakasına yaklaşan adsorbat buradan geçerek adsorban maddenin gözeneklerine doğru yönelir.

3. Adsorbat buradan partikül içi difüzyona uğrayarak adsorbanın gözeneklerinin arasında bulunan boşluklarda hareketlerini gerçekleştirir ve adsorpsiyon işleminin gerçekleşeceği yüzeye doğru gider.
4. Son işlemden adsorbat, adsorban maddenin gözenek yüzeylerine tutunmasını gerçekleştirir (Kıvanç 2011, Atar 2012, Sözügeçer 2013, Karakelle Avşar 2019).

Adsorpsiyon prosesinde adsorban maddenin hareketsiz faz kısmında bulunması durumunda ilk basamak hızı belirleyen ve en yavaş basamak olarak adlandırılır. Eğer bu faz hareketli ise adsorbanın yüzeyindeki tabakanın kalınlığının azalmasından dolayı adsorpsiyonun hızı artış gösterir. Adsorpsiyon proseslerinde karıştırma işlemleri olduğunda birinci basamakta çok hızlı gerçekleşir. İkinci adımda adsorpsiyon prosesinin başlangıç zamanlarında gerçekleşmesi beklenirken üçüncü adım daha uzun zaman diliminde gerçekleşir. Bu sebeple adsorpsiyonun hızını belirleyen basamak üçüncü olanıdır. Adsorpsiyonun hızının belirlenmesine yardımcı olan matematiksel ifadeler şu şekilde gösterilir;

Birinci dereceden hız eşitliği;

$$\frac{1}{q_t} = \frac{k_1}{q_1} \frac{1}{t} + \frac{1}{q_1} \quad (2.9)$$

Yalancı (Pseudo) birinci dereceden hız eşitliği (Lagergren hız ifadesi) ;

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 \cdot t}{2,303} \quad (2.10)$$

Yalancı (Pseudo) ikinci dereceden hız ifadesi ;

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2.11)$$

$q_e$  : Denge durumu ndaki adsorplanan miktar (mg/g)

$q_t$  : Herhangi bir t anındaki adsorplanan maddenin miktarı (mg/g)

$k_1$  : Lagergren birinci dereceden hız sabitidir ( $dk^{-1}$ )

$k_2$  : Lagergren birinci dereceden hız sabitidir (g/mg.dk)

t : zaman (dk)

Deney sonuçlarıyla elde edilen veriler ile grafikler çizilir, adsorpsiyon prosesine uygun hız seçilir (Lagergren 1898, Ho ve McKay 1998, Atar 2012, Sözügeçer 2013, Karakelle Avşar 2019).

Kumar ve arkadaşları, gözenekli metal oksitlerin gözenek boyut dağılımlarının etkisini fosfat adsorpsiyonundaki rolünü araştırmak için çalışmışlardır. Adsorpsiyon kinetik verileri yalancı ikinci dereceden modele uygun olduğunu göstermiştir (Kumar ve ark. 2019).

Xie ve arkadaşları, hümik asit ve fulvik asit içerikli çözünmüş organik maddelerin çökeltilerini kullanarak fosfat adsorpsiyon ve desorpsiyon etkilerini araştırmışlardır. Fulvik asidin varlığı ya da yokluğu durumunu incelediklerinde; fosfat adsorpsiyonunun Langmuir izoterm modeline ve yalancı ikinci derece kinetik modele iyi bir şekilde uyduğunu öngörmüşlerdir (Xie ve ark. 2019).

### **2.2.5. Adsorpsiyon termodinamiği**

Adsorpsiyon prosesinin potansiyelini kontrol edebilmek için etkili olan iki etken vardır; bunlardan biri adsorpsiyon miktarı diğeri ise adsorpsiyon hızıdır. Bunlara ilave olarak adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden mi yoksa dışardan bir etki sayesinde mi gerçekleştiğini tespit etmek için termodinamik çalışmaların yapılması gerekmektedir. Gibbs serbest enerjisindeki değişim ( $\Delta G$ ), entropideki değişim ( $\Delta S$ ) ve entalpideki değişim ( $\Delta H$ ) sıcaklıktaki değişimlere bağlı olarak adsorpsiyonun fizibilitesi hakkında bilgi edinmemizi sağlar. Bir çözeltilerde bulunan çözünen maddelerin kinetik enerjileri sıcaklıkla direkt olarak ilgilidir. Sıcaklığın artmasıyla adsorbatın difüzyon hızının da eş zamanlı olarak artış göstermesi beklenir. Bu sebeple adsorpsiyonun denge konumunu sıcaklık büyük ölçüde değiştirme yetkisine sahiptir ve termodinamik parametreler de bundan etkilenir.  $\Delta G$  ifadesi her sıcaklık için aşağıda bulunan denklem ile belirlenebilir;

$$\Delta G = - RT \ln K \quad (2.12)$$

Buradaki K ; bir sıcaklıkta bulunan adsorpsiyon sabitini gösterir. T(K) sıcaklığı Kelvin cinsinden, R ise evrensel gaz sabitidir. Belli bir sıcaklıkta  $q_e/C_e$  'den K sabiti hesaplanabilir. İlave olarak  $\Delta G$ 'nin değerini her bir sıcaklık için ;

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T.\Delta S^0 \quad (2.13)$$

İfadesiyle hesaplamak mümkündür.  $\Delta G$ 'nin negatif değer ve  $\Delta S$ 'nin pozitif değeri adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden olduğunu destekler. Kendiliğinden oluşan bir süreçte  $\Delta G$  ve T sıcaklığı arasında grafik çizilirse doğrusal olduğu gözlenir,  $\Delta S$  entropi ve  $\Delta H$  entalpi değişimleri eğimden, kesişim noktasından yararlanılarak hesaplanabilir.  $\Delta H$  entalpinin pozitif değerler alması adsorpsiyon prosesinin endotermik doğaya uyduğunu belirtir. Gibbs serbest enerjisinde bulunan değişiklikler Van't Hoof denkleminde yararlanılarak da hesaplanır;

$$\ln K = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (2.14)$$

Bu ifadeden hareketle  $\ln K$  ve  $1/T$  arasında çizilen doğrusal grafiğin eğiminden entalpi değişimi, kesişim noktasından da entropi değişimi tayin edilebilir (Ray ve ark. 2020).

Fan ve Zhang, mısır saplarından ve bunlardan modifiye edilmiş selülozu kullanarak sulardan fosfat ve nitrat adsorpsiyonunda izoterm, kinetik, termodinamik etkilerini araştırmışlardır. Farklı sıcaklıklarda modifiye edilmiş mısır saplarından elde edilen selülozla incelenen parametrelerde  $\Delta G^0$ 'nin negatif çıkan sonucu adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini göstermiştir.  $\Delta G^0$  değerlerinin sıcaklık arttıkça arttığı gözlenmiştir bu sonuçla adsorpsiyonun düşük sıcaklık değerlerinde verimli olarak gerçekleştiğini açıklamıştır.  $\Delta H^0$  değerinin eksilerde çıkması da olayların ekzotermik doğasını açıklamaya yardımcı olmuştur.  $\Delta S^0$ 'nin negatif sonuçları ise adsorbanın fosfat ve nitrat afinitelerini yansıtmış olup, adsorban ile adsorbat arasındaki arayüz düzensizliğini azaltmış olduğunu göstermiştir (Fan ve Zhang 2018).

Johir ve arkadaşları, zirkonyum (IV) hidroksit kullanarak atık sulardan fosfat adsorpsiyonu inceleyerek, farklı sıcaklık değerlerinde kesikli sistemde termodinamik parametrelerin sonucunda;  $\Delta G^0$ 'nin negatif olması sürecin kendiliğinden olduğunu,  $\Delta H^0$ 'ın pozitif çıkması endotermik reaksiyonların gerçekleştiğini,  $\Delta S^0$  değerinin negatif çıkması da adsorpsiyon esnasında daha az düzensizliği işaret etmektedir (Johir ve ark. 2016).

### 2.3. Bor Endüstri Atığı

Bor mineralleri dünyadaki en fazla bor yatakları bulduran Türkiye için büyük zenginlik kaynağıdır. Dünyanın toplam bor yataklarının %72 gibi büyük bir kısmı Türkiye'de bulunmaktadır (Çiçek ve ark. 2018). Bor ve bor cevherleri endüstriyel açıdan çeşitli sektörlerde kullanım alanı bulmuştur. Türkiye'de ticari olarak kolemanit, üleksit ve tinkal mineralleri kullanılmaktadır. Bu cevherlerin yüksek üretim hacmi dolayısıyla bir yılda rafinaj, ekstraksiyon ve zenginleştirme süreçlerinden 400.000 ton çeşitli oranlarda bor içeren atıklar oluşmaktadır. Ülkemizde bor yatakları dört yerleşkede toplanmıştır; Bursa Kestelek, Kütahya Emet, Balıkesir Bigadiç ve Eskişehir Kırka bölgelerindedir. Bu sahalarda bor mineralleri zenginleştirme prosesleri yıkama, öğütme, ayırıştırma gibi işlemleri kapsar ardından açığa çıkan atıklar çevredeki alanlara ve barajlara deşarj edilir. Bu alanların oluşturulması için tarla ve araziler kamulaştırılır, göletler yapılır, bunlar için işletmeciler büyük masraf harcamaktadır. Yapılan çalışmalar esnasında açığa çıkan atıkların gün geçtikçe artışı, depolama kapasitelerindeki yaşanan zorluklar, doğanın tahrip edilmesi, oluşan atıkların stabilizasyonu ve güvenliği, havanın, suyun ve toprağın kirlenmesi çevre sorunlarına yol açmaktadır. Eğer atıkları usulüne uygun olarak değerlendirmeler yapılırsa şu gibi avantajlı durumlar oluşur;

- ✓ Bor atıklarının depolanmadan kaynaklı sorunları ve depolama maliyetleri azaltılmış olacaktır.
- ✓ Çevre sorunlarının oluşmasının önüne geçilecektir.
- ✓ Yeni ürünler geliştirerek ek kazançlara kapı aralayacaktır.
- ✓ Yeraltı veya yer üstü sularının kirlenmesinin en aza indirilmesi sağlanacaktır (Atar 2012, Çiçek ve ark. 2018, Öztürk ve ark. 2020).

Bor minerallerinin zenginleştirilmesi sırasında açığa çıkan atıkların değerlendirilmesiyle ilgili pek çok çalışma mevcuttur. Bu çalışmalarda betonun mekanik özellikleri ve elektromanyetik kalkanlama özelliği üzerine yapılan araştırma (Öztürk ve ark. 2020), bor endüstri atıklarını içeren jeopolimer harç kompozitlerinin yapısal özelliklerine etkisinin araştırılması (Çelik ve ark. 2018), bor türevinden elde edilen atıklardan seramik tozlarının sentezlenmesi üzerine yapılmış bir çalışma (Köroğlu ve Ayas 2018) bulunmaktadır. Olgun ve arkadaşları da yaptığı çalışmalar sonucu seramik ve çimento alanlarında bor endüstri atık ürünlerinin değerlendirilerek kullanılabilceğini göstermişlerdir (Olgun ve ark. 2004, Atar ve Olgun 2007). Yapılan çalışmalardan Balıkesir Bigadiç bölgesindeki bor kaynaklarının yüksek miktarda zeolit içerikli olması bu proseslerden çıkan atıkların adsorpsiyon süreçlerinde adsorban madde olarak kullanılacağını gösterir niteliktedir. Bu bölgedeki üleksit ve kolemanit zenginleştirme proseslerinden çıkan atıklar zenginleştirme sürecine bağlı olarak üleksit, kolemanit, zeolit, kil ve diğer safsızlıklar içermektedir (Olgun ve Atar 2009, Atar 2012). Zeolit gözenekli bir yapıya ve geniş yüzey alanına sahip olmasından dolayı adsorpsiyonda yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip adsorban madde olarak kullanılmaktadır. Olgun ve arkadaşlarının araştırma grubu Bigadiç bölgesinden çıkan bor endüstri atıklarının anyonik ve katyonik safsızlıkların uzaklaştırılmasında adsorpsiyon yöntemiyle kullanılabilirliği ile ilgili pek çok çalışma yapmışlardır (Olgun ve Atar; 2007, 2009, 2011, Atar ve ark. 2012, Olgun ve ark. 2013, Gupta ve ark. 2016). Literatürdeki yapılan çalışmalar ışığında üleksit minerali içeren atıkların zeta potansiyelinin pH'a bağlı olarak pozitif veya negatif değerler alabiliyor olması nedeni ile bu atıklar katyonik ve anyonik giderilmesinde kullanım potansiyeli olabilecek malzemelerdir. Adsorbanın adsorpsiyon kapasitesinin artırılması için atıkların direkt olarak veya ısı işlemlere tabii tutularak yüzeyleri polimerlerle kaplanabilir ve modifiye edilebilir. Uygun pH'larda zıt yüklü anyonik veya katyonik polimerlerle performans iyileştirilmesi mümkün olabilecektir. Bu amaçla tez çalışması kapsamında farklı iyonik yapılarda kopolimerler sentezlenerek üleksit performansı artırılmaya çalışılacaktır. Üleksit ile etkileşebilir kopolimerlerin sentezi Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Polimer Anabilim Dalı grubu tarafından gerçekleştirilecektir. Üleksit atığı ve modifiye edilmiş üleksit atığı kullanılarak sulu çözeltilerden, kesikli sistemde fosfat ve nitrat adsorpsiyonu; başlangıç çözelti

konsantrasyonu, pH, adsorban miktarı, temas süresi ve sıcaklık parametreleri araştırılacaktır.

#### **2.4. Fosfat Kirliliği**

Fosfor tabiatta kalsiyum, alüminyum, demir fosfatları halinde veya organik yapılara bağlı olarak (fosfolipitler, nükleik asitler gibi) bulunmaktadır. Tabiatta birikmiş fosfor biyolojik işlemlerle parçalandıktan sonra orto-fosfat ( $PO_4^{-3}$ ) formunda serbest hale geçer. Bazı durumlarda serbest fosfat iyonlarını tabiattaki organizmalar kullanır. Sulardaki toplam fosfor; organik fosfor, poli-fosfat veya orto-fosfat halinde bulunur. Poli-fosfatlar iki formda bulunmaktadır; tripoli-fosfat ve piro-fosfattır. Atık suların genelinde %70-90 oranında fosforun orto-fosfat formu bulunmaktadır. Doğal sularda fosfatın orto-fosfat, piro-fosfat ve tripoli-fosfat türleri bulunur. Poli-fosfatlar zaman geçtikçe orto-fosfat formuna dönüşür ve sulardaki fosforu temsil eder. Evsel atık suların fosfor açısından zengin olması deterjanlarda kullanılan fosfat veya polifosfat bileşenlerinden kaynaklanmaktadır. Bunlarda yüzey sularında fosforun miktarının artmasına yol açmıştır. Evsel atık sulardaki fosforun miktarı yaklaşık 4 mg/L'dir. Dünyada bulunan fosfat kayalarının %85'i gübrelerin üretimlerinde, kalan kısmı da kâğıt, gıda, deterjan, savunma ve kimya sanayi dallarında kullanılmaktadır. Fosfor hücrelerin yapısına katılarak hücrelerden enerji depolanması ile ilgili aktif rol almaktadır. Fosfor hücrelerde enerji deposu olan adenozin tri fosfat (ATP)'nin yapısında fosfat olarak bulunur. Hücre enerji depolarken çözülmüş haldeki fosfor adenozin difosfat (ADP) ile birleşip ATP'yi oluşturmaktadır. Mikroorganizmaların gelişmesinde fosfor sınırlayıcı bileşeni oluşturur. Çünkü sulu ortamdaki fosforun kontrol edilmesi, organizmaların büyümelerinin kontrol altına alınmasında etkili bir yoldur. Buradan deşarj edilen tüm suların içeriğindeki fosforun giderilmesi büyük önem arz etmektedir. Endüstriyel, evsel, tarımsal faaliyetler sonucu açığa çıkan atık sular, çöpler, deterjanlar, sanayi atık suları önemli derecede fosfat kaynaklarını oluşturmaktadır. Göllerde, barajlarda veya büyük su kütlelerinin olduğu bölgelerde besin tuzlarının miktarının artması ötrofikasyona (fosfor kirlenmesine) sebep olmaktadır. Fakat buradaki fosfat toksik düzeyde bir kirlenici değil ötrofikasyondan dolayı ortaya çıkan bir kirlenicidir. Fosfor gübre üretimlerinde çok fazla kullanılmakla



birlikte topraklardaki fosfor miktarı da bunlar sayesinde artış göstermektedir. Topraklardan da yüzey sularına veya yeraltı sularına fosforun akış gösterdiği görülmektedir. Ötrofikasyon nedeniyle de sulara bulunan oksijen miktarı azalır ortaya hidrojen sülfür gazı çıkar. Endüstriyel ve evsel atık sulardan fosfatın uzaklaştırılması için biyolojik veya kimyasal birçok yöntem kullanılmaktadır. Bu yöntemlerin pahalı oluşu, işletmelerde uygulanabilirliğinin zorluğu araştırma yapanları daha ucuz, daha kolay uygulanabilir fiziksel yöntemleri geliştirmeye yöneltmiştir. Ters ozmos, iyon değiştirme, filtrasyon ve adsorpsiyon bu yöntemlerin başlıcalarıdır. Adsorpsiyon yöntemini kullanarak mısır sapları, çay atıkları, çift tabakalı hidroksitler, metal oksitler, biyokömür, midye kabukları, çelik cüruf gibi adsorbanlarla sulardan fosfatın uzaklaştırılması başarıyla sonuçlanmıştır (Yang ve ark. 2008, Xiong ve ark. 2011, Atar 2012, Fan ve Zhang 2018, Yin ve ark. 2018, Qiao ve ark. 2019, Wu ve ark. 2019, Meenakshi ve Karthikeyan 2020).

## **2.5. Nitrat Kirliliği**

Yüzeyde ve yer altı sularında kirliliğe neden olan etmenlerin başında toprakta bulunan organik bileşenlerin biyolojik parçalanması ve nitratlı gübrelere kullanımı gelmektedir. Topraktaki nitratın bir kısmını bitkiler tüketmekte kalan kısmı da yağmur sularının etkisiyle topraktan sulara karışmaktadır. Böylece yer altı ve yüzey suları kirlenmektedir. Gübrelere aşırı ve kontrolsüz kullanımı sonucu da sulara nitratın geçmesine yol açmaktadır. Normal şartlarda toprağa bırakılan azotun %50-70'i bitkiler tarafından kullanılmaktadır, %2-20'si buharlaşmakta, %15-25'i kil veya toprakta bulunan organik bileşenlerle birleştiği, %2-10'u yer altı ve yüzey sularına karışmaktadır. Fakat toprakta bulunan nitratın sulara geçişini etkileyen pek çok faktörde bulunmaktadır. Bunlardan bazıları; sıcaklık, yağmur, toprağın yapısı, topraktaki bitkilerin azota olan ihtiyaçları, gübrelere kullanım miktarları, topraktaki suyun içeriğindeki diğer bileşenler olarak sıralanabilir. Genellikle tarım faaliyetlerinin daha az yapıldığı su alanlarında bulunan nitrat miktarı azdır, tarımsal etkinliklerin yoğun yapıldığı alanlarda ise sudaki nitrat oranının artış gösterdiği görülmektedir. Tarım alanlarının dışında kalan yüzey ve yer altı sularındaki nitrat miktarı ise 0-10 mg/L düzeylerinde seyretmektedir. Türkiye'de geçerliliği bulunan içme sularındaki nitrat miktarı (TS 266) standardında 45 mg/L

olarak belirlenmiştir. Bu düzey Avrupa Birliği'nde 50 mg/L iken EPA ve Dünya Sağlık Örgütü (WHO) 10 mg/L nitrat azotu bulundurmayı yani 45 mg/L nitrat üst sınırını getirmiştir. İçme sularındaki nitratin azaltılması; sulara karışacak nitratlardan önüne geçilmesi ve sularındaki nitratin giderilmesi işlemleriyle mümkün olabilecektir. Bunlar arasındaki seçim ise tamamen ekonomik sebeplere göre yapılmaktadır. Nitrat düzeyini kontrol altında tutmak için; su kaynaklarının temiz bir şekilde kullanımı, nitrat bakımından daha düşük düzeydeki sularla karıştırma yapılarak oranın azaltılması, depolama esnasında denitrifikasyon ile nitratin azot gazına dönüşümünün sağlanması ve arıtma prosesleri uygulanmaktadır. Arıtmada iyon değiştirme, ters ozmos, elektro kimyasal giderim, adsorpsiyon gibi yöntemler kullanılmaktadır (Akkurt ve ark. 2002, Kıvanç 2011, Halıcı 2016, Türkyılmaz ve ark. 2020).

## 2.6. Literatürde Yapılan Çalışmalar

Taleb ve arkadaşları, polipropilen filmlerin üzerine N, N- (dimetilaminoetil) metakrilat  $\gamma$ -ışını tekniği kullanarak aşılama yapmışlardır. Modifiye aşılı film,  $PO_4^{3-}$  ve  $NO_3^-$  gideriminde adsorban olarak kullanılmıştır. Adsorpsiyon, dengeye 10 saatte gelmiştir ve ortamın pH'ı arttıkça adsorpsiyonda azalma gözlenmiştir. Hazırlanan filmin atık sularındaki  $PO_4^{3-}$  ve  $NO_3^-$  iyonlarının miktarını azaltabilmek için kullanılır olduğu sonucuna varmışlardır (Taleb ve ark. 2008).

Fan ve arkadaşları, mısır saplarından elde edilen modifiye selülozu adsorban olarak kullanarak, sulu çözeltilerden fosfat ve nitrat gideriminde kullanılabilirliğini ikili sistemlerde UV spektrofotometre metoduyla araştırmışlardır. Adsorpsiyon, Langmuir izotermi ve yalancı ikinci dereceden denklem ile açıklanabilir. Maksimum Adsorpsiyon kapasitesi 298 K'de nitrat için 13,6054 mg/g ve fosfat için 22,8833 mg/g olarak bulunmuştur. Adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşmesi ve ekzotermik olması kullanılan adsorbanın sulu çözeltilerden fosfat ve nitrat gideriminde kullanılabilir olduğunu göstermektedir (Fan ve ark. 2018).

Qiao ve arkadaşları, amin çapraz bağlı çay atıkları kullanarak sulu çözeltilerden nitrat ve fosfat adsorpsiyonunu incelemiştir. Adsorpsiyondan önce ve sonra fosfat

konsantrasyonu Amonyum Molibdat metoduyla, nitrat konsantrasyonu da UV Spektrofotometresiyle ölçülmüştür. Adsorpsiyon deneylerinde adsorban miktarı, adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon izotermi, sulu çözelti pH'nın etkisi araştırılmıştır. Bulunan sonuçlar ışığında adsorpsiyon prosesinin Langmuir izotermine uygun olduğu, maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 136,43 mg/g nitrat ve 98,72 mg/g fosfat iyonu olduğu bulunmuştur (Qiao ve ark. 2019).

Hamoudi ve Belkacemi, propilamonyum fonksiyonelleştirilmiş mezoporöz silika malzemeleri sentezleyerek sulu çözülden fosfat ve nitrat gideriminde kullanılabilirliğini araştırmışlardır. Adsorpsiyon deneyleri yüksek performanslı sıvı kromatografisiyle (HPLC) analiz edilmiştir. Adsorpsiyonun temastan 5 dakika sonra çok hızlı bir şekilde dengeye ulaştığı görülmüştür. Kinetik modeller incelendiğinde yalancı ikinci dereceden modele uyduğu anlaşılmıştır. Aktivasyon enerjileri nitrat için 6,91 kJ/mol ve fosfat için 8,59 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Kullanılan adsorbanların anyonların uzaklaştırılmasında yüksek performans gösterdiği bulunmuştur (Hamoudi ve Belkacemi 2013).

Meenakshi ve arkadaşları, lantan kapsüllenmiş kitosan-kaolin kili hibrit kompoziti ile sulardan nitrat ve fosfatın geri kazanımında kullanılabilirliğini adsorpsiyon yöntemiyle araştırmışlardır. İzoterm sonuçları Freundlich modeline uyduğunu, kinetik çalışmalar yalancı ikinci derece modele ait olduğunu, termodinamik deneyler adsorpsiyonun kendiliğinden ve ekzotermik olarak gerçekleştiğini göstermiştir. Bu çalışmada kullanılan adsorban ile nitrat ve fosfatın adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 87,11 ve 106,48 mg/g olarak bulunmuştur (Meenakshi ve ark. 2020).

Meenakshi ve Karthikeyan, Zn-Fe çift katmanlı hidroksitleri içeren portakal kabuğu aktif karbon kompozitini kullanarak sulardan fosfat ve nitratın uzaklaştırılmasını araştırmışlardır. Bu kompozitin fosfat ve nitrat için adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 84,51 ve 71,18 mg/g olarak bulunmuştur. Yapılan deneyler ile izoterm çalışmaları Freundlich, kinetik verilerin partikül içi difüzyon modeline ve sıcaklık çalışmalarının endotermik olduğu sonuçlarına varmışlardır (Meenakshi ve Karthikeyan 2020).

Yin ve arkadaşları, Alüminyum modifiyeli biyokömür kullanarak sulardan fosfat ve nitrat giderimini Adsorpsiyon yöntemiyle araştırmışlardır. %15 Alüminyum içerikli Modifiye biyokömür nitrat için optimum iken %20 alüminyum içerikli Modifiye biyokömür fosfat Adsorpsiyonu için en ideali olarak bulunmuştur. Adsorpsiyonun 24 saatte dengeye geldiği ve maksimum Adsorpsiyon kapasiteleri nitrat için 89,58 mg/g ve fosfat için 57,49 mg/g olarak hesaplanmıştır. Nitrat için optimum pH 6 iken fosfat için asidik pH<6 ideal olduğu gözlenmiştir. Kinetik çalışmalar yalancı ikinci dereceden modele uyduğu, izoterm çalışmaları ise Langmuir-Freundlich çoklu prosesler tarafından kontrol edildiğini göstermiştir (Yin ve ark. 2018).

Wu ve arkadaşları, organik çözücülerle modifiye edilmiş alüminyum manganez bimetale oksit sentezleyerek sulardan tek bileşenli ve iki bileşenli olarak nitrat ve fosfat giderimini araştırmışlardır. Adsorpsiyon deneyleri sonucunda nitrat ve fosfat için sırasıyla Langmuir ve Freundlich modeline uyduğu, ek olarak endotermik bir süreç gösterdiği bulunmuştur. Langmuir modelinde maksimum adsorpsiyon kapasiteleri 25 °C'de nitrat için 19,45 mg/g ve fosfat için 33,16 mg/g olarak hesaplanmıştır. Bazı pH'larda nitrat adsorpsiyonu azalırken fosfatın pH değerlerinden çok fazla etkilenmediği gözlenmiştir (Wu ve ark. 2019).

Nakarmi ve arkadaşları, ZnO/Betain ile modifiye edilmiş biyokömürü adsorban olarak kullanarak sulardan fosfat uzaklaştırmasını araştırmışlardır. Yapılan çalışmalar sonucunda adsorpsiyon kapasitesi 256,5 mg/g, adsorpsiyon süresinin 15 dakikada gerçekleştiği, Langmuir izotermine ve yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyduğu tespit edilmiştir. (Nakarmi ve ark. 2020).

Meenakshi ve arkadaşları, mısır kabuğu ve jak meyvesi kabukları kullanarak kuaternizasyonla adsorban sentezlemişlerdir. Adsorpsiyon deneylerinden elde edilen sonuçlara göre mısır kabuğunu kullanarak sırasıyla nitrat ve fosfatın maksimum adsorpsiyon kapasiteleri 79,09 mg/g ve 100,01 mg/g; jak meyvesinin kabuklarını kullanarak sentezlenen adsorban ile elde edilen adsorpsiyon kapasitesi nitrat ve fosfat için sırasıyla 62,91 mg/g ve 72,39 mg/g olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon izotermi

çalışmaları Langmuir izotermini, termodinamik çalışmalar adsorpsiyonun ekzotermik ve kendiliğinden gerçekleştiğini göstermiştir (Meenakshi ve ark. 2019).

Türkyılmaz ve arkadaşları, hidrotermal yöntemle sentezlenen  $Fe_3O_4$  nano taneciklerini kullanarak sulardan adsorpsiyonla nitrat giderimini araştırmışlardır. Yapılan kesikli adsorpsiyon çalışmaları neticesinde; pH 6,9 iken 1,2g/L adsorban kullanarak 30 dk temas süresi ile 100 mg/L başlangıç nitrat derişiminde %90,26 giderim verimi elde etmişlerdir. Çalışmanın Langmuir izoterm modeliyle uyumlu olduğu ve maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 86,96 mg/g olarak bulunduğunu tespit etmişlerdir (Türkyılmaz ve ark. 2020).

### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

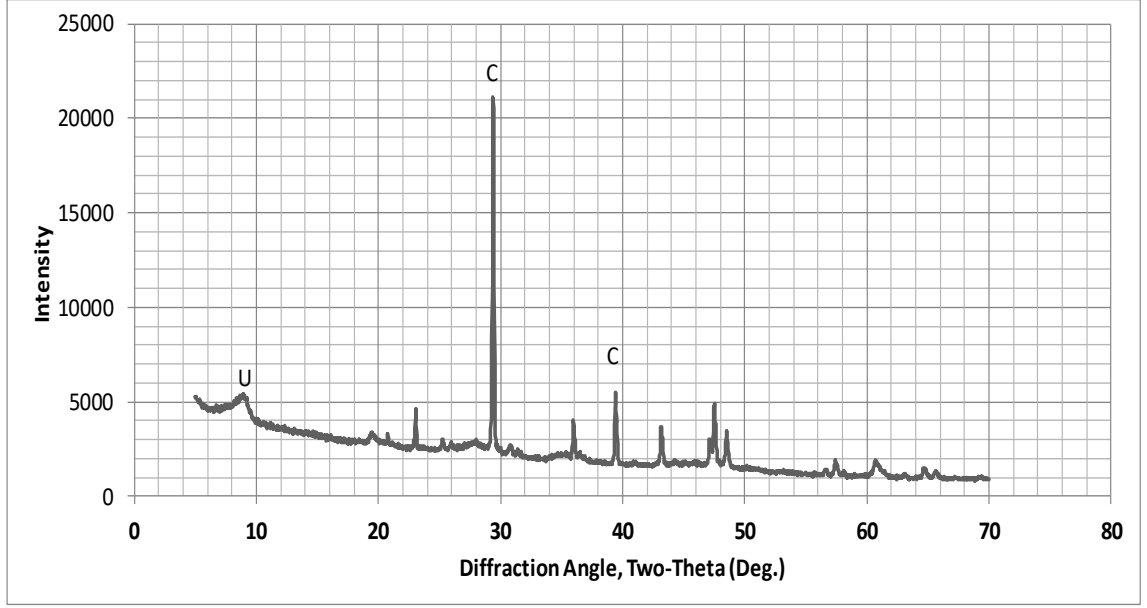
#### 3.1. Adsorban

Adsorpsiyon çalışmalarında adsorban madde olarak bor atığı (BA) ve benzilpoli(dimetilamino)etilmetakrilat-b-polimetilmetakrilat BzPDMA-PMMA ile modifiye edilmiş bor atığı (MBA) kullanılmıştır. Bor atığı üleksit minerali cevher zenginleştirme prosesinden açığa çıkan atıklardır. Balıkesir Bigadiç bölgesindeki Eti Maden İşletmesi'nin proseslerinden çıkan atıklardan temini sağlamıştır. Bu atıkları kullanmadan önce 50 µm elekten geçirme işlemi yapılmıştır ve başka hiçbir ön işleme tabii tutulmadan kullanılmıştır. Bor atığının kimyasal bileşimi ICP-OES cihazıyla yapılmıştır. Analiz sonuçları Çizelge 3.1'de verilmiştir.

**Çizelge 3.1.** Bor atığının kimyasal bileşimi

Oksitleri	% kütle
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,60
SO <sub>3</sub>	15,135
SiO <sub>2</sub>	14,68
CaO	12,551
MgO	9,57
Na <sub>2</sub> O	8,135
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,334
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,136
K <sub>2</sub> O	0,031

BA'nın mineralojik yapısı XRD yöntemiyle yapılmış olup analiz sonuçları Şekil 3.1'de verilmiştir. BA'nın yapısında kalsit ve üleksit pikleri belirgin bir şekilde görünmektedir.



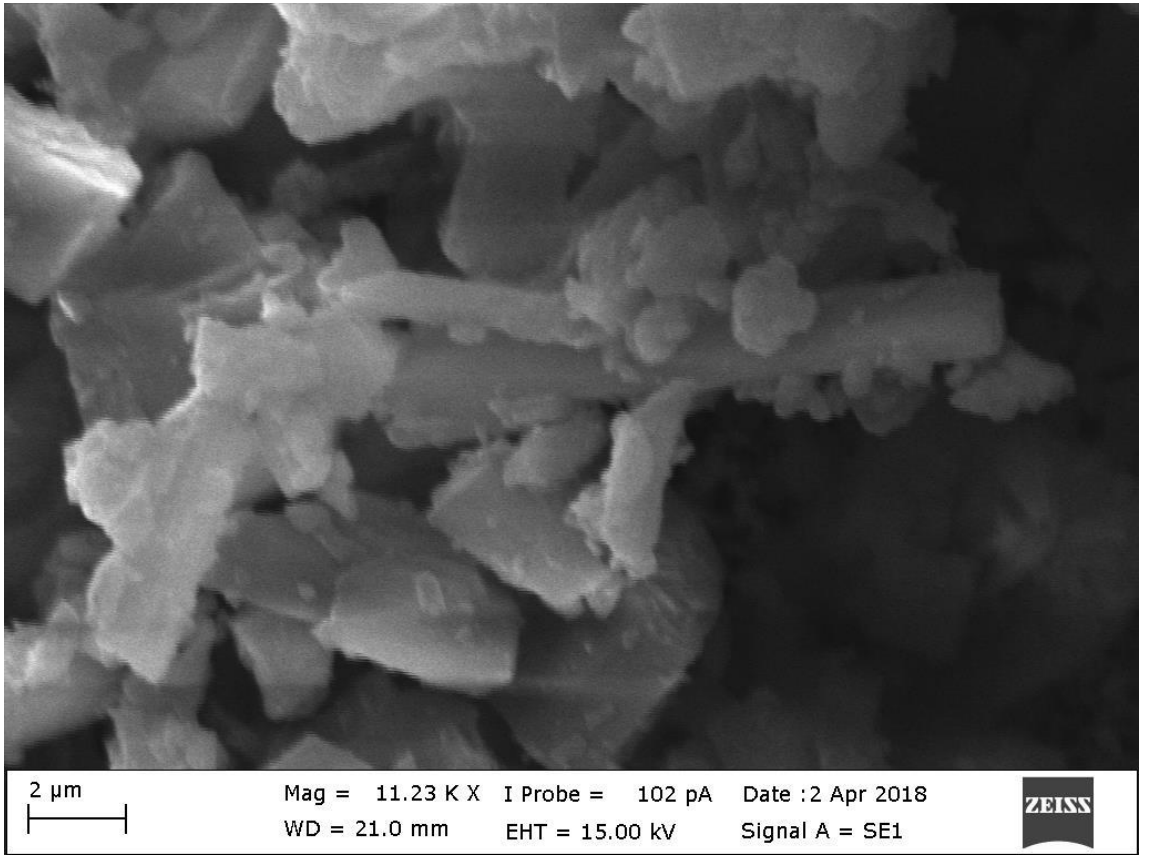
**Şekil 3.1.** BA'nın XRD analizi, U (üleksit), C (kalsit)

### 3.1.1. Adsorbanın modifiye edilmesi

Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan polimer Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Kimya Bölümü Polimer Laboratuvarında sentezlenmiştir. Sentezlenen polimer kimyasal modifikasyon çalışmalarında kullanılmıştır. Kimyasal modifikasyon işleminde farklı oranlarda benzilpoli(dimetilamino)etilmetakrilat-b-polimetilmetakrilat (BzPDMA-PMMA) ve BA karıştırılarak bir seri polimer BA içeren karışım hazırlanmıştır. Karışımlar 24 saat boyunca 400 rpm hızda oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Sürenin sonunda hazırlanan BzPDMA-PMMA ve BA karışımları 10000 rpm hızda 10 dk boyunca santrifüj işlemine tabii tutulmuştur. Birinci kısımda sulu kısım dekante edilip, üzerine 10 mL saf su eklenerek, 10 dk santrifüj edilmiştir. Bu işlem iki kez tekrarlanmıştır. Santrifüj işlemlerinden sonra MBA'nın zeta potansiyel değerleri ölçülmüştür. Yapılan çalışmalarda kütlece %1'lik BzPDMA-PMMA ile modifiye edilen BA'nın zeta potansiyelinin en uygun sonucu verdiği gözlenmiş olup adsorpsiyon çalışmalarında bu oranda polimer içeren örneğin kullanılmasına karar verilmiştir. Santrifüj işleminden sonra elde edilen katı kısım sıvı azotla dondurularak 12 saat boyunca donduruculu kurutucuda beklemeye bırakılmıştır. Kurutma işleminden sonra MBA 53 µm elekten geçirildikten sonra adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmıştır. Bor

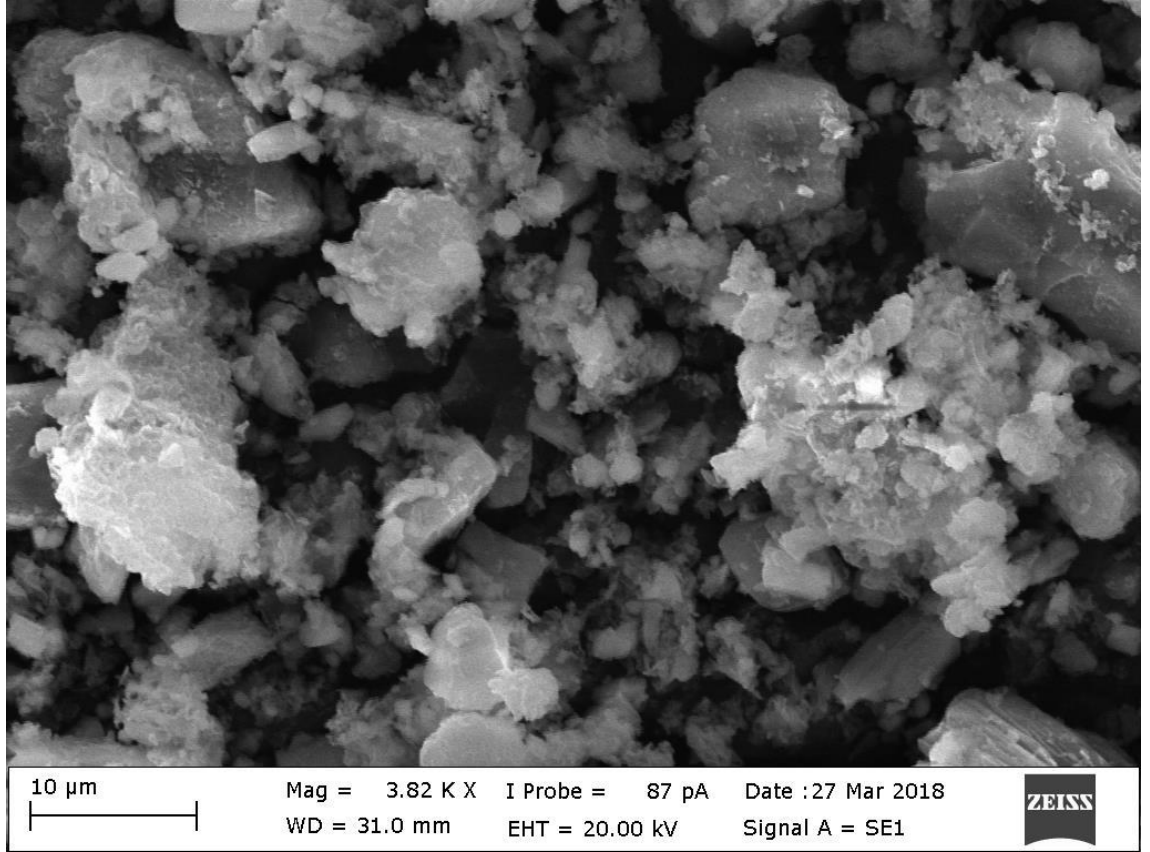
minerali zenginleştirme prosesi atıklarının yüzey özelliklerindeki değişim Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Görüntüler Bursa Uludağ Üniversitesi Fizik Bölümünde bulunan SEM cihazı ile incelenmiştir.

Bor atığının SEM görüntüleri Şekil 3.2 ve Şekil 3.3'te gösterilmektedir. Görüntüler 20000 kat büyütmeyle elde edilmiştir. Şekillerden görüleceği üzere 5 µm'den daha küçük tanecikler bulunmaktadır. Bu atıkların yapısında nano boyutlu taneciklerin varlığını göstermektedir. Aynı zamanda yapının farklı boyutlarda gözeneklere sahip olduğu da anlaşılmaktadır.



**Şekil 3.2.** BA SEM görüntüsü

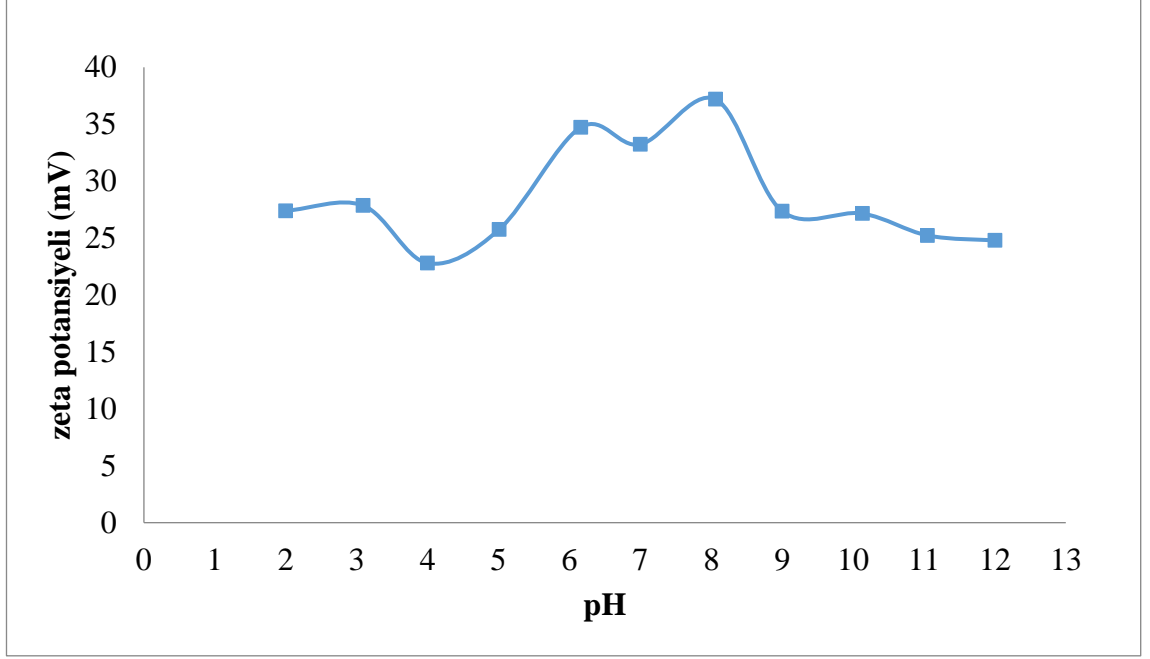




**Şekil 3.3.** MBA'nın SEM görüntüsü

### 3.1.2. BzPDMA-PMMA zeta potansiyel değerleri

Benzilpoli(dimetilamino)etilmetakrilat-b-polimetilmetakrilat (BzPDMA-PMMA) polimerinin yüzeyindeki yüklerin belirlenmesi için farklı pH değerlerinde zeta potansiyel değerleri ölçülmüş olup Şekil 3.5'te sonuçları verilmiştir. Şekil 3.5'te görüldüğü üzere polimerin pH 6-8 aralığında zeta potansiyel değerlerinin 30 mV'un üzerinde, yüksek potansiyel değerlerine sahip olduğu görülmektedir.



**Şekil 3.4.** BzPDMA-PMMA farklı pH'larda zeta potansiyel değerleri

### 3.2. Fosfat ve Nitrat Tayini

Sulu çözeltilerden fosfatın ve nitratın adsorpsiyon çalışmalarında  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  ve  $\text{KNO}_3$  %99 saflıkta Merck marka kullanılmıştır. Stok olarak hazırlanan fosfat ve nitrat çözeltilerinden farklı konsantrasyonlarda seyreltik çözeltiler hazırlayarak deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Fosfat tayini askorbik asit metodu ile yapılmıştır. Bunun için gerekli kimyasallar askorbik asit, potasyum antimon tetrat, fenolftalein, metanol, sülfürik asit, amonyum molibdat Merck firmasından temini sağlanmıştır. Tüm çözeltilerin pH değerlerinin ayarlanmasında 0,1 M NaOH ve 0,1 M HCl çözeltilerinden yararlanılmıştır. Deneysel çalışmalar sırasında kullanılan cihazlar; hassas terazi, pH metre, ısı ayarlı manyetik karıştırıcı, UV spektrofotometresi kullanılmıştır.

Fosfat adsorpsiyonunda 200 mg/L  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  stok çözelti hazırlanmıştır. Adsorpsiyon kapasitesi üzerine başlangıç fosfat konsantrasyonunun etkisini incelemek için stoktan 20, 40, 60, 80, 100, 120 mg/L fosfat çözeltileri hazırlanmıştır. Bu çözeltilerden 50 mL alınıp üzerine 100 mg BA eklenmiştir ve pH 6'da oda sıcaklığında, 200 rpm karıştırma hızında, 60 dakika boyunca karışmaya bırakılmıştır. Daha sonra çözeltiler süzgeç

kağıdından süzöldükten sonra 5000 rpm'de 10 dakika santrifüj edilmiştir. Fosfat tayini için askorbik asit metoduyla çözeltilerde kalan konsantrasyonun analizi UV spektrofotometrede gerçekleştirilmiştir. Askorbik asit metodunda; 50 mL 5N sülfirik asit, 30 mL askorbik asit, 15 mL amonyum molibdat, 5 mL potasyum antimon tetrat çözeltileri balon jöjeye alınarak karıştırılarak bir çözeltili elde edilmiştir. Elde edilen örneklerin fosfat içerikleri UV spektrometresinde 880 nm dalga boyunda belirlenmiştir. Adsorpsiyondan sonra kalan çözeltilerde kalan fosfat derişimleri hesabı standart fosfat kalibrasyon denkleminde yararlanılarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyon kapasitesi aşğıdaki formöl yardımıyla hesaplanmıştır;

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (3.1)$$

$q_e$  : Adsorpsiyon kapasitesi, mg/g

$C_0$  : Başlangıç konsantrasyon, mg/L

$C_e$  : Adsorpsiyondan sonra kalan konsantrasyon, mg/L

$V$  : Çözeltili hacmi, mL

$m$  : Adsorban miktarı, g

Adsorpsiyon kapasitesi üzerine sıcaklığın etkisini incelemesi çalışmaları 25 °C'de pH=6, 100 mg adsorban, 200 rpm karıştırma hızında ve 60 dakika temas süresinde yapılmıştır. Sulu çözeltilerden fosfat adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi 15-120 dakika aralığında yapılmıştır. Kinetik çalışmalar oda sıcaklığı 25 °C koşullarında yapılmıştır.

Sulu çözeltilerden nitrat adsorpsiyonuna başlangıç iyon derişiminin etkisi 25, 50, 75, 100, 125, 150, 175, 200 mg/L, pH 3, 100 mg adsorban, 200 rpm karıştırma hızında 60 dakika temas süresinde incelenmiştir. Adsorpsiyon işlemlerinde çözeltilerde kalan nitrat iyonları derişimi UV ile 220 nm dalga boyunda ölçölmüştür.

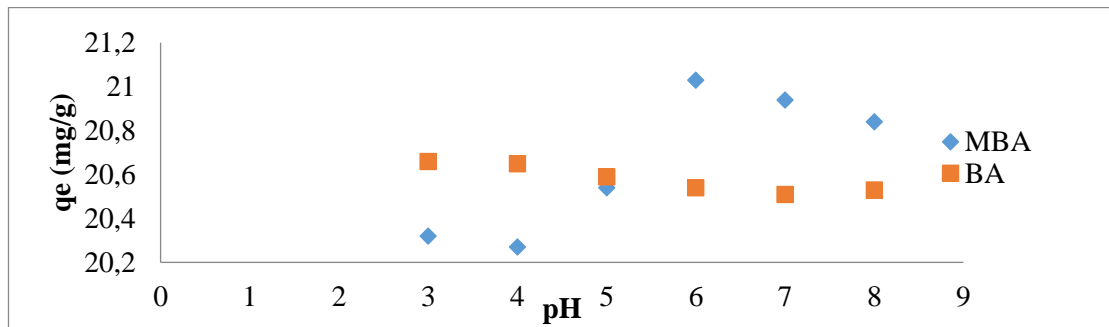
Sulu çözeltilerden nitrat adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisinin belirlenmesi için 0,0125; 0,025; 0,05; 0,075; 0,100; 0,125; 0,150 g adsorban kullanarak başlangıç çözeltili

konsantrasyonu 100 mg/L alınarak pH 3 değerinde oda sıcaklığında 200 rpm karıştırma hızında 60 dk temas süresi boyunca adsorpsiyon işlemi geręekleřtirilmiřtir.

## 4. BULGULAR ve TARTIŞMA

### 4.1. Adsorpsiyon kapasitesi üzerine pH etkisi

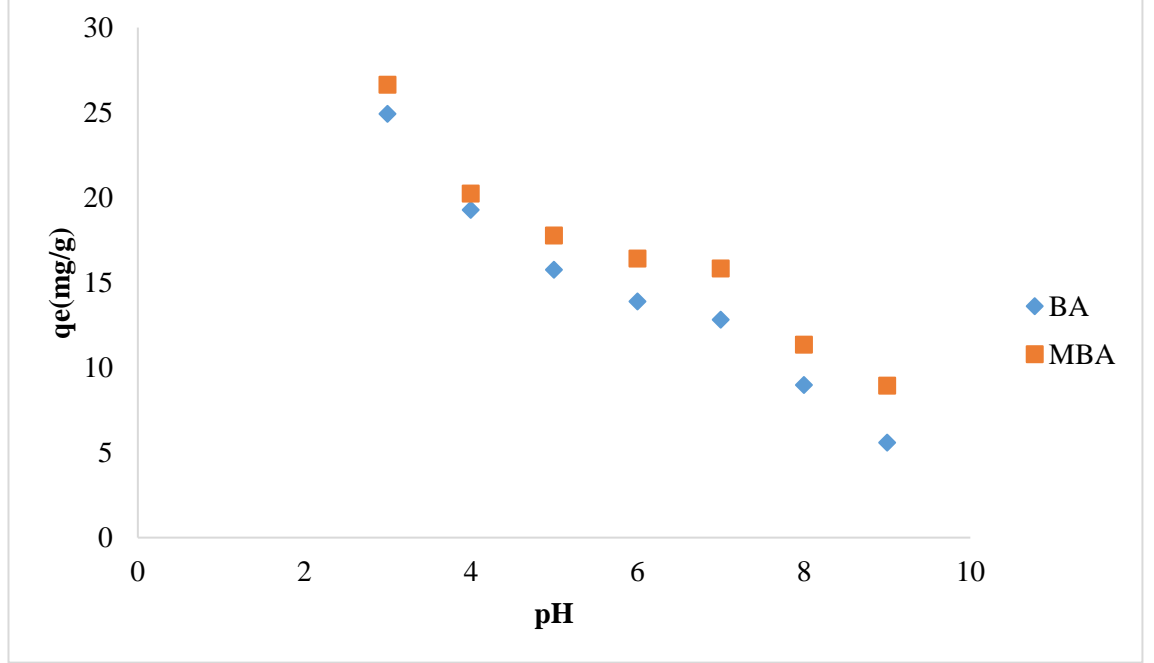
Ara yüzey olaylarında tanecikler arası etkileşim mekanizmasının açıklamasında çözelti pH'ı önemli rol oynar. Bu çalışmada pH etkisinin incelenmesi için adsorpsiyon deneyleri fosfat iyonları için pH 3-8 aralığında yapılmıştır. Fosfat iyonlarının BA ve MBA ile adsorpsiyonunda başlangıç çözelti konsantrasyonu 50 mg/L olarak alınmıştır. Adsorban miktarı 0,1 g olmak üzere başlangıç çözelti hacmi 50 mL, temas süresi 60 dk olacak şekilde 200 rpm karıştırma hızında oda sıcaklığında deneyler gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.1'de BA ve MBA'nın fosfat adsorpsiyon kapasitesi üzerine pH etkisi görülmektedir. Çözelti pH'ına bağlı olarak Fosfat  $H_3PO_4$ ,  $HPO_4^{2-}$ ,  $H_2PO_4^-$  ve  $PO_4^{3-}$  şeklinde bulunur.  $pH < 2$  olduğu durumlarda nötral  $H_3PO_4$ ,  $pH = 2-9$  aralığında  $HPO_4^{2-}$  ve  $H_2PO_4^-$  iyonları şeklinde bulunur.  $pH = 4-6$  çözelti ortamında en fazla bulunan tür  $HPO_4^{2-}$  iyonlarıdır. Bu çalışmada MBA pH 6'da yüksek pozitif zeta potansiyeline sahip olduğu için adsorpsiyon çalışmaları pH 6'da yapılmıştır. Fosfatın pH 6'da BA ve MBA ile adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 20,54 mg/L ve 21,03 mg/L'dir. Şekil 4.1'de görüldüğü gibi polimerle modifikasyon BA'nın adsorpsiyon kapasitesini önemli oranda artırmıştır. Adsorpsiyon kapasitesinde artış çözelti ortamında bulunan negatif yüklü fosfat iyonları ile modifikasyon sonucunda BA'nın artırılmış pozitif yüklü yüzey adsorpsiyon merkezleri arasındaki elektrostatik etkileşimlerinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.1. Fosfat adsorpsiyonuna pH'ın etkisi

Nitrat iyonlarının adsorpsiyon kapasitesine pH'ın etkisinin incelenmesi için pH 3-9 arasında çalışmalar yapılmıştır. Adsorpsiyon çalışmaları oda sıcaklığında, 100 mg/L

başlangıç konsantrasyonu, 50 mL çözelti hacminde, 50 mg adsorban ve temas süresi 60 dk olacak şekilde ayarlanmıştır. Nitratın farklı pH'larda BA ve MBA ile adsorpsiyon kapasitesinin incelenmesiyle en yüksek adsorpsiyon kapasitesi 26,65 mg/g olarak pH 3'te gerçekleştiği gözlenmiştir. Bu yüzden diğer adsorpsiyon çalışmaları pH=3'te gerçekleştirilmiştir.

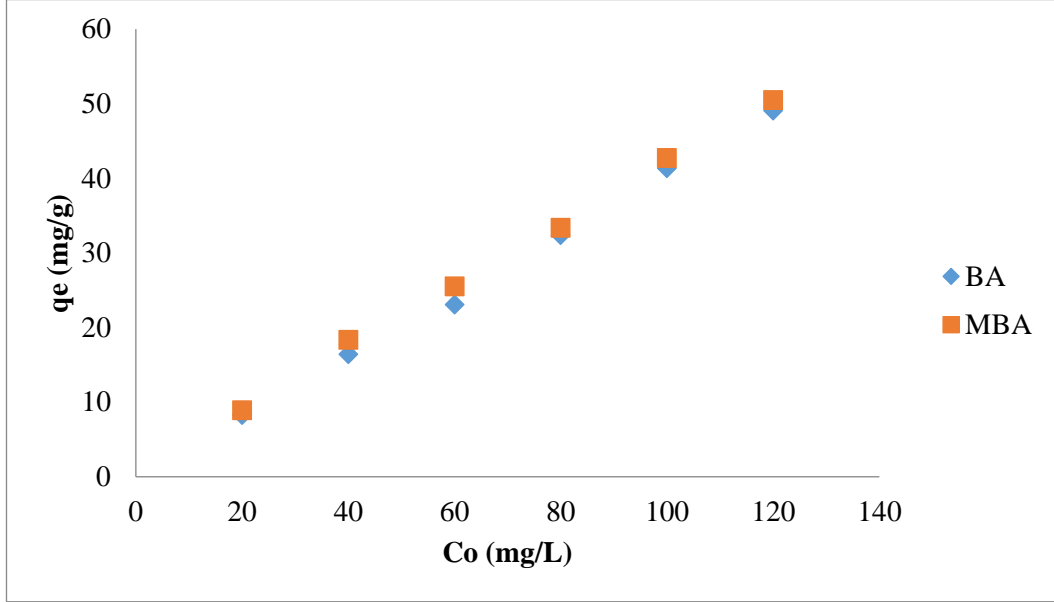


**Şekil 4.2.** Nitrat adsorpsiyonuna pH'ın etkisi

#### **4.2. Adsorpsiyon kapasitesi üzerine başlangıç iyon konsantrasyonu ve adsorban miktarı etkisi**

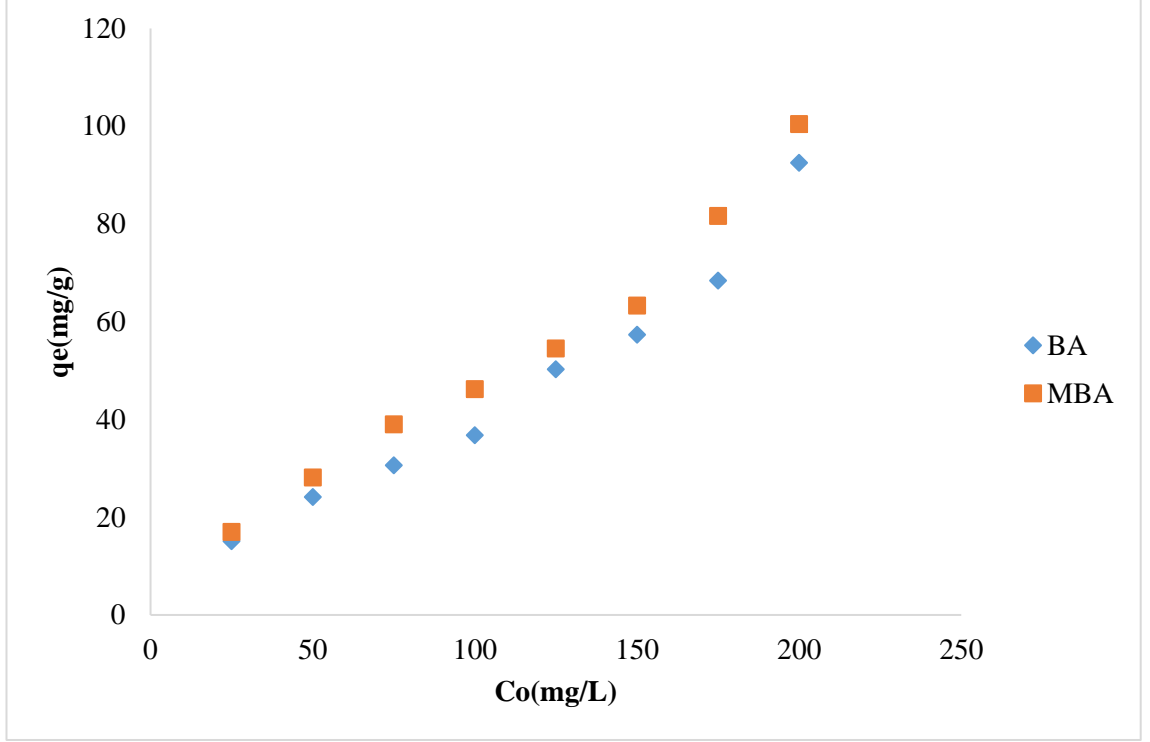
Adsorpsiyon kapasitesi üzerine başlangıç fosfat iyonu konsantrasyonu etkisi 20-120 mg/L, 0,1 g adsorban miktarı ve başlangıç çözelti hacmi 50 mL, pH 6'da 200 rpm karıştırma hızında 60 dk süre ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.3.'de görüldüğü gibi BA ve MBA yüzeylerde fosfat adsorpsiyonu başlangıç iyon konsantrasyonu ile doğru orantılı olarak artmaktadır. Adsorpsiyon kapasitesinin artması, adsorban miktarının sabit tutulması sonucu yüzeylerde aktif adsorpsiyon merkezlerinin sabit kalmasından kaynaklanmaktadır. Şekil 4.3'te görüldüğü gibi kimyasal modifikasyon BA'nın adsorpsiyon kapasitesini önemli oranda artırmaktadır. Adsorpsiyon kapasitesindeki

artış kimyasal modifikasyonun adsorban yüzeylerde aktif adsorpsiyon merkezlerinin artışından kaynaklanmaktadır.



**Şekil 4.3.** Fosfat adsorpsiyonuna başlangıç iyon konsantrasyonu etkisi

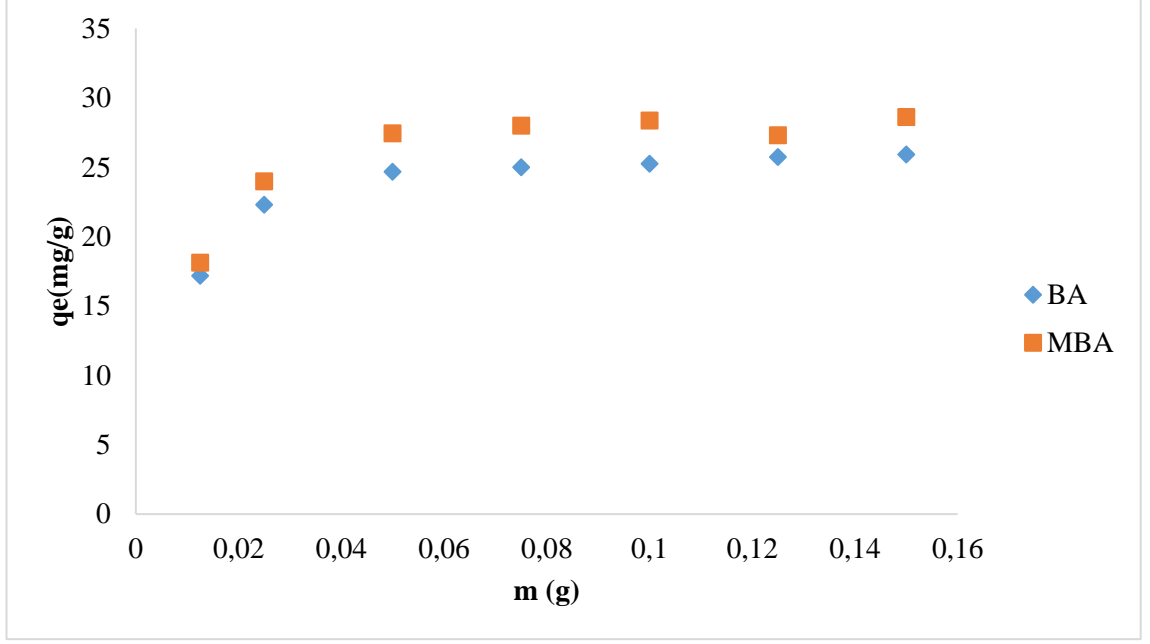
Adsorpsiyon kapasitesine nitrat iyonlarının başlangıç konsantrasyon etkisinin incelenmesi için BA ve MBA kullanarak yapılan çalışmalarda oda sıcaklığında 25-125 mg/L aralığında 50 mg adsorban ile 60 dk temas süresi boyunca pH 3'te 200 rpm karıştırma hızında deneyler gerçekleştirilmiştir. Buna göre başlangıç konsantrasyon miktarının artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin de arttığı gözlenmiştir.



**Şekil 4.4.** Nitrat adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonu etkisi

Nitratin adsorpsiyon kapasitesine adsorban miktarının etkisinin incelenmesi için 0,0125-0,150 g BA ve MBA kullanarak oda sıcaklığında, pH 3'te, 100 mg/L konsantrasyonda, 60 dk temas süresi boyunca, 200 rpm karıştırma hızında deneyler gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyonun tamamlanmasından sonra UV'de 220 nm'de ölçümler alınmıştır. Şekil 4.3.'te görüldüğü gibi artan adsorban miktarıyla adsorpsiyon kapasitesinin arttığı gözlenmektedir. Adsorpsiyon kapasitesinin 0,05 g adsorban miktarından sonra önemli bir artış göstermediği gözlenmiştir. Bu yüzden optimum adsorban miktarı 0,05 g olarak belirlenmiştir.

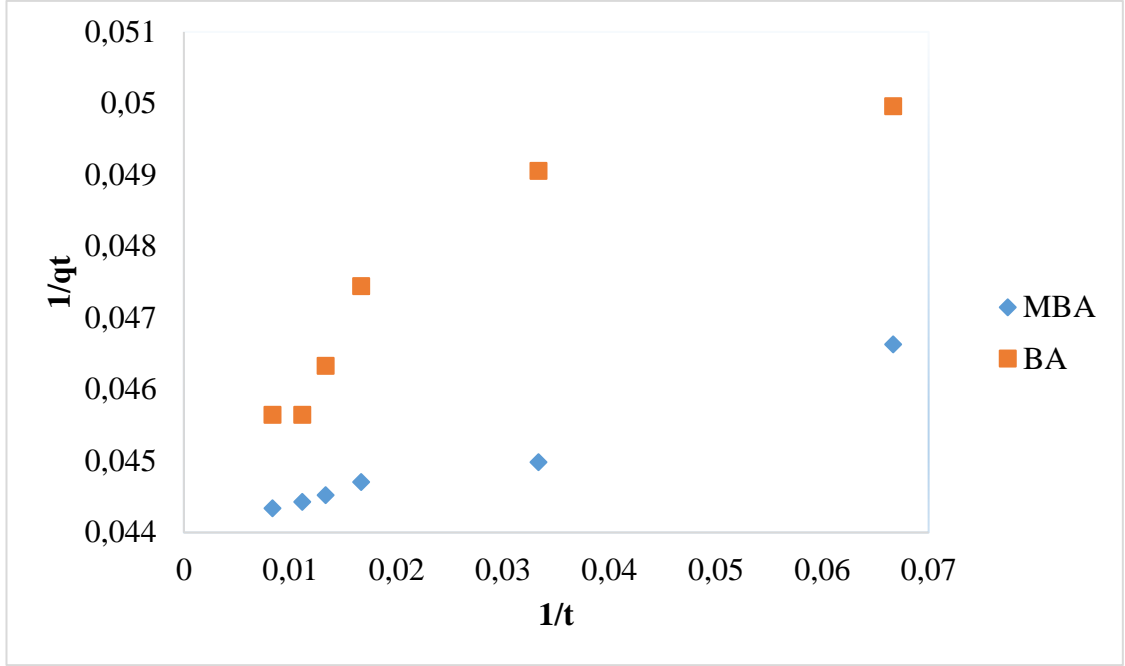




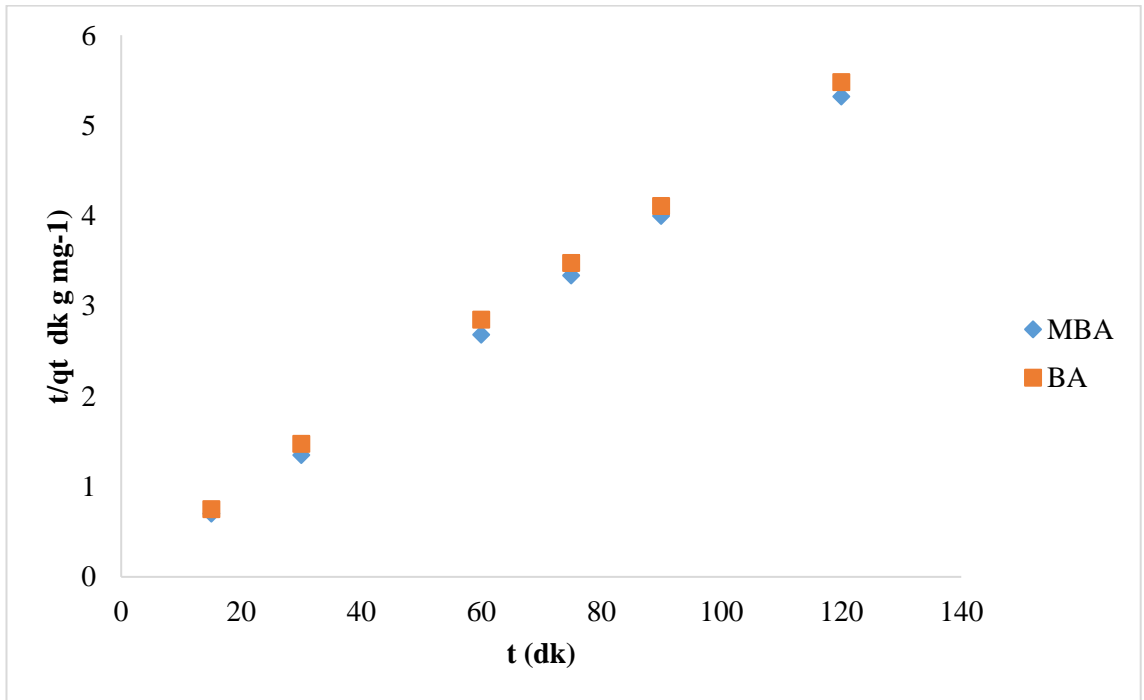
**Şekil 4.5.** Nitrat adsorpsiyonuna adsorban miktarı etkisi

### 4.3. Kinetik çalışmalar

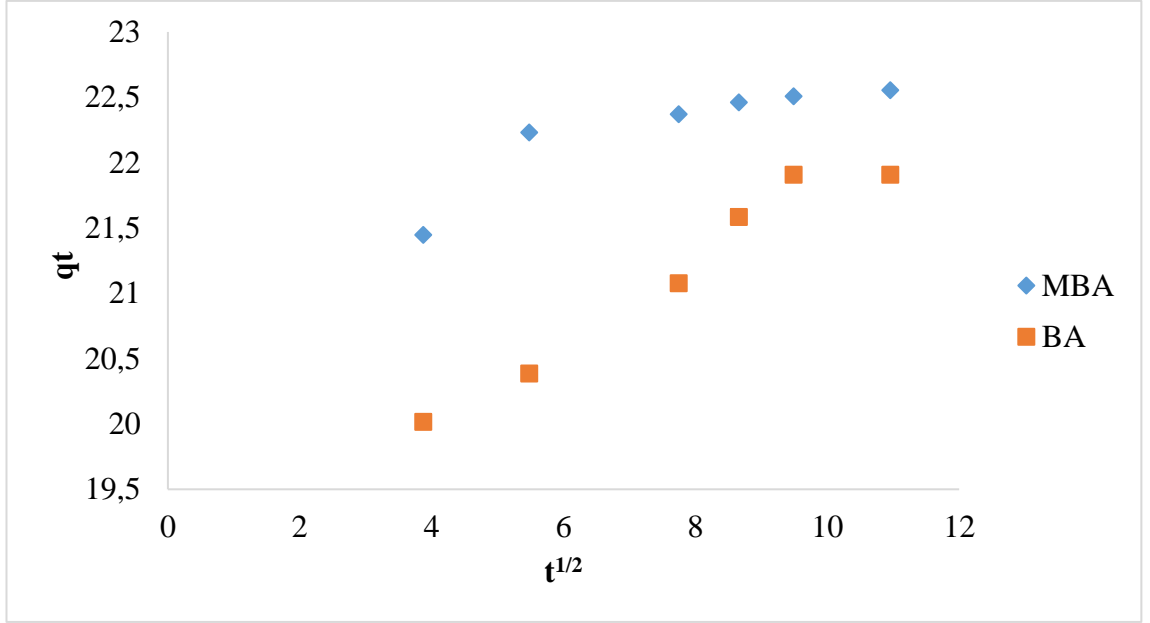
Adsorpsiyonda yapılan kinetik çalışmalar mekanizmanın işleyişi hakkında bilgi sahibi olmamızı sağlar. Fosfatın BA ve MBA ile adsorpsiyonunda kinetik çalışmalarını belirlemek için başlangıç konsantrasyon 50 mg/L, adsorban miktarı 0,1 g ve başlangıç çözelti hacmi 50 mL pH 6'da 200 rpm karıştırma hızında 15-120 dk arasında deneyler yapılmıştır. Bu çalışmalarla birinci derece kinetik model, yalancı ikinci derece kinetik model ve tanecik içi difüzyon modeli kullanarak kinetik parametreler belirlenmiştir. Kinetik modellerin en uygun olanının seçiminde korelasyon katsayısı göz önüne alınarak hesaplamalar yapılmıştır. Kinetik modellerin BA ve MBA ile fosfat adsorpsiyonundan elde edilen grafikler Şekil 4.6, Şekil 4.7, Şekil 4.8'de gösterilmiştir.



Şekil 4.6. Fosfat adsorpsiyonunda birinci dereceden kinetik model grafiği

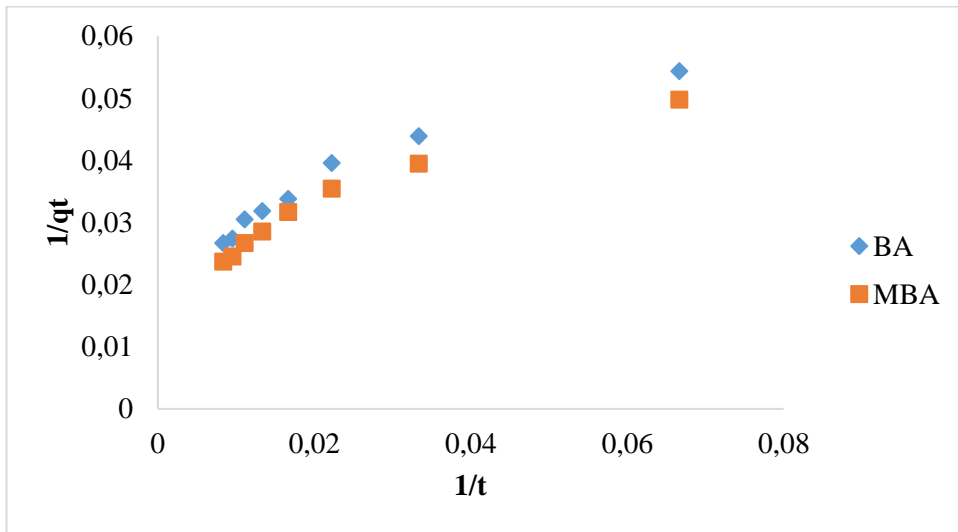


Şekil 4.7. Fosfat adsorpsiyonunda yalancı ikinci dereceden kinetik model grafiği

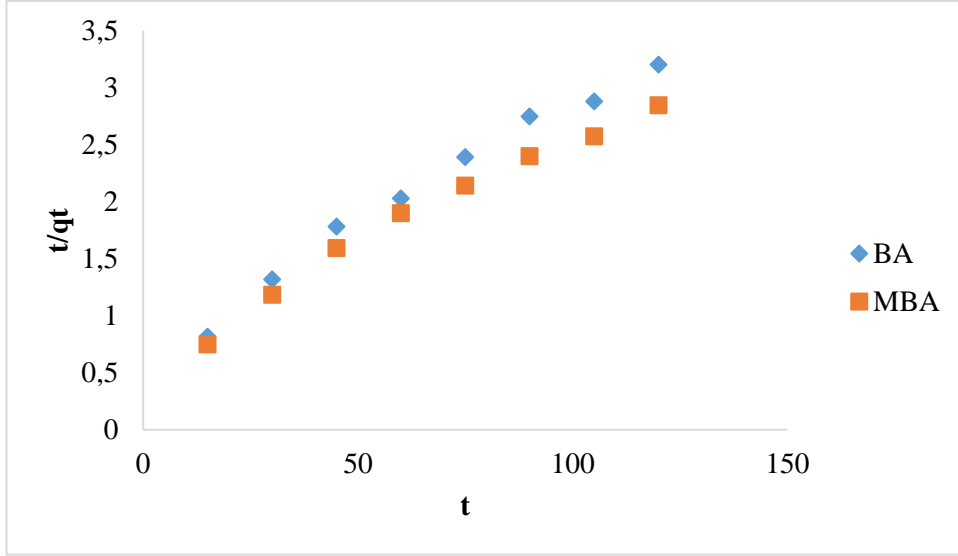


**Şekil 4.8.** Fosfat adsorpsiyonunun partikül içi difüzyon grafiği

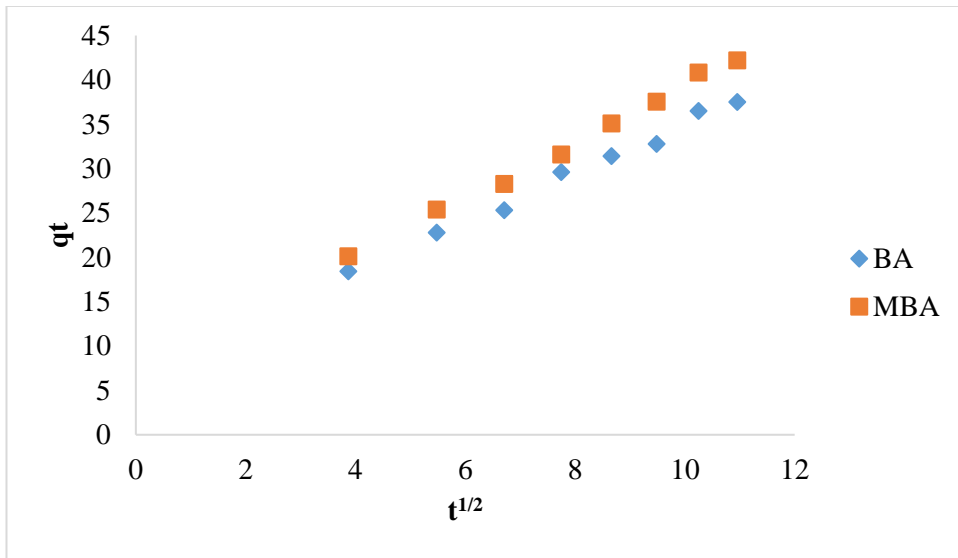
Nitrat adsorpsiyonunda kinetik modellerin incelenmesi için yapılan çalışmalarda 15-120 dk arasında 0,05 g BA ve MBA kullanarak, 50 mL çözelti hacminde, 100 mg/L konsantrasyonda, pH=3'te, 200 rpm karıştırma hızında incelemeler yapılmıştır. Bulunan sonuçlara göre birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve partikül içi difüzyon modellerine göre grafikler oluşturulmuştur. Elde edilen sonuçlara göre kinetik parametreler hesaplanmıştır.



**Şekil 4.9.** Nitrat adsorpsiyonunda birinci dereceden kinetik model grafiği



**Şekil 4.10.** Nitrat adsorpsiyonunda yalancı ikinci dereceden kinetik model grafiği



**Şekil 4.11.** Nitrat adsorpsiyonunda partikül içi difüzyon grafiği

Elde edilen grafiklerden hesaplanan kinetik parametreler Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2'de yer almıştır. Hesaplanan  $R^2$  değerleri göz önüne alındığında en uygun kinetik modelin yalancı ikinci dereceden olduğu görülmektedir. Yalancı ikinci dereceden kinetik modele göre fosfat adsorpsiyonu için adsorpsiyon kapasitesi BA ve MBA için sırasıyla 22,37 mg/g ve 22,73 mg/g olarak bulunmuştur. Teorik olarak elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri deneysel sonuçlarla uyum içindedir. Hız sabitleri ise BA için  $0,0175 \text{ dk}^{-1}$

ve MBA için  $0,055 \text{ dk}^{-1}$  'dir. Fosfat iyonunun adsorpsiyonunda BA ve MBA için parçacık içi difüzyon model grafiği Şekil 4.8'de gösterilmiştir.

**Çizelge 4.1.** Fosfat adsorpsiyonu için kinetik parametreler

Fosfat	T(K)	Birinci derece kinetik model		
		$q_1$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$k_1$ ( $\text{dk}^{-1}$ )	$R^2$
BA	298	22.73	$1,68 \times 10^{-3}$	0.974
MBA	298	21.498	$3.41 \times 10^{-3}$	0.842
	T(K)	Yalancı ikinci derece kinetik model		
		$q_2$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$k_2$ ( $\text{dk}^{-1}$ )	$R^2$
BA	298	22.37	0.0175	0.999
MBA	298	22.73	0.055	0.999
	T(K)	Partikül içi difüzyon modeli		
		$k_p$ ( $\text{mg g}^{-1} \text{ dk}^{-1}$ )	C ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$R^2$
BA	298	0.2997	18,839	0.958
MBA	298	0.1393	21.189	0.77

Nitrat iyonu için hesaplanan kinetik parametreler yalancı ikinci dereceden modele uygun olduğu  $R^2$  değerlerinden anlaşılmaktadır. BA için maksimum adsorpsiyon kapasitesi  $45,45 \text{ mg/g}$  iken MBA için bu değer  $51,81 \text{ mg/g}$  olarak hesaplanmıştır. Hız sabitleri ise BA ve MBA için sırasıyla  $0,00074 \text{ dk}^{-1}$  ve  $0,00060 \text{ dk}^{-1}$ 'dir.

**Çizelge 4.2.** Nitrat adsorpsiyonu için kinetik parametreler

Nitrat	T(K)	Birinci derece kinetik model		
		q <sub>1</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	k <sub>1</sub> (dk <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
BA	298	39,37	18,36	0,935
MBA	298	44,25	19,34	0,938
	T(K)	Yalancı ikinci derece kinetik model		
		q <sub>2</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	k <sub>2</sub> (dk <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
BA	298	45,45	0,00074	0,9818
MBA	298	51,81	0,00060	0,9796
	T(K)	Partikül içi difüzyon modeli		
		k <sub>p</sub> (mg g <sup>-1</sup> dk <sup>-1</sup> )	C (mg g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
BA	298	2,7354	7,6891	0,9922
MBA	298	3,1721	7,5726	0,9965

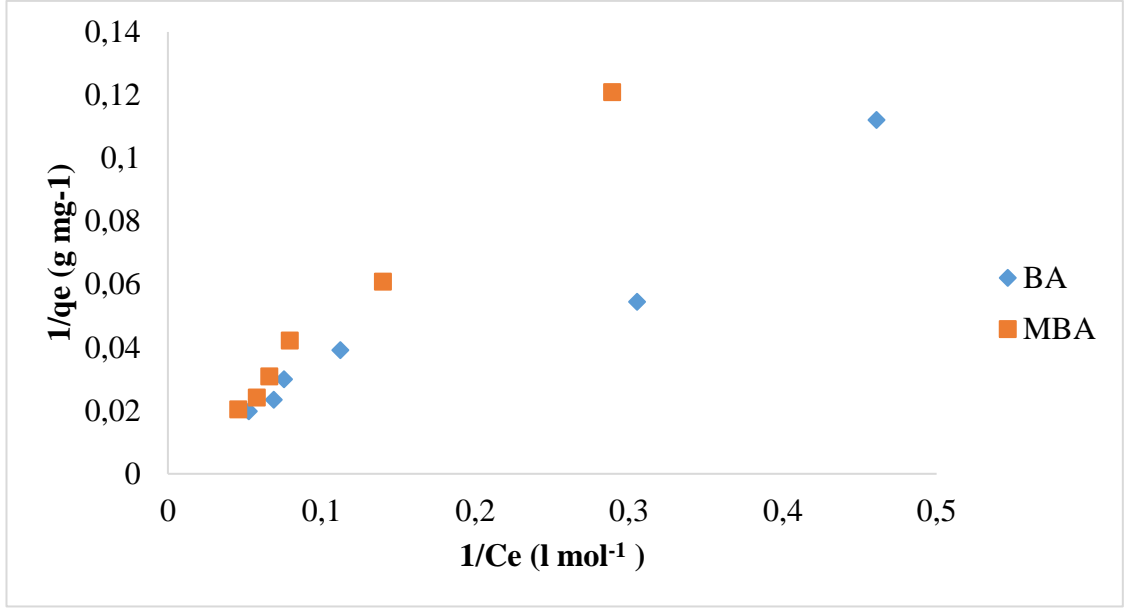
#### 4.4 İzoterm Çalışmaları

Adsorpsiyon prosesini optimize etmek için sulu çözeltilerden fosfat ve nitrat iyonlarının uzaklaştırılması ile ilgili parametreler arasında bir korelasyon kurulması önemlidir. Bu nedenle, adsorpsiyon proseslerinde irdelenen parametrelerden biri de izoterm çalışmalarıdır. Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri en çok kullanılan modelleridir. İzoterm çalışmalarında başlangıç fosfat ve nitrat konsantrasyonları sırasıyla 20-120 mg/L ve 15-90 mg/L olarak alınmıştır. Fosfat adsorpsiyonu için BA ve MBA kullanarak 0,1 g adsorbanla başlangıç çözelti hacmi 50 mL, pH 6'da, oda sıcaklığında, temas süresi 90 dk, 200 rpm karıştırma hızında deneyler gerçekleştirilmiştir. Temas süresi sonunda çözeltiler süzgeç kağıdından geçirildikten

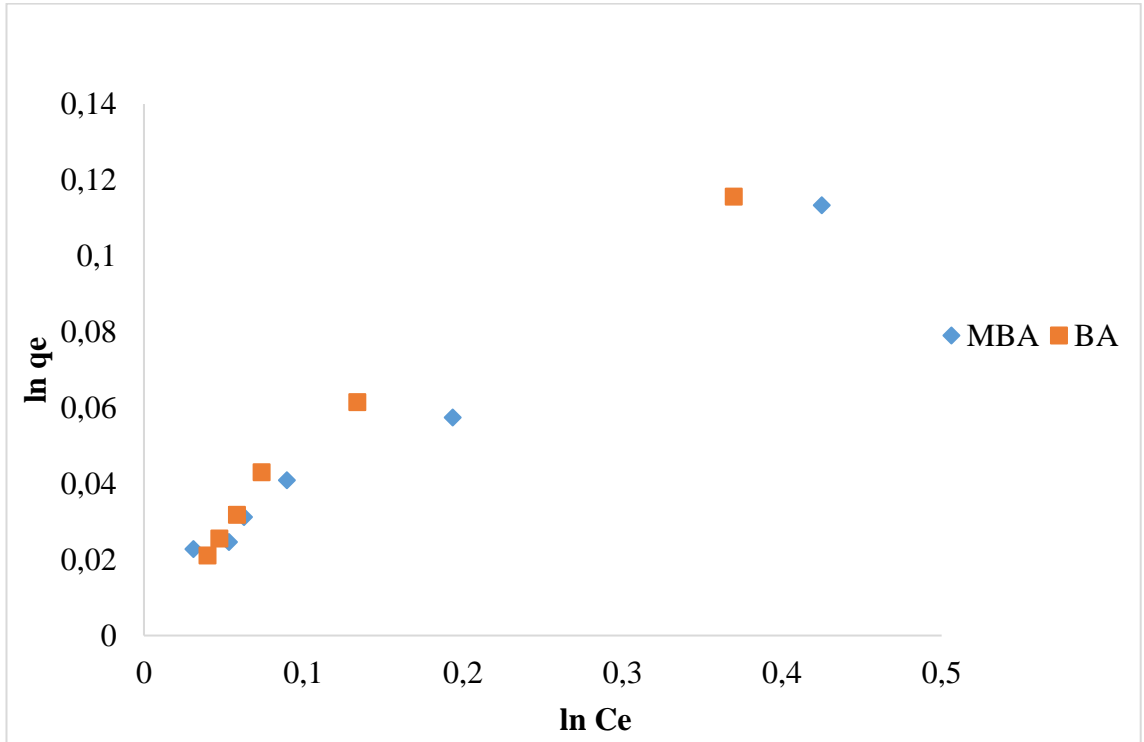
sonra 5000 rpm’de santrifüj edilmiştir. Ardından askorbik asit metoduna göre UV’de 880 nm’de absorbansları ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlara göre kalibrasyon eğrisinden yararlanarak adsorpsiyon kapasiteleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçların Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri uyup uymadığı ilgili izoterm eşitlikleri kullanılarak test edilmiştir. Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri ile ilgili parametreler Çizelge 4.2’de verilmiştir. Çizelgeden görüldüğü gibi Freundlich izoterm modeli Langmuir izoterm modeline göre deneysel sonuçlarla daha fazla uyum göstermektedir. Deneysel sonuçlar adsorban yüzeyinin heterojen olduğunu göstermektedir. Langmuir ve Freundlich izoterm grafikleri sırasıyla Şekil 4.6 ve Şekil 4.7 da verilmektedir. Çizelge 4.2 ve izoterm grafiklerinde görüldüğü gibi BA’nın modifiye edilmesiyle elde edilen MBA’nın adsorpsiyon kapasitesi önemli oranda artmaktadır.

**Çizelge 4.3.** Fosfat ve nitrat adsorpsiyonu için kinetik parametreler

Adsorbent	Langmuir					Freundlich		
	T (K)	$q_{max}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$K_L$ (L.mg <sup>-1</sup> )	$r_L^2$	$R_L$	$K_F$ (L.g <sup>-1</sup> )	n	$r_F^2$
<b>BA</b>								
Fosfat	298	92,59	$5,42 \times 10^{-2}$	0,926	0,083	1,017	3,63	0,972
Nitrat	298	74,07	0,024355	0,910	0,622	2,705	1,46	0,911
<b>MBA</b>								
Fosfat	298	256,4	$9,57 \times 10^{-3}$	0,992	0,465	1,016	4,38	0,999
Nitrat	298	86,21	0,02899	0,944	0,580	4,104	1,57	0,943

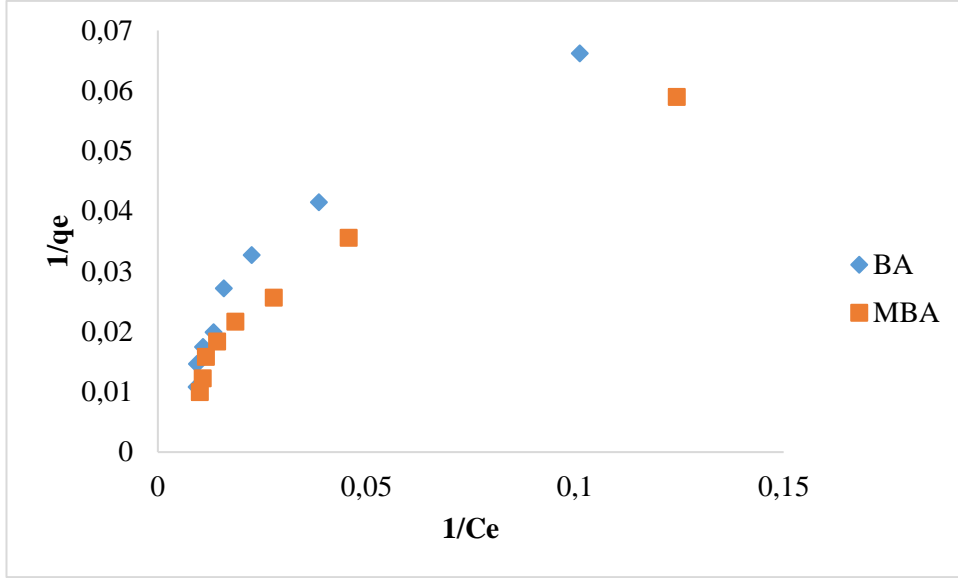


Şekil 4.12. Oda sıcaklığında fosfat adsorpsiyonunun Langmuir izoterm grafiği

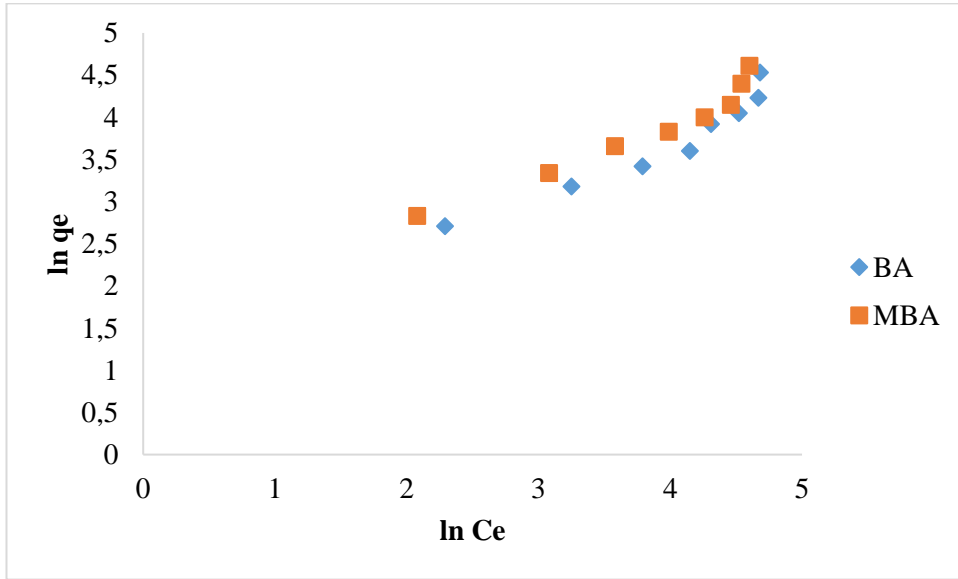


Şekil 4.13. Oda sıcaklığında fosfat adsorpsiyonunun Freundlich izoterm grafiği





Şekil 4.14. Oda sıcaklığında nitrat adsorpsiyonunun Langmuir izoterm grafiği

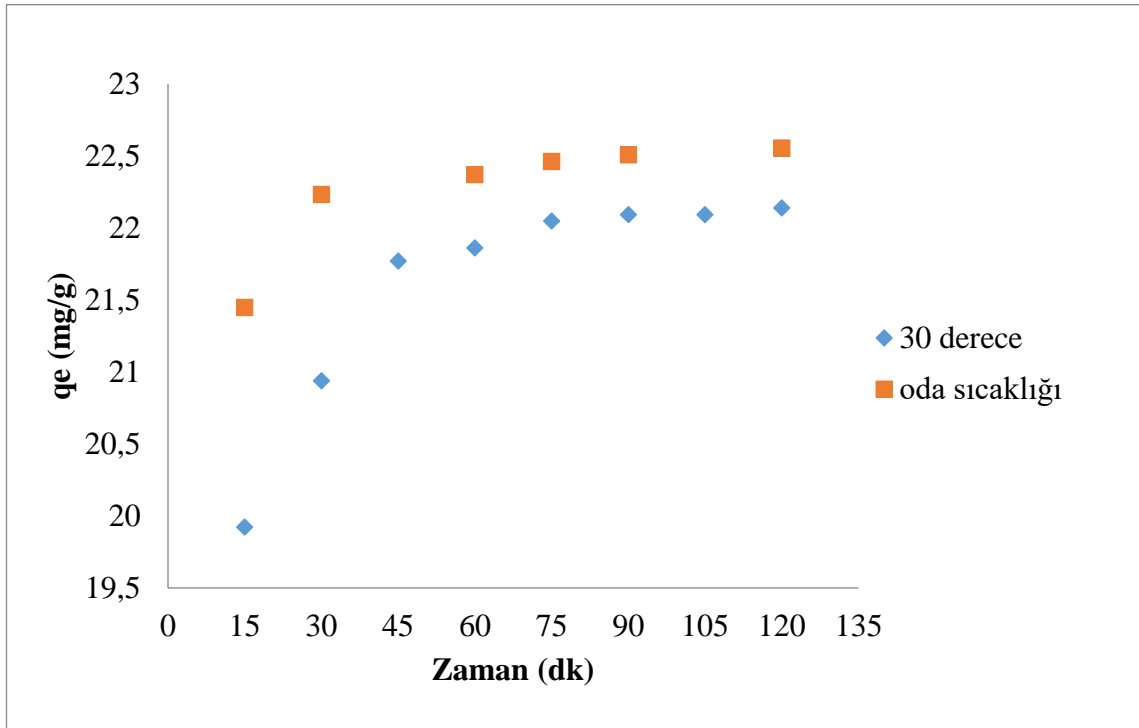


Şekil 4.15. Oda sıcaklığında nitrat adsorpsiyonunun Freundlich izoterm grafiği

#### 4.4.1. Adsorpsiyonun kapasitesi üzerine sıcaklığın etkisi

Fosfat adsorpsiyonunda zamana karşı sıcaklığın etkisini incelemek için; 30 °C ve oda sıcaklığında 25 °C çalışılmıştır. Başlangıç çözelti konsantrasyonu 50 mg/L olacak şekilde 0,1 g MBA ile, çözelti hacmi 50 mL, pH 6, 200 rpm karıştırma hızı, temas süresi 15-120 dakika arasında adsorpsiyon gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil

3.7’de gösterilmiştir. Şekillerde görüldüğü gibi sıcaklık artıka MBA yüzeyde Fosfat iyonunun 25 °C’de 22,55 mg/g dan 30 °C’de 22,13 mg/g’a düştüğü gözlenmiştir. Yüksek sıcaklıklarda taneciklerin termal hareketleri artacağından adsorban ve adsorplanan moleküllerin arasında bulunan van der Waals etkileşimlerinin zayıflar bu nedenle adsorplanan iyonların yüzeyden ayrılması kolaylaşır. Ayrıca sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin azalması BA ve MBA yüzeylerde adsorpsiyonun ekzotermik olarak gerçekleştiğini göstermektedir.

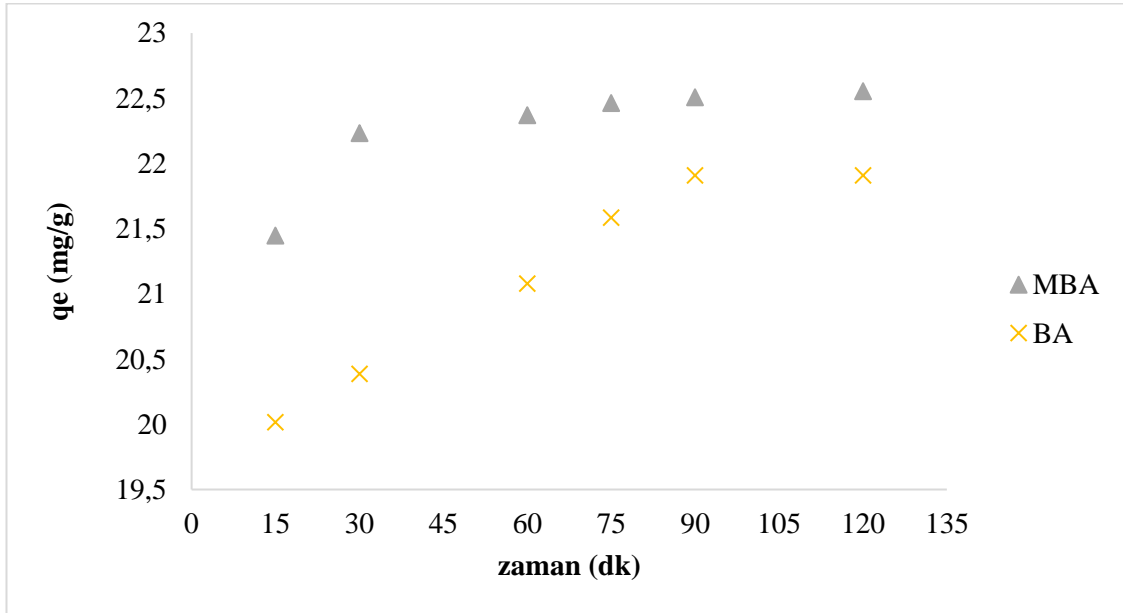


Şekil 4.16. Farklı sıcaklıklarda MBA ile fosfat adsorpsiyonu grafiği

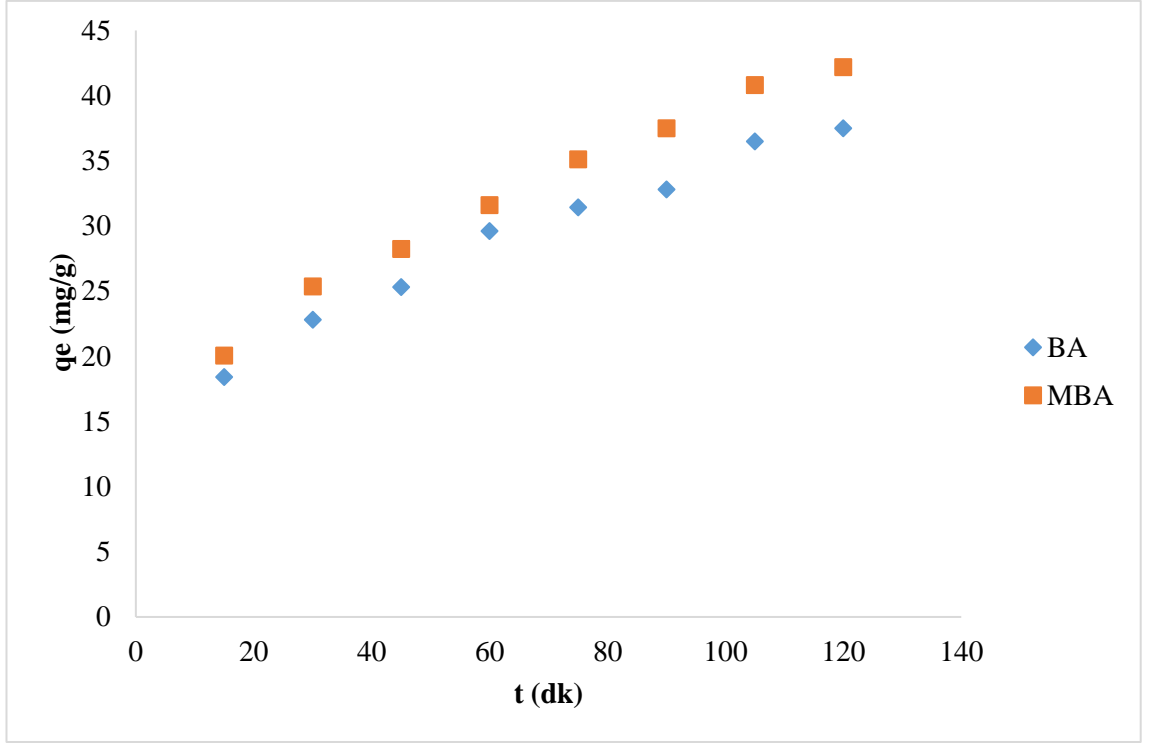
#### 4.4.2. Adsorpsiyon kapasitesi üzerine temas süresinin etkisi

Fosfat adsorpsiyonunda BA ve MBA ile oda sıcaklığında temas süresinin etkisinin incelenmesi için başlangıç çözelti derişimi 50 mg/L, başlangıç çözelti hacmi 50 mL, adsorban miktarı 0,1 g ve pH 6’da deneyler yapılmıştır. 15 ile 120 dakikaları arasında adsorpsiyon 200 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyonun tamamlanmasıyla çözeltiler süzgeç kağıdından geçirildikten sonra 5000 rpm’de 10 dk santrifüj edilmiştir. Askorbik asit metoduna göre UV’de 880 nm’de absorbansları

ölçülmüştür. Adsorpsiyon kapasitelerinin hesabıyla Şekil 4.17 'deki grafik elde edilmiştir. Grafikte görüldüğü üzere BA ve MBA yüzeylerinde fosfat adsorpsiyonu temas süresinin artışıyla hızlı bir artış göstermiştir. BA'ya kıyasla MBA yüzeylerde adsorpsiyon daha hızlı gerçekleştiği görülmektedir. Başlarda adsorpsiyon kapasitesinin her iki yüzeyde hızla gerçekleşmesi çok sayıda işgal edilmemiş adsorban merkezlerinin bulunmasından kaynaklanmaktadır. Temas süresinin uzamasıyla birlikte yüzeyde bulunan adsorban merkezleri azalacağından her iki yüzeyde adsorpsiyon hızı azalmıştır. Adsorpsiyon kapasitesinin 90 dk'ya kadar hızla arttığı bu süreden sonra ise yavaşladığı görülmektedir. Bu durum adsorpsiyonun 90 dk sonunda adsorbanın kapasitesinin doygunluğa ulaştığını belirtmektedir. Fosfat iyonları için BA ve MBA ile 90 dk sonunda adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 21,91 mg/g ve 22,51 mg/g olduğu görülmektedir.



Şekil 4.17. Fosfat adsorpsiyonuna oda sıcaklığında temas süresinin etkisi



**Şekil 4.18.** Nitrat adsorpsiyonuna oda sıcaklığında temas süresinin etkisi

## 5. SONUÇ

Bu araştırmada Balıkesir Bigadiç Bor Minerali zenginleştirme prosesi sırasında açığa çıkan atıkların sulu özeltelerinden fosfat ve nitrat uzaklaştırılabilmesinde bir adsorban olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Kimyasal olarak modifiye edilen atık ile modifiye edilmeden kullanılan adsorbanların sulu özelteleriden anyonik kirliliklerin uzaklaştırılma kapasiteleri belirlenmiştir. Modifiye edilmiş atıkların yüzey yük dağılımları önemli oranda değişmesinden dolayı modifiye olamayan atığa karşı adsorplama kapasitelerinin önemli oranda arttığı gözlenmiştir. Adsorpsiyon işlemleri BA ve MBA ile karşılaştırılmalı olarak incelenmiştir. BA'nın ve MBA'nın SEM görüntüleri incelendiğinde farklı gözenek boyutlarına sahip nano boyutlu taneciklerin her iki adsorbanda farklı dağılım gösterdiği ve polimerle modifikasyonun adsorban yüzeyinde etkileşimlerinden dolayı adsorban yüzeyini önemli oranda artırdığı gözlenmiştir.

Adsorban yüzeylerinde anyonların tutunabilme özellikleri Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygunlukları araştırılmıştır. Sonuçların Freundlich izotermi ile daha fazla uyum içinde olduğu gözlenmiştir. Kinetik araştırmalarda elde edilen sonuçlar her iki adsorban yüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyonların yalancı ikinci dereceden kinetik modelle uyum içinde olduğunu göstermiştir.

Ülkemizde bor minerali zenginleştirme sürecinde oluşan atıklar zenginleştirilen mineral ayrımı dikkate alınmadan suni olarak oluşturulan açık alanlara atılmaktadır. Bu şekilde yapılan atık depolama işlemlerinden dolayı atık bölgelerinden alınan örnekler kimyasal içerik bakımından farklılık göstermektedir. Bu problem bu atıkların olası bir adsorban olarak tercih edilmesi durumunda yapılacak çalışmalarda bir takım zorlukları beraberinde getirecektir. Bu nedenle bu atıklarla ilgili yapılan çalışmalar pilot ölçekte tasarlanarak atıkların endüstriyel uygulamalarda adsorban olarak kullanılabilirliğine yönelik çalışmaların yapılması ve alınan sonuçlar doğrultusunda atık depolama konusunda farklı yaklaşımların geliştirilmesi büyük önem arz etmektedir.

## KAYNAKLAR

- Abas, S. N. A., İsmail, M. H. S., Kamal, M. L., Izhar, S. (2013). Adsorption Process of Heavy Metals by Low-Cost Adsorbent: A Review. *World Applied Sciences Journal*, 28 (11): 1518-1530.
- Abdelhay, A., Bsoul, A. A., Al-Othman, A., Al-Ananzeh, N. M., Jum'h, I., Al-Taani, A. A. (2018). Kinetic and thermodynamic study of phosphate removal from water by adsorption onto (*Arundo donax*) reeds. *Adsorption Science & Technology*, 36(1-2): 46-61.
- Akkurt, F., Alıcılar, A., Şendil, O. (2002). Sularda bulunan nitratın adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılması. *Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der.*, 17: 83-91.
- Altundoğan, H. S., Bahar, N., Müjde, B., Tümen, F. 2007. The use of sulphuric acid-carbonization products of sugar beet pulp in Cr(VI) removal. *Journal of Hazardous Materials*, 144: 255-264. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.10.018
- Atar, N., Olgun, A. (2007). Removal of acid blue 062 on aqueous solution using calcinated colemanite ore waste. *Journal of Hazardous Materials*, 146: 171-179. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.12.002
- Atar, N., Olgun, A. (2009). Removal of basic and acid dyes from aqueous solutions by a waste containing boron impurity. *Desalination*, 249: 109-115. doi:10.1016/j.desal.2008.12.045
- Atar, N., Olgun, A., Wang, S., Liu, S. (2011). Adsorption of anionic dyes on boron industry waste in single and binary solutions using batch and fixed-bed systems. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 56: 508-516. dx.doi.org/10.1021/je100993m
- Atar, N. (2012). Sulu çözümlerden anyonik tekstil boyarmaddelerin, fosfatın ve nitratın bor endüstri atığı kullanarak kesikli ve sürekli sistemlerde adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi. Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi'nden erişildi.
- Avşar Karakelle, S. B. (2019). Fonksiyonelleştirilmiş manyetik nanopartiküllerin sentezi ve boyar madde adsorpsiyonunda kullanılması. Yüksek Lisans Tezi. Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi'nden erişildi.
- Çelik, A., Yılmaz, K., Canpolat, O., Al-mashhadani, M. M., Aygörmmez, Y., Uysal, M. (2018). High-temperature behavior and mechanical characteristics of boron waste additive metakaolin based geopolymer composites reinforced with synthetic fibers. *Construction and Building Materials*, 187: 1190-1203. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.08.062
- Çiçek, B., Karadağlı, E., Duman, F. (2018). Use of boron mining waste as an alternative to boric acid (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) in opaque frit production. *Ceramics International*, 44: 14264-14280.
- Çolak, F., Yazıcıoğlu, D., Atar, N., Olgun, A. (2011). Biosorption of lead from aqueous solutions by *Bacillus* strains possessing heavy-metal resistance. *Chemical Engineering Journal*, 173: 422-428. doi:10.1016/j.cej.2011.07.084
- Dong, Q., Shi, S., Xie, Y., Wang, Y., Zhang, X., Wang, X., Guo, S., Zhu, L., Zhang, G., Xu, D. (2020). Preparation of mesoporous zirconia ceramic fibers modified by dual surfactants and their phosphate adsorption characteristics. *Ceramics International*, 46: 14019-14029.
- Du, X., Wang, C.Y., Chen, M. M., Zhao, S., Wang, J. (2010). Effects of carbonization

- temperature on microstructure and electrochemical performances of phenolic resin-based carbon spheres. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 71: 214-218. doi:10.1016/j.jpcs.2009.11.007
- El-Ashtoukhy, E-S.Z., Amin, N. K., Abd El-Latif, M. M., Bassyouni, D. G., Hamad, H. A. (2017). New insights into the anodic oxidation and electrocoagulation using a self-gas stirred reactor: A comparative study for synthetic C.I Reactive Violet 2 wastewater. *Journal of Cleaner Production*, 167: 432-446. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.08.174>
- Esmaeili, A., Beni, A. A. (2020). Biosorption, an efficient method for removing heavy metals from industrial effluents: A Review. *Environmental Technology & Innovation*, 17: 100503.
- Fan, C., Zhang, Y. (2018). Adsorption isotherms, kinetics and thermodynamics of nitrate and phosphate in binary systems on a novel adsorbent derived from corn stalks. *Journal of Geochemical Exploration*, 188: 95-100. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2018.01.020>
- Garcia-Segura, S., Ocon, J. D., Chong, M. N. (2018). Electrochemical oxidation remediation of realwastewater effluents-A review. *Process Safety and Environmental Protection*, 113: 48-67. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.09.014>
- Gupta, V. K., Agarwal, S., Olgun, A., Demir, H. İ., Yola, M. L., Atar, N. (2016). Adsorptive properties of molasses modified boron enrichment waste based nanoclay for removal of basic dyes. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 34: 244-249. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2015.11.017>
- Gusain, R., Gupta, K., Joshi, P., Khatri, O. P. (2019). Adsorptive removal and photocatalytic degradation of organic pollutants using metal oxides and their composites: A comprehensive review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 272: 102009.
- Halajnia, A., Oustan, S., Najafi, N., Khataee, A.R., Lakzian, A., (2013). Adsorption–desorption characteristics of nitrate, phosphate and sulfate on Mg–Al layered double hydroxide. *Applied Clay Science*, 80-81: 305-312.
- Halıcı, Z. (2016). Sulu çözeltilerden adsorpsiyon yöntemiyle fosfat giderimi. Yüksek Lisans Tezi. Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi'nden erişildi.
- Hamoudi, S., Belkacemi, K. 2013. Adsorption of nitrate and phosphate ions from aqueous solutions using organically-functionalized silica materials: Kinetic modeling. *Fuel*, 110: 107-113. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2012.09.066>
- Ho, Y. S., McKay, G. (1998). Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. *Process Saf. Environ. Prot.*, 76: 183–191.
- Johir, M. A. H., Pradhan, M., Loganathan, P., Kandasamy, J., Vigneswaran, S. (2016). Phosphate adsorption from wastewater using zirconium (IV) hydroxide: Kinetics, thermodynamics and membrane filtration adsorption hybrid system studies. *Journal of Environmental Management*, 167: 167-174. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.11.048>
- Karthikeyan, P., Meenakshi, S. (2020). Development of sodium alginate@ZnFe-LDHs functionalized beads: Adsorption properties and mechanistic behaviour of phosphate and nitrate ions from the aqueous environment. *Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, 3: 42–50.
- Keyis, D. (2020). 3,4-dihidroksi benzaldehit ile modifiye edilmiş kitosan'ın

- hazırlanması ve sulu ortamlardan bor adsorpsiyon özelliklerinin araştırılması. Yüksek Lisans Tezi. Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi'nden erişildi.
- Kıvanç, B. (2011). Adsorpsiyon ve iyon değişimi yöntemi ile sulu çözeltilerden fosfat gideriminin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi'nden erişildi.
- Kobya, M. (2004). Removal of Cr (VI) from aqueous solutions by adsorption onto hazelnut shell activated carbon: kinetic and equilibrium studies. *Bioresource Technology*, 91: 317-321. doi:10.1016/j.biortech.2003.07.001
- Köroğlu, L., Ayas, E. (2018). A systematic study on solid-state synthesis of monticellite (CaMgSiO<sub>4</sub>) based ceramic powders obtained from boron derivative waste. *Advanced Powder Technology*, 29: 2835-2844. https://doi.org/10.1016/j.apt.2018.08.003
- Kumar, A., Nidheesh, P. V., Kumar, M. S. (2018). Composite wastewater treatment by aerated electrocoagulation and modified peroxi-coagulation processes. *Chemosphere*, 205: 587-593. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.04.141
- Kumar, P. S., Korving, L., Keesman, K. J., Loosdrecht M. C. M., Witkamp, G. J. (2019). Effect of pore size distribution and particle size of porous metal oxides on phosphate adsorption capacity and kinetics. *Chemical Engineering Journal*, 358: 160-169.
- Küçükgül, E. Y. (2004). Ticari aktif karbon üretimi ve özelliklerinin belirlenmesi. Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi, 6: 41-56.
- Lagergren, S., (1898). Zur Theorie der Sogenannten Adsorption Gelöster Stoffe Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar, 24: 1–39.
- Li, F., Zhou, T. (2020). Effects of objective and subjective environmental pollution on well-being in urban China: A structural equation model approach. *Social Science & Medicine*, 249: 112859. https://doi.org/10.1016/j.socscimed.2020.112859
- Liu, T., Zheng, S., Yang, L. (2019). Magnetic zirconium-based metal–organic frameworks for selective phosphate adsorption from water. *Journal of Colloid and Interface Science*, 552: 134-141.
- Matheri, A. N., Eloko, N. S., Ntuli, F., Ngila, J. C. (2020). Influence Of Pyrolyzed Sludge Use As An Adsorbent In Removal Of Selected Trace Metals From Wastewater Treatment. Case Studies in Chemical and Environmental Engineering, 100018.
- Meenakshi, S., Banu, H. A. T., Karthikeyan, P. (2019). Comparative studies on revival of nitrate and phosphate ions using quaternized corn husk and jackfruit peel. *Bioresource Technology Reports*, 8: 100331. https://doi.org/10.1016/j.biteb.2019.100331
- Meenakshi, S., Banu, H. A. T., Karthikeyan, P., Vigneshwaran, S. (2020). Adsorptive performance of lanthanum encapsulated biopolymer chitosan-kaolin clay hybrid composite for the recovery of nitrate and phosphate from water. *International Journal of Biological Macromolecules*, 154: 188-197. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.03.074
- Meenakshi, S., Karthikeyan, P. (2020). Enhanced removal of phosphate and nitrate ions by a novel Zn-Fe LDHs-activated carbon composite. *Sustainable Materials and Technologies*, 25: e00154. https://doi.org/10.1016/j.susmat.2020.e00154
- Mo, J., Yang, Q., Zhang, W., Zhang, N., Zheng, Y., Zhang, Z. (2018). A review on



- agro-industrial waste (AIW) derived adsorbents for water and wastewater treatment. *Journal of Environmental Management*, 227: 395-405. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.08.069>
- Mustapha, S., Ndamitso, M.M., Abdulkareem, A. S., Tijani, J. O., Mohammed, A. K., Shuaib, D. T. (2019). Potential of using kaolin as a natural adsorbent for the removal of pollutants from tannery wastewater. *Heliyon*, e02923.
- Nakarmi, A., Viswanathan, T., Bourdo, S. E., Ruhl, L., Kanel, S., Nadagouda, M., Alla, P. K., Pavel, I. (2020). Benign zinc oxide betaine-modified biochar nanocomposites for phosphate removal from aqueous solutions. *Journal of Environmental Management*, 272: 111048. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111048>
- Odiete, W. E. (2020). Novel metric for managing the protection of humanity and the environment against pollution and its adverse effects. *Heliyon*, 6: e05555.
- Ofomaja, A. E., Ho, Y. S. (2007). Equilibrium sorption of anionic dye from aqueous solution by palm kernel fibre as sorbent. *Dyes and Pigments*, 74: 60-66.
- Olgun, A., Atar, N. (2009). Equilibrium and kinetic adsorption study of Basic Yellow 28 and Basic Red 46 by a boron industry waste. *Journal of Hazardous Materials*, 161: 148-156. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.03.064
- Olgun, A., Atar, N. (2012). Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies for the adsorption of lead (II) and nickel (II) onto clay mixture containing boron impurity. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18: 1751-1757. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2012.03.020>
- Olgun, A., Atar, N., Wang, S. (2013). Batch and column studies of phosphate and nitrate adsorption on waste solids containing boron impurity. *Chemical Engineering Journal*, 222: 108-119. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.02.029>
- Özcan, A., Ömeroğlu, Ç., Erdoğan, Y., Özcan, A. S. (2007). Modification of bentonite with a cationic surfactant: An adsorption study of textile dye Reactive Blue 19. *Journal of Hazardous Materials*, 140: 173-179.
- Öztürk, M., Sevim, U. K., Akgöl, O., Ünal, E., Karaaslan, M. (2020). Investigation of the mechanic, electromagnetic characteristics and shielding effectiveness of concrete with boron ores and boron containing wastes. *Construction and Building Materials*, 252: 119058. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119058>
- Öztürk, N., Kavak, D. (2005). Adsorption of boron from aqueous solutions using fly ash: Batch and column studies. *Journal of Hazardous Materials*, B127: 81-88. doi:10.1016/j.jhazmat.2005.06.026
- Qiao, H., Mei, L., Liu, H., Peng, C., Ke, F., Hou, R., Wan, X., Cai, H., Chen, G. (2019). Adsorption of nitrate and phosphate from aqueous solution using amine cross-linked tea wastes. *Applied Surface Science*. 483: 114-122. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.03.147>
- Rau, J. Y., Wey, M. Y., Lin, M. D., Tseng, H. H., Chiang, B. C. (2010). Evaluation of SO<sub>2</sub> oxidation and fly ash filtration by an activated carbon fluidized-bed reactor: The effects of acid modification, copper addition and operating condition. *Fuel*, 89: 732-742. doi:10.1016/j.fuel.2009.10.017
- Rauf, M. A., Bukallah, S. B., Hamour, F. A., Nasir, A. S. (2008). Adsorption of dyes from aqueous solutions onto sand and their kinetic behavior. *Chemical Engineering Journal*, 137: 238-243. doi:10.1016/j.cej.2007.04.025
- Ray, S. S., Gusain, R., Kumar, N. (2020). Adsorption equilibrium isotherms, kinetics

- And thermodynamics: Carbon Nanomaterial-Based Adsorbents for Water Purification, Ed.: Deans, M., Holt, S., Henriques, M. C., Joseph, P., Harris, G., Typeset by MPS Limited, Chennai, India, pp: 101-118.
- Rudi, N. N., Muhamad, M. S., Chuan, L.T., Alipal, J., Omar, S., Hamidon, N., Hamid, N. H. A., Sunar, N. M., Ali, R., Harun, H. (2020). Evolution of adsorption process for manganese removal in water via agricultural waste adsorbents. *Heliyon*, 6:e05049.
- Sakr, F., Alahiane, S., Sennaoui, A., Dinne, M., Bakas, I., Assabbane, A. (2019). Removal of cationic dye (Methylene Blue) from aqueous solution by adsorption on two type of biomaterial of South Morocco. *Materials Today: Proceedings*, 22: 93-96.
- Saravanan, N., Sasikumar, K. S. K. (2019). Waste water treatment process using Nano TiO<sub>2</sub>. *Materials Today: Proceedings*, 143: 2214-7853.
- Senthilkumaar, S., Kalaamani, P., Subburaam, C. V. (2006). Liquid phase adsorption of Crystal violet onto activated carbons derived from male flowers of coconut tree. *Journal of Hazardous Materials*, B136: 800–808.
- Sözüğeçer, S. (2013). Manyetik-poli(etilenglikoldimetakrilat-n-vinil-2-pirolidon) sentezi, karakterizasyonu ve sulu çözeltilerden ağır metal iyonları adsorpsiyon parametrelerinin araştırılması. Yüksek Lisans Tezi. Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi'nden erişildi.
- Taleb, M. F. A., Mahmoud, G. A., Hegazy, E. A., Elsigeny, S. M. (2008). Adsorption and desorption of phosphate and nitrate ions using quaternary (polypropylene-g-N,N-dimethylamino ethylmethacrylate) graft copolymer. *Journal of Hazardous Materials*, 159: 372–379. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.02.028
- Tien, C. (2019). Introduction to Adsorption. India, 216 pp.
- Türkyılmaz, M., Küçükçongar, S., Özyaytekin, İ. (2020). Hidrotermal yöntemle sentezlenmiş Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparçacıklarının sulardan nitrat gideriminde kullanımı. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 24: 323-332. DOI: 10.19113/sdufenbed.641298
- Wang, S., Ang, H. M., Tade, M. O. (2008). Novel applications of red mud as coagulant, adsorbent and catalyst for environmentally benign processes. *Chemosphere*, 72: 1621-1635. doi:10.1016/j.chemosphere.2008.05.013
- Wang, Y., Yu, Y., Li, H., Shen, C. (2016). Comparison study of phosphorus adsorption on different waste solids: Fly ash, red mud and ferric–alum water treatment residues. *Journal of Environmental Sciences*, 50: 79-86. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jes.2016.04.025>
- Wang, H., Guo, D., Fu, P., Huang, Y., Liu, Y., Lv, W., Wang, F. (2018). Diatomite precoat filtration for wastewater treatment: Filtration performance and pollution mechanisms. *Chemical Engineering Research and Design*, 137: 403-411. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.06.036>
- Wang, Y., Xie, X., Chen, X., Huang, C., Yang, S. (2020). Biochar-loaded Ce<sup>3+</sup>-enriched ultra-fine ceria nanoparticles for phosphate adsorption. *Journal of Hazardous Materials*, 396: 122626.
- Wu, K., Li, Y., Huang, Q., Yang, S., Wang, W., Jin, P., Liu, T. (2019). The simultaneous adsorption of nitrate and phosphate by an organicmodified aluminum-manganese bimetal oxide: Adsorption properties and mechanisms. *Applied Surface Science*, 478: 539-551. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.01.194>

- Xie, F., Dai, Z., Zhu, Y., Li, G., Li, H., He, Z., Geng, S., Wu, F. (2019). Adsorption of phosphate by sediments in a eutrophic lake: Isotherms, kinetics, thermodynamics and the influence of dissolved organic matter. *Colloids and Surfaces A*, 562: 16-25.
- Xiong, J., Qin, Y., Islam, E., Yue, M., Wang, W. (2011). Phosphate removal from solution using powdered freshwater mussel shells. *Desalination*, 276: 317-321. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.06.103
- Yadav, D., Kapur, M., Kumar, P., Mondal, M. K. (2015). Adsorptive removal of phosphate from aqueous solution using rice husk and fruit juice residue. *Process Safety and Environmental Protection*, 94: 402-409.
- Yagub, M. T., Sen, T. K., Afroze, S., Ang, H. M. (2014). Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 209: 172-184.
- Yang, X., Xiong, J., Islam, E., He, Z., Mahmood, Q., Liu, D. (2008). Phosphate removal from solution using steel slag through magnetic separation. *Journal of Hazardous Materials*, 152: 211-215.
- Yin, Q., Wang, R., Zhao, Z., Ren, H. (2018). Evaluation of nitrate and phosphate adsorption on Al-modified biochar: Influence of Al content. *Science of the Total Environment*, 631-632: 895-903. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.091>
- Zabaniotou, A., Stavropoulos, G., Skoulou, V. (2008). Activated carbon from olive kernels in a two-stage process: Industrial improvement. *Bioresource Technology*, 99: 320-326. doi:10.1016/j.biortech.2006.12.020
- Zafisah, N. S., Ang, W. L., Mohammad, A. W., Hilal, N., Johnson, D. J. (2020). Interaction between ballasting agent and flocs in ballasted flocculation for the removal of suspended solids in water. *Journal of Water Process Engineering*, 33: 101028. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.101028>
- Zdravkovic, A., Cvetkovic, V., Saric, K., Pacevski, A., Rosic, A., Eric, S. (2020). Waste rocks and medieval slag as sources of environmental pollution in the area of the Pb-Zn Mine Rudnik (Serbia). *Journal of Geochemical Exploration*, 218: 106629.
- Zou, Y., Zhang, R., Wang, L., Xue, K., Chen, J. (2020). Strong adsorption of phosphate from aqueous solution by zirconium-loaded Ca-montmorillonite. *Applied Clay Science*, 192: 105638.

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Pelin Sevinç  
Doğum Yeri ve Tarihi : Bursa 01/12/1991  
Yabancı Dil : İngilizce

Eğitim Durumu  
Lise : Malcılar Lisesi  
Lisans : Bursa Uludağ Üniversitesi/Fen Edebiyat Fakültesi  
Kimya Bölümü  
Yüksek Lisans : Bursa Uludağ Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

İletişim (e-posta) : plnsvnc@gmail.com  
İş Deneyimi : RB Karesi Tekstil / Ar-Ge / 26.08.2019-Devam  
Yayımları : Olgun, A., Kara, A., Sevinç, P. (2019). Modifiye Edilmiş  
Bor İçeren Kompozit Malzeme Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Cr (VI) Adsorpsiyonu.  
Uluslararası Bor Sempozyumu, 17-19 Nisan 2019, Nevşehir. (Sözlü sunum)