

Şartlandırılmış Zeolit - Klinoptilolit Minerali ile Bakır Gideriminin Araştırılması

İlknur ŞENTÜRK^{1*} 

Öz

Bu çalışmada ilk etapta doğal (H-Zt), kimyasal şartlandırma yapılmış (KOH-Zt) ve şartlandırma sonrası Fe₃O₄ manyetik nanopartiküller ile yükleme yapılmış (KOH-Zt/Fe₃O₄) olmak üzere üç farklı klinoptilolit ile Cu(II) giderimi konsantrasyon ve pH'ya bağlı olarak araştırılmıştır. Ardından en iyi verim alınan adsorbent KOH-Zt ile çalışmalara devam edilerek, temas süresi, başlangıç metal konsantrasyonu, adsorbent dozajı ve sıcaklığın etkisi araştırılmıştır. KOH ile kimyasal şartlandırma işleminin Cu(II) gideriminde daha etkili olduğu, 30 mg/L Cu(II) konsantrasyonunda %77,61 giderim sağlandığı görülmüştür. Maksimum Cu(II) adsorpsiyon kapasitesi 50 mg/L Cu(II) konsantrasyonunda 8,91 mg/g'dır. Langmuir izoterm modelinin adsorpsiyon dengesini en iyi tanımladığı anlaşılmıştır. Adsorpsiyon kinetik verisi ikinci derece reaksiyon kinetiği ile uyumludur. Termodinamik hesaplar adsorpsiyonun kendiliğinden ve endotermik olduğunu göstermektedir. Çalışmadan elde edilen tüm veriler etkili ve ucuz bir adsorbent olan klinoptilolit üzerine uygulanan kimyasal şartlandırma sonrası elde edilen KOH-Zt adsorbentin, Cu(II) adsorpsiyonu için tercih edilebilir olduğunu göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Bakır, Klinoptilolit, Şartlandırma, İzoterm, Kinetik

Investigation of Copper Removal by Conditioned Zeolite - Clinoptilolite Mineral

Abstract

In this study, Cu(II) removal with three different types of clinoptilolite, which is natural (H-Zt), chemically conditioned (KOH-Zt), and loaded with Fe₃O₄ magnetic nanoparticles after chemical conditioning (KOH-Zt/Fe₃O₄), was investigated depending on concentration and pH in the first step. Then, the studies were continued with the adsorbent KOH-Zt with the best efficiency, and the effects of contact time, initial metal concentration, adsorbent dosage, and temperature were investigated. It was observed that chemical conditioning with KOH was more effective in removing Cu(II) and 77.61% removal was achieved at 30 mg/L Cu(II) concentration. Maximum Cu(II) adsorption capacity is 8.91 mg/g at 50 mg/L Cu(II) concentration. It was understood that the Langmuir isotherm model best describes the adsorption equilibrium. Adsorption kinetic data is compatible with second-order reaction kinetics. Thermodynamic calculations show that adsorption is spontaneous and endothermic. All the data obtained from the study show that the KOH-Zt adsorbent obtained after chemical conditioning applied on clinoptilolite, which is an effective and inexpensive adsorbent, is preferable for Cu(II) adsorption.

Keywords: Adsorption, Copper, Clinoptilolite, Conditioning, Isotherm, Kinetics.

¹Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Sivas, Türkiye, ilknur.senturk@gmail.com

¹<https://orcid.org/0000-0002-8217-2281>

1. Giriş

Endüstri ve sanayideki hızlı gelişmeyle birlikte alıcı sulara deşarj edilen ağır metal miktarı her geçen gün daha da artmaktadır. Bu ağır metallere birisi olan ve polisaj, madencilik, boya, metal kaplama, matbaacılık gibi endüstrilerden önemli miktarda salınan bakır; eser miktarlarda da olsa tüm biyolojik canlılar için gerekli olan bir elementtir (Jain ve ark., 2018). Fakat eser miktardaki maruz kalma sınır değeri aşıldığında karaciğer ve böbrek hasarı, baş dönmesi, baş ağrısı, mide bulantısı, kusma ve mide krampları gibi çeşitli sağlık tehditleri oluşturur (Sharma ve ark., 2021). Biyolojik canlıların zarar görmemesi için endüstriyel atıksular içindeki bakır metalinin ekonomik ve uygun yöntemler ile mutlaka sulardan uzaklaştırılması ve yönetmeliklerde verilen sınır değerin altına düşürülmesi gerekir (Şimşek, 2018).

Ağır metal giderimi için kimyasal çöktürme, iyon değişimi, ters ozmos ve adsorpsiyon gibi birçok yöntem kullanılmakla birlikte ucuz olması, çevre dostu olması ve ikincil atık oluşturmaması, verimli ve uygulanabilir olması vb. nedenlerle en çok tercih edilen yöntemlerden birisi adsorpsiyondur (Topal Canbaz ve ark., 2022). Endüstriyel atıksulardaki bakır konsantrasyonu 20-200 mg/L arasında değişmektedir. USEPA tarafından yayınlanan Ulusal Tavsiye Edilen Su Kalitesi Kriterleri'ne (İnsan Sağlığı Kriter Tablosu) göre su + organizma tüketimi için bakır değerinin 1,3 µg/L'yi geçmemesi gerekir (USEPA, 2002).

Dünyada ve Türkiye'de rezerv olarak en çok bulunan doğal zeolit minerallerinden birisi de klinoptilolittir. Madencilik açısından kolay işletilebilir olması ve yüksek iyon değiştirme kapasitesinden ötürü arıtma işlemlerinde özellikle de adsorpsiyonda tercih edilmektedir. Bu çalışmada; adsorbent olarak seçilen doğal zeolit minerali klinoptilolit ham ve şartlandırılmış olarak kullanılmış olup, Cu(II) iyonlarını içeren çözeltiler ile adsorpsiyon işlemi yapılmış ve adsorpsiyon kapasiteleri belirlenmiştir. Hazırlanan adsorbentler arasından (H-Zt, KOH-Zt ve KOH-Zt/Fe₃O₄) Cu(II) giderimi için en verimli adsorbent türü seçildikten sonra adsorpsiyon mekanizmasını açıklayacak izoterm, kinetik ve termodinamik modeller hesaplanmıştır. Bu çalışma, manyetik ve kimyasal yolla şartlandırma işlemine maruz bırakılan klinoptilolit mineralinin, bakır gideriminde göstermiş olduğu performansın belirlenmesi açısından önemlidir.

2. Materyal ve Metot

2.1. Adsorbent Hazırlanması

400 mikron boyutundaki doğal zeolit materyalleri Manisa, Gördes’de yer alan Rota Madencilik’ten temin edilmiştir. Kullanılan klinoptilolitin kimyasal kompozisyonu Tablo 1’de verilmiştir.

Tablo 1. Kullanılan klinoptilolitin XRF spektrometresi ile analiz edilen kimyasal içeriği (URL-1)

SiO₂	65-72	Fe₂O₃	0,7-1,9	MnO	0-0,08
Al₂O₃	10-12	MgO	0,9-1,2	Cr₂O₃	0-0,01
CaO	2,4-3,7	Na₂O	0,1-0,5	P₂O₅	0,02-0,03
K₂O	2,5-3,8			SiO₂/Al₂O₃	5,4-7,2

Not: Tüm değerler % olarak verilmiştir.

Malzeme içindeki tozu, kiri ve diğer safsızlıkları gidermek için yıkama suyunda bulanıklık kalmayana kadar deiyonize (DI) su ile iyice yıkanmıştır. Ardından çözünebilir ve istenmeyen materyallerin giderimi için yıkanan zeolit 0,1 M HCl ile arıtılmıştır. Daha sonra yıkama suyu pH’ı nötr olana kadar DI su ile birkaç kez yıkanmış ve 24 saat süresince 250°C’de etüvde kurutulduktan sonra ağzı kapalı polietilen şişeler içinde saklanmıştır. Elde edilen bu materyal ham zeolit (H-Zt) olarak isimlendirilmiştir. Ardından hazırlanan adsorbentin (H-Zt) adsorpsiyon kapasitesini artırmak için, malzeme KOH ile kimyasal şartlandırma ve şartlandırma sonrası Fe₃O₄ magnetik nanopartiküller ile yükleme işlemlerine maruz bırakılarak iki farklı adsorbent daha elde edilmiştir. Bu adsorbentlerin nasıl hazırlandığı aşağıda açıklanmıştır.

2.1.1. KOH ile Şartlandırma

10 g H-Zt 1,5 M 100 mL KOH ile 200 rpm de 3 saat karıştırılmıştır. Ardından DI su ile yıkanıp 24 saat 90°C’de kurutulmuştur. Ardından kuruyan materyal %35’lik HNO₃ içinde 200 rpm de 24 saat bekletildikten sonra süzölmüş ve yıkama suyu (filtrat) pH’ı 7 olana kadar DI su ile yıkanmıştır. Yıkama işlemi sonunda 24 saat 80°C’de kurutularak kullanıma hazır hale getirilmiştir (Amin ve ark., 2017; Cheng ve ark., 2020). Elde edilen malzeme, KOH ile şartlandırılmış zeolit (KOH-Zt) olarak isimlendirilmiştir.

2.1.2. Şartlandırma Sonrası Fe₃O₄ Manyetik Nanopartiküller İle Yükleme

7,5 g KOH-Zt, 200 mL DI suya eklenerek 60 dakika karıştırılmıştır. Hazır olarak alınan 2,5 g Fe₃O₄ manyetik nanopartikül (97%, Alfa Aesar, Germany) KOH-Zt içeren çözeltiliye eklenmiş ve 70°C sıcaklıkta 60 dakika boyunca ultrasonik aygıt içinde homojenizasyon yapılmıştır. Ardından yükleme tamamlanana kadar çözelti 300 rpm de manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Ortaya çıkan KOH-Zt/Fe₃O₄ nanopartikül DI su ile birkaç kez yıkandıktan sonra mıknatıs ile ayrılarak 70°C sıcaklıkta 12 saat kurutulmuştur. Elde edilen malzeme, manyetik KOH-Zt/Fe₃O₄ olarak isimlendirilmiştir.

2.2. Analiz Metodu

Adsorpsiyon işlemi sonrası çözeltide kalan adsorbenti ayırmak için çözelti 5 dakika 4000 rpm de santrifüjlenmiştir. Bu işlem sonrasında çözeltide kalan serbest Cu(II) iyon konsantrasyonunu belirlemek için Sodyum dietilditiokarbamat çözeltisi (sodium diethyldithiocarbamate - C₅H₁₀NNaS₂) ile bakır iyonlarının oluşturduğu sarı-kahverengi renkli kompleksin spektrofotometrik olarak ölçümünden faydalanılmıştır (San Andres ve ark., 1995). Bunun için 1 mL Cu içeren örnek, 20 mL 1,5 N NH₃ ve %1'lik C₅H₁₀NNaS₂ çözeltisinden 0,2 mL alınarak bir karışım oluşturulmuş ve bu karışım DI su ile 25 mL'ye tamamlanmıştır. Ardından karışımın absorbansı 460 nm'de spektrofotometrede okunarak elde edilen çalışma eğrisinden ($y= 0,0064x-0,0026$ $R^2= 0,998$) mg/L olarak Cu(II) konsantrasyonu belirlenmiştir.

2.3. Kesikli Adsorpsiyon Prosedürü

Deneyler sıcaklığı kontrol edilen inkübatörlü çalkalayıcı (Gerhardt, Germany) içinde kesikli sistem olarak gerçekleştirilmiştir. Bakır çözeltileri ≥ 99 saflıkta CuCl₂.2H₂O (Sigma-Aldrich, China) kullanılarak hazırlanmıştır. Adsorpsiyon deneyleri Tablo 2'de verilen kesikli sistem deney koşullarında gerçekleştirilmiştir. Tüm deneyler 25 mL çözelti hacmi ile gerçekleştirilmiş, adsorbat/adsorbent karışımı 24 saat süresince 125 rpm de çalışan çalkalayıcılı inkübatör içerisinde 25°C'de bekletilmiştir. pH ayarlamaları seyreltik HCl ve/ya da NaOH çözeltileri ile gerçekleştirilmiştir. İki tekrarlı, gerekli durumlarda ikiden daha fazla, yapılan deneyler sonucunda elde edilen verilerin ortalaması alınarak deney sonuçları yorumlanmıştır.

Tablo 2. Kesikli deneysel koşullar

Deneyin amacı	Çözelti pH	Adsorbent dozajı (g/L)	Başlangıç Cu(II) kons. (mg/L)	Temas süresi (dk)	Sıcaklık (°C)
Şartlandırma işleminin etkisi	4,46±0,042	10	30, 90	1440	25
pH'in etkisi	1,5-3-5	10	60	1440	25
Adsorbent dozajının etkisi	5	2-14	60	1440	25
Konsantrasyonun etkisi	5	6	5-150	1440	25
Zamanın etkisi	5	6	60, 120	2-1440	25
Sıcaklığın etkisi	5	6	60, 120	75	5, 25, 40

Çalışmada kullanılan adsorbentin adsorpsiyon verimi (%) ve adsorpsiyon kapasitesi (Q_{ads} , mg/g) aşağıda verildiği şekliyle hesaplanmıştır.

$$\text{Adsorpsiyon verimi} = (C_i - C_e / C_i) \times 100 \quad (1)$$

$$\text{Adsorpsiyon kapasitesi} = [(C_i - C_e) \times V / m] \quad (2)$$

Burada

Q_{ads} : Adsorbentin adsorpsiyon kapasitesi (mg/g),

V: Çözelti hacmi (L),

C_i : Çözeltideki başlangıç metal konsantrasyonu (mg/L),

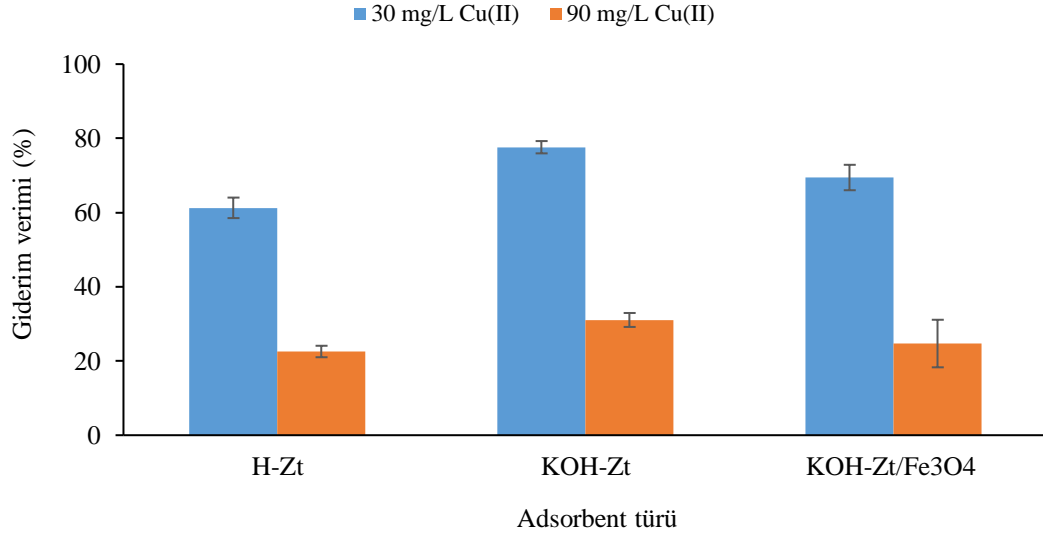
C_e : Denge anında çözeltide kalan metal konsantrasyonu (mg/L),

m: Adsorbent miktarı (g) dir.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Şartlandırma İşleminin Etkisi

Doğal zeolit materyale uygulanan şartlandırma işleminin etkisini belirlemek ve arıtma verimine olan katkısını incelemek için zeolit farklı işlemlere maruz bırakılmıştır. Şartlandırma sonrası 30 ve 90 mg/L olmak üzere iki farklı Cu(II) konsantrasyonunda yapılan arıtma işleminden sonra elde edilen Cu(II) giderim verimleri Şekil 1'de verilmiştir. Şekil 1 incelendiğinde KOH ile yapılan kimyasal şartlandırma işleminin arıtma verimi açısından daha etkili olduğu görülmektedir. 30 mg/L Cu(II) konsantrasyonunda H-Zt, KOH-Zt ve KOH-Zt/Fe₃O₄ için sırasıyla % 61,26, % 77,61 ve % 69,44 verim elde edilmiştir. 90 mg/L Cu(II) konsantrasyonunda ise bu değerler % 22,55, % 31,06 ve % 24,70 şeklindedir. Konsantrasyon arttıkça verim azalmakla birlikte şartlandırma işleminin adsorbent verimini artırdığı görülmüştür. En iyi sonuç KOH-Zt adsorbent ile elde edilmiştir.



Şekil 1. Şartlandırma işleminin Cu(II) giderim verimine etkisi

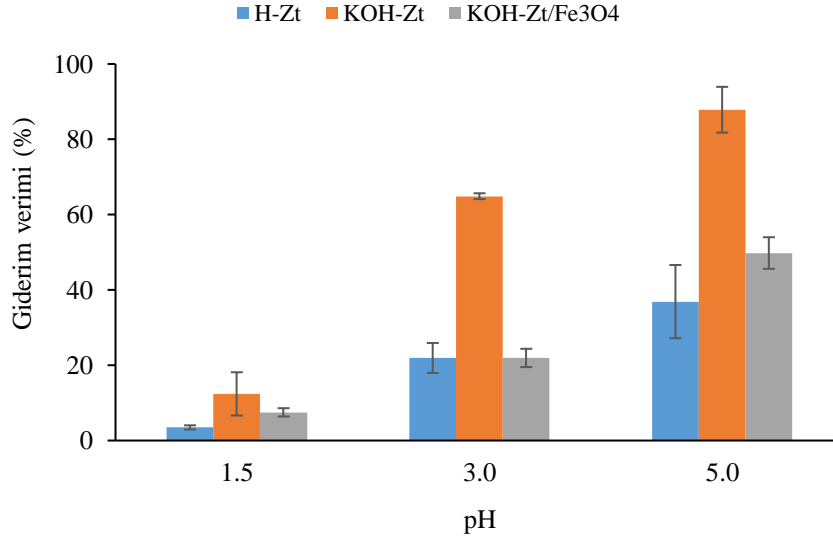
3.2. Başlangıç Çözelti pH'sının Etkisi

Çözelti pH'sı adsorbent adsorpsiyon kapasitesini etkileyecek en önemli faktörlerden birisidir. pH, artılmak istenen kirleticinin iyonizasyon derecesini ve sorbent yüzey özelliğini etkileyebilir (Hui ve ark., 2005). Çünkü adsorbent zeta potansiyeli ve katyonların iyonizasyon derecesi çözeltinin pH seviyesi ile orantılıdır (Korkmaz ve ark., 2012). Adsorbent yüzeyindeki aktif bölgeler için ağır metal katyonları ile hidrojen iyonlarının rekabeti adsorbent adsorpsiyon yeteneği üzerine etki edebilir (Elboughdiri, 2020).

Farklı pH değerlerinde (1,5-3,0-5,0) adsorbent üzerine Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonuna pH'ın etkisi çalışılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 2'de verilmiştir. Şekil 2'den pH arttıkça giderim veriminin arttığı görülmüştür. Şekil 2'ye göre pH 1,5'tan 5'e arttığında adsorpsiyon verimi H-Zt, KOH-Zt ve KOH-Zt/Fe₃O₄ için sırasıyla %3,48'den 36,89'a, %12,38'den 87,85'e ve %7,48'den 49,79'a yükselmiştir. Çözelti pH'sındaki artış ağır metal giderim verimliliğini de artırmış; pH 5'de en yüksek adsorpsiyon verimine ulaşılmıştır. Ancak çözeltinin başlangıç pH'ı 5'i geçtiği zaman bakır çökmesinin meydana geldiği bilinmektedir. Bu nedenle bu pH değerinin üzerinde çalışma yapılmamış, daha sonraki adsorpsiyon deneyleri pH 5'te gerçekleştirilmiştir. Benzer sonuçlar Hui ve ark., (2005) tarafından zeolit 4A ile sucul çözeltiden karışık metal iyonlarının (Co⁺², Cr⁺³, Cu⁺², Zn⁺² ve Ni⁺²) adsorpsiyon prosesiyle arıtılması için gerçekleştirilen çalışmada da görülmüştür. Yine aynı şekilde doğal klinoptilolit ile Cr⁺³ ve Cu⁺² iyonlarının adsorpsiyonu için yapılan çalışmada da benzer sonuçlar vurgulanmıştır (Inglezakis ve ark., 2003). Bu çalışma ile elde ettiğimiz sonuçlar literatür

değerlendirmesinden elde edilen diğer bulgular ile de uyumludur (Korkmaz ve ark., 2012; Şenel, 2020; Canpolat ve ark., 2022).

Ayrıca Şekil 1 ve 2’de elde edilen sonuçlar göz önüne alınarak bundan sonraki çalışmalara KOH-Zt ile devam edilmesine karar verilmiştir.

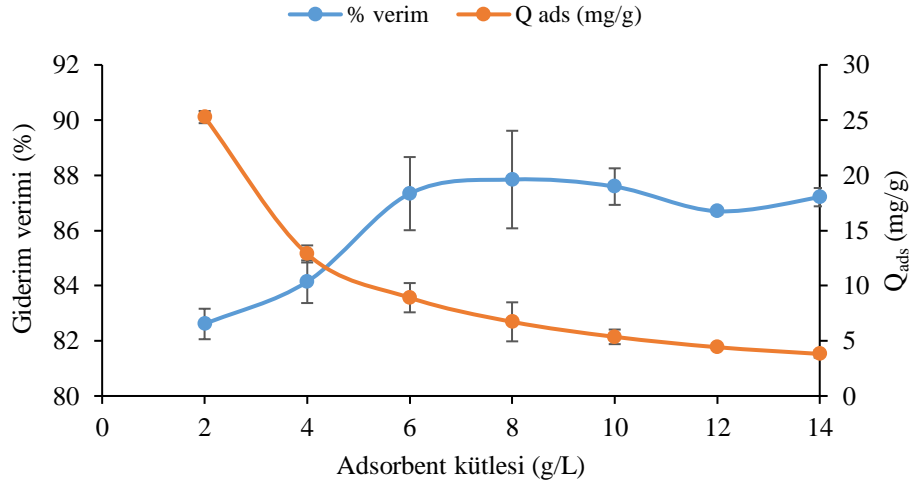


Şekil 2. Giderim verimi üzerine çözelti pH’sının etkisi

3.3. Adsorbent Dozajının Etkisi

Tablo 2’de verilen deneysel koşullar altında adsorpsiyon verimi ve adsorpsiyon kapasitesi üzerine adsorpsiyon kütlelerinin etkisi araştırılmış, sonuçlar Şekil 3’te verilmiştir. Şekil 3’teki sonuçlar açıkça gösteriyor ki adsorbent kütlesi arttığı zaman Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonu da artmıştır. Bu durumun sebebi adsorbent kütlesi arttığı için daha fazla adsorpsiyon bölgesinin adsorbent yüzeyinde elde edilebilir olması ve böylece artırılan toplam metal miktarının da artmasıdır. Şekil 3’ten adsorbent dozajındaki 2 g/L’den 6 g/L’ye artış ile verimin % 82,61’den %87,33’e yükseldiği ancak daha sonra sabit kaldığı ve belli bir dozdan sonra giderim veriminin azaldığı görülmektedir. Giderim verimi göz önüne alınarak optimum kütle konsantrasyonu 6 g/L olarak belirlenmiştir.

Adsorpsiyon kapasitesi ise adsorbent dozajı ile birlikte azalmıştır. Öyle ki kütle 2 g/L’den 6 g/L’ye arttığında kapasite değeri 25,27 mg/g’dan 8,91 mg/g’a azalmış, kütle 14 g/L olduğunda bu değer 3,81 mg/g’a düşmüştür. Adsorbent miktarı arttıkça, adsorbent kapasitesi azalmaktadır. Bunun nedeni adsorbentin adsorplayıcı bölgelerinin yeteri kadar bakır ile doygunluğa ulaşamamasındandır. Bakır giderimi için yapılan farklı adsorpsiyon çalışmalarından da benzer sonuçlar elde edilmiştir (Çoruh ve ark., 2009; Geyikçi ve ark., 2013; Darama ve Çoruh, 2020).

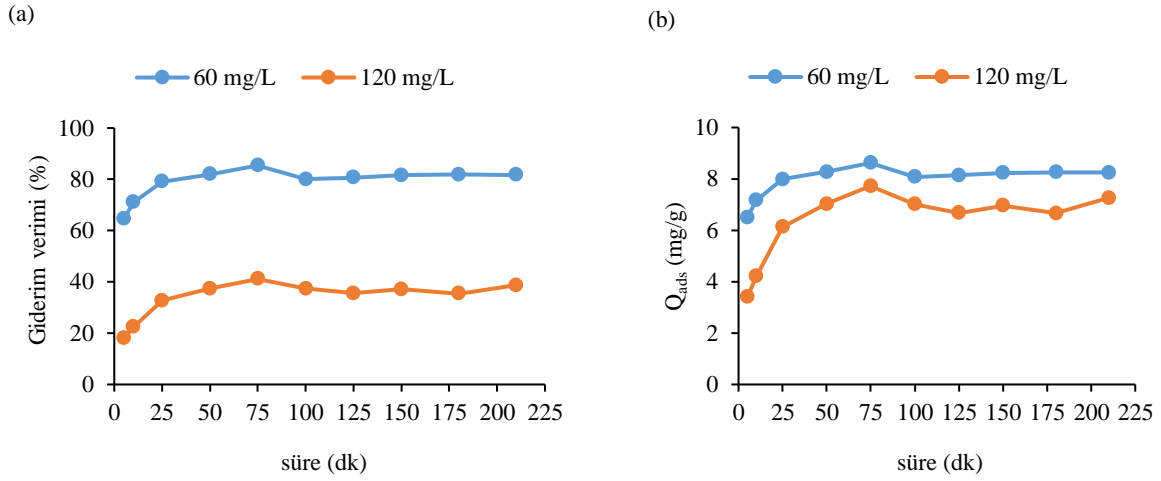


Şekil 3. Adsorbent kütlesinin giderim verimi ve adsorpsiyon kapasitesine etkisi

3.4. Temas Süresinin Etkisi

Sürenin adsorpsiyon prosesine olan etkisini belirlemek için iki farklı konsantrasyonda çalışılmış, sonuçlar Şekil 4'te verilmiştir. Düşük konsantrasyonda (60 mg/L) prosesin çok hızlı gerçekleştiği ilk 10 dakikada %71 giderim verimine ulaşıldığı, ilk 75 dakika içinde ise maksimum %85,39 arıtım veriminin gerçekleştiği görülmektedir. Sonrasında verim bir miktar düşmekle birlikte sabit kalmıştır. Daha yüksek Cu(II) konsantrasyonunda (120 mg/L) arıtım veriminin %50 oranla azaldığı 75 dk içinde maksimum %41 Cu(II) arıtımının sağlandığı ardından giderim veriminin bir miktar düşüş ve hafif dalgalanmalar ile birlikte sabit kaldığı görülmektedir. Daha ilk dakikalarda adsorbent yüzeyindeki bölgelerin fazlalığı ve bu bölgelerin doymamış olması, ilk dakikalardan elde edilen yüksek giderim verimlerinin sebebidir. Fakat daha sonra bu bölgelerin azalması ve Cu(II) ile dolmasından ötürü Cu(II) gideriminde kademeli bir azalma ve dengelenme gerçekleşmiştir. Benzer sonuçlar atıksudan renk giderimini amaçladığımız diğer çalışmalarımızda da görülmüştür (Şentürk and Alzein, 2020a, 2020b; Şentürk and Yıldız, 2020a).

Adsorpsiyon kapasitesinin ise artan temas süresi ile bir miktar artıp sabit kaldığı görülmektedir (Şekil 4b). En iyi giderimin sağlandığı 75. dakikada adsorpsiyon kapasitesi 60 mg/L Cu(II) için 8,62 mg/g, 120 mg/L Cu(II) için 7,72 mg/g'dır. Yukarıda yapmış olduğumuz açıklamalar ve Şekil 4'deki sonuçlar dikkate alındığında denge süresinin 75 dk alınmasının uygun olacağına karar verilmiştir.



Şekil 4. KOH-Zt ile Cu(II) adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi

3.4.1. Kinetik Çalışmalar

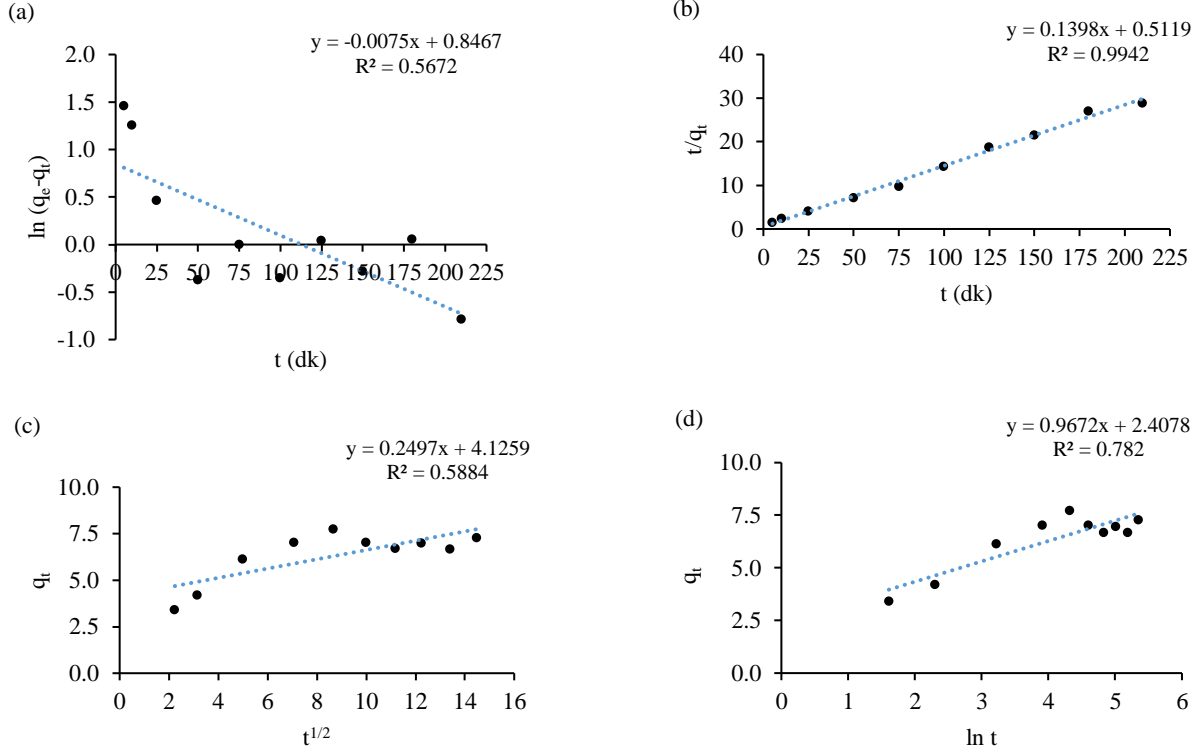
Kinetik çalışmalar, adsorpsiyon işleminin hızını belirleyen aşamaların bilinmesi, ayrıca prosesin modeli ve adsorbent ile adsorbat arasında oluşacak bağın türü hakkında bilgi sağlanması açısından önemlidir. Bu amaçla farklı kinetik modeller kullanılmaktadır. Adsorpsiyon hızını belirlemek için kullanılmış olduğumuz kinetik modeller ve bu modellerde kullanılan eşitlikler Tablo 3'te verilmiştir. Tablo 3'teki model denklemleri ve sabitler ise Şekil 5'te verilen kinetik modellere ait grafikler yardımıyla hesaplanmıştır.

Tablo 3'teki R² verilerinden adsorpsiyonun sözde ikinci derece reaksiyon kinetiği modeli ile uyumlu olduğu görülmektedir (R²=0.9942). Sözde ikinci dereceden kinetiğe göre hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi (q_{e hesap}= 7,153 mg/g), Şekil 5'te gösterilen deneysel q_e değeri (7,018 mg/g) ile oldukça yakınlık göstermiştir.

Tablo 3. Adsorpsiyon kinetiklerinin modellenmesi (Cu(II) kons. 100 mg/L; sıcaklık 25°C; adsorbent dozajı 6 g/L)

Model	Birinci Dereceden Kinetik Modeli (Lagergren eşitliği)	Sözde İkinci Dereceden Kinetik Modeli (Pseudo-second-order model)
Eşitlik	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$ (3) (Ho and McKay, 1999)	$t/q_t = (1/k_2 q_e^2) + t/q_e$ (4) (Ho and McKay, 1999)
Eksenler	$\ln(q_e - q_t)$ vs. t	(t/q_t) vs. t
Model denklemleri	$\ln(q_e - q_t) = 0.8467 - 0.0075t$	$t/q_t = 0.5119 + 0.1398t$
R ²	0.5672	0.9942
Sabit	$k_1 = -0.0058 \text{ min}^{-1}$	$k_2 = 0.102 \text{ mg/g min}$
Model	Partikül İçi Difüzyon Modeli (Weber-Morris)	Elovich Modeli
Eşitlik	$q_t = k_d t^{1/2} + C$ (5) (Weber and Morris, 1963)	$q_t = \beta \ln(\alpha) + \beta \ln t$ (6) (Wu ve ark., 2009)

Eksenler	q_t vs. $t^{1/2}$	q_t vs. $\ln t$
Model denklemi	$q_t = 0.2497 t^{1/2} + 4.1259$	$q_t = 0.9672 \ln(\alpha) + 0.9672 \ln t$
R^2	0.5884	0.782
Sabit	$k_d = 0.2497 \text{ mg/g min}^{1/2}$	$\alpha = 12.054 \text{ mg/g min}$ $\beta = 0.9672 \text{ g/mg}$

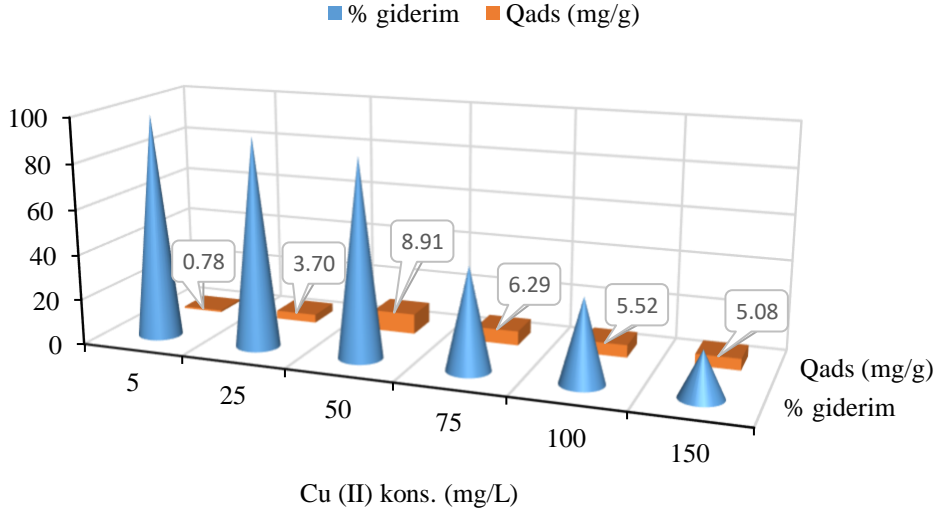


Şekil 5. (a) Birinci derece reaksiyon kinetiği modeli (b) Sözde ikinci derece reaksiyon kinetiği modeli (c) Partikül içi difüzyon modeli (d) Elovich modeli

3.5. Başlangıç Bakır Konsantrasyonunun Giderime Etkisi

Başlangıç bakır konsantrasyonunun giderim verimine etkisini incelemek için 5-150 mg/L Cu(II) konsantrasyon aralığında çalışılarak sonuçlar Şekil 6'da verilmiştir. Cu(II) konsantrasyonu arttıkça giderim veriminin azaldığı görülmektedir. 5 g/L Cu(II)'de %99 giderim sağlanırken 150 mg/L Cu(II)'de sadece %20,25 giderim sağlanmıştır. 50 mg/L Cu(II) konsantrasyonu sonrası verimin belirgin ve kademeli bir şekilde azaldığı görülmektedir. Bakır konsantrasyonu düşük olduğunda KOH-Zt üzerindeki aktif bölgelere bakır iyonlarının hareketi ve bağlanması daha kolay olduğundan suda serbest halde kalan Cu(II) iyonu miktarı da azalmaktadır. Fakat konsantrasyon arttığında adsorbent yüzeyindeki aktif bölgelerin daha fazla Cu(II) iyonu ile işgal edilmesi ve bu bölgelerin doygunluğa ulaşmasından ötürü adsorbent arıtma verim yüzdesi azalma göstermiştir.

Adsorpsiyon kapasitesi ise 50 mg/L Cu(II) konsantrasyonunda 8,91 mg/g maksimum değerde iken artan konsantrasyonla azalarak 150 mg/L Cu(II) konsantrasyonunda 5,08 mg/g değerine düşmüştür. Başlangıç Cu(II) konsantrasyonundaki artış ilk aşamada adsorpsiyon kapasitesindeki artışla sonuçlanmıştır ancak daha sonra aktif bölgelerin elde edilebilirliğine bağlı olarak ağır metal giderim verimliliğinde ve adsorplama kapasitesinde azalma görülmektedir. Elde edilen sonuçların literatürle uyumlu olduğu görülmüştür (Elboughdiri, 2020).



Şekil 6. Cu(II) konsantrasyonunun giderim verimi ve giderim kapasitesine etkisi

3.5.1. İzoterm Çalışmaları

Çözeltide kalan kirletici konsantrasyonu (C_e , mg/L) ve adsorbente tutunan kirletici konsantrasyonu (q_e , mg/g) dengeye ulaştığı anda adsorbent ve adsorbat arasındaki ilişki adsorpsiyon izotermi ile açıklanır. Adsorbentin yüzeyinde oluşan adsorpsiyon olayının anlaşılabilmesi için farklı izoterm modeller kullanılmaktadır. Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich (D-R) ve Temkin izoterm modelleri kullanılarak bu çalışma için adsorbent (KOH-Zt) ve adsorbat (Cu(II)) ilişkisi incelenmiştir. İzoterm eşitlikleri ve bu eşitliklere göre hesaplanan katsayılar Tablo 4'te verilmiştir.

Tablo 4 İzoterm parametreleri

İzoterm	Birim	Bilgi
Langmuir model		$C_e/q_e = 1/k_L q_{max} + C_e/q_{max}$ (7) (Langmuir, 1918)
Eksenler	-	(C_e/q_e) vs. C_e
Model denklemi	-	$C_e/q_e = 0.1943C_e - 0.335$
q_{max}	(mg/g)	5.146
k_L	(L/mg)	0.58
R^2	-	0.9934

$R_L = 1/1 + (k_L C_i)$		0.033	
$C_i = 50 \text{ mg/L için}$			
Freundlich model			
Eksenler	-	$\ln q_e = \ln K_F + 1/n \ln C_e$	(8) (Freundlich 1906)
Model denklemi	-	$\ln q_e \text{ vs. } \ln C_e$	
K_F	(mg/g)	$\ln q_e = 0.7281 + 0.2815 \ln C_e$	
n	mg/[g (L/mg) ^{1/n}]	2.071	
R^2	-	3.55	
D-R model			
Eksenler	-	$\ln q_e = \ln q_m - K_{DR} \varepsilon^2$	(9) (Dubinin ve ark., 1947)
Model denklemi	-	$\ln q_e \text{ vs. } \varepsilon^2$	
K_{DR}	(mol ² /kJ ²)	$\ln q_e = 1.7942 - 2E-07 \varepsilon^2$	
$E = 1/\sqrt{2} K_{DR}$	(kJ/mol)	2E-07	
R^2	-	1.581	
Temkin model			
Eksenler		$q_e = B \ln A + B \ln C_e$	(10) (Temkin 1941)
Model denklemi		$q_e \text{ vs. } \ln C_e$	
A	(L/g)	$q_e = 0.7132 \ln C_e + 3.3346$	
B	(J/mol)	107.29	
R^2		0.7132	
		0.3437	

Tablo 4'te verilen izoterm modellerinin her biri adsorpsiyon mekanizmasını daha iyi anlamamız için bize farklı bilgiler sunmaktadır. Üniform ve sınırlı adsorpsiyon alanına sahip tek tabakalı adsorpsiyon, Langmuir izoterm modeli ile tanımlanır. Heterojen yüzeyler için çok tabakalı adsorpsiyon ise Freundlich izoterm modeli ile tanımlanır. Bu izoterm, çözeltideki kirletici konsantrasyonu ile adsorbent yüzeyine tutunan kirletici konsantrasyonu arasında doğrudan ilişki olduğunu biri arttıkça diğ erinin de arttığını varsayar (Hamdaoui and Naffrechoux, 2007; Özüdoğ ru and Merdivan, 2017; Cebeci ve Şentürk 2020). Heterojen yüzey üzerindeki potansiyel değişim teorisine dayanan Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modeli, adsorbentin gözenekli yüzeyine kirletici geçişini inceler. Ayrıca adsorpsiyonun fiziksel ya da kimyasal adsorpsiyon mu olduğunu anlamamızı sağlar (Dubinin ve ark., 1947). Temkin izoterm modeli, adsorbe olan maddeler arasındaki etkileşimi açıklar. Bu izoterm modeli adsorbat madde içerisindeki tüm moleküllerin adsorpsiyon entalpisi düşünülerek modellenmiştir. Adsorpsiyon ısısının lineer olduğu, bağ enerjisinin maksimum bağ enerjisine kadar üniform olarak dağıldığı varsayılır.

İzoterm modellemeleri sonucunda hesaplanan ve Tablo 4'te verilen korelasyon katsayısı değerlerine (R^2) göre adsorpsiyonun Langmuir izoterm modeli ile uyumlu olduğu ($R^2 = 0.9934$) görülmektedir. Langmuir modelinden türetilen boyutsuz parametre olan R_L çalışılan tüm konsantrasyonlarda 0-1 arasında değer almıştır. Bu bilgi bize prosesin kendiliğinden gerçekleştiğini ve elverişli olduğunu göstermektedir (Jianlong ve ark., 2000; Hamdaoui and Naffrechoux, 2007).

Adsorpsiyon kapasitesi (K_F) ve adsorpsiyon yoğunluğu (n) katsayıları hesaplanarak Tablo 4'te verilmiştir. Adsorpsiyonun tercih edilebilir olması için n değ eri 1-10 arasında değişen değerler almalıdır. Ayrıca $n > 1$ olması adsorbent yüzeyinde çoklu tabaka oluşumunu gösterir. Yüzey heterojenite faktörü ise $1/n$ ile gösterilir. $1/n$ değ eri sıfıra yaklaştıkça yüzey heterojenitesi artmaktadır

(Şentürk and Yıldız, 2020b). Tablo 4'e baktığımızda Freundlich modelinden hesaplanan n değeri 3,55, $1/n$ değeri ise 0,28'dir. Buradan KOH-Zt adsorbent yüzeyinin heterojen olduğu ve KOH-Zt üzerine Cu(II) adsorpsiyonunun tercih edilebilir olduğu anlaşılır. Ayrıca prosesin fiziksel yada kimyasal oluşunu göstermek için n değeri kullanılır. $n < 1$ kimyasal prosesi, $n \geq 1$ fiziksel prosesi gösterir (Senturk ve ark., 2016). Bu çalışmada elde edilen n sabiti (3,55), KOH-Zt üzerine Cu(II) adsorpsiyonunun fiziksel prosesle gerçekleştiğini göstermektedir.

D-R izoterm modelinde E değeri < 8 kJ/mol olması prosesin fiziksel, 8-16 kJ/mol arasında olması ise kimyasal proses olduğunu göstermektedir (Şentürk and Alzein, 2020b). Bu çalışmada D-R model için hesaplanan E değeri 1,581 kJ/mol'dür. Bu değer adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyon prosesi ile gerçekleştiğini göstermektedir ve Freundlich modeli ile elde ettiğimiz bilgiyi doğrulamaktadır.

Farklı adsorbent materyaller ile Cu(II) giderim çalışmaları da yapılmış, bu çalışmalara dair birkaç veri Tablo 5'te verilmiştir. Sonuçlar değerlendirildiğinde KOH-Zt adsorbentin bakır gideriminde diğer doğal materyaller kadar verimli ve etkili olduğu görülmektedir.

Tablo 5. Kullanılan farklı adsorbentlerin Cu(II) adsorpsiyon kapasiteleri

Adsorbent	Q_{ads} (mg/g)	Kaynak
NaOH-klinoptilolit	48,45	(Korkmaz ve ark., 2012)
Bentonit	52,63	(Şenol and Açikel, 2018)
Perlit	0,107	(Bakici Tanaydin ve ark., 2020)
TiO ₂ /A.Ç. nanopartikülü	47,61	(Keklikcioğlu Çakmak and Topal Canbaz, 2020)
Boksit - Montmorillonit	9,115 - 8,136	(Yazici Karabulut and Atasoy, 2019)
Brassica Napus bitki sapları	9,37	(Şimşek, 2018)
H ₂ SO ₄ ile aktive edilmiş kil	11,06	(Onursal ve ark., 2020)
Kauçuk (<i>Hevea Brasiliensis</i>) yaprak tozu	9,074	(Rukayat ve ark., 2021)
Talaş	3,6	(Argun ve ark., 2007)
Kenevir lifi	4,23	(Shukla and Pai, 2005)
Talaş-çitosan nanokompozit	7,32	(Kayalvizhi ve ark., 2022)
KOH-Zt	8,91	Bu çalışma

3.6. Sıcaklığın Etkisi

Sıcaklık, sorbentlerin sorpsiyon kapasitesi üzerinde belirgin bir etkiye sahiptir. Seçilen üç farklı sıcaklık değerinde (5, 25, 40°C) Cu(II) adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi çalışılmıştır (Tablo 6). Tablo 6'da görüldüğü gibi, sıcaklık artışı adsorpsiyon verimi ve kapasitesini artırmıştır. Ancak artan Cu(II) konsantrasyonunda arıtım verimi daha düşüktür. Proses suyu sıcaklığının artırılması durumunda oluşacak maliyet artışı da göz önüne alındığında en uygun arıtma sıcaklığı 25°C olarak

belirlenmiştir. Sıcaklık artışı ile görülen verim artışı, Cu(II) ve KOH-Zt arasında endotermik reaksiyonun varlığını göstermektedir.

Tablo 6. Sıcaklığın etkisi

Konsantrasyon (mg/L)	Aritma verimi (%)			Q _{ads} (mg/g)		
	5 °C	25 °C	40 °C	5 °C	25 °C	40 °C
60	38,57	85,40	91,98	3,89	8,62	9,28
120	3,88	41,09	49,82	0,73	7,72	9,36

3.6.1. Termodinamik Çalışma

Adsorpsiyon için termodinamik parametreler aşağıdaki eşitlikler yardımı ile hesaplanarak termodinamik parametreler Tablo 7’de verilmiştir (Yildiz, 2017). ΔH° ve ΔS° değerleri $\ln K_c$ ’ye karşı $1/T$ grafiğinin eğim (ΔH°) ve kayma (ΔS°) değerlerinden hesaplanmaktadır.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (11)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (12)$$

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (13)$$

Burada

ΔG° = Gibbs serbest enerji değişimi; ΔH° = Entalpi değişimi; ΔS° = Entropi değişimi; R = Evrensel gaz sabiti; T = Sıcaklık (K) (Senturk ve ark., 2016).

Tablo 7. Termodinamik parametreler

C _o (mg/L)	ΔG° (kJ/mol)			ΔS° (J/mol K)	ΔH° (kJ/mol)
	278 K	298 K	313 K		
60	1,076	-4,376	-6,449	191,89	53,933
120	7,419	0,893	0,019	191,308	59,785

Tablodan sıcaklık arttıkça ΔG° değerlerinin azaldığı görülmektedir. Negatif ΔG° değerleri adsorpsiyonun spontan ve termodinamik olarak tercih edilebilir olduğunu göstermekte iken, pozitif ΔH° değerleri reaksiyonun endotermik olduğunu bize göstermektedir. Pozitif ΔS° değerleri adsorpsiyon prosesi süresince tüm sistemin rastgeleliği ve adsorbentin Cu(II) çekim gücü ile ilişkili olabilir (Li ve ark., 2008).

4. Sonuçlar ve neriler

Doğal klinoptilolit materyaline farklı Şartlandırma işlemi uygulayarak Cu(II) gideriminin araŐtırıldıęı bu çalışmada, KOH-Zt adsorbentin adsorpsiyon için daha verimli olduğu, ancak Cu(II) konsantrasyonu arttıkça giderim verimliliğinin azaldığı görülmüştür. Yapılan izoterm çalıŐmalarında denge verisinin Langmuir izoterm modeli ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. Çalışılan konsantrasyon aralığında KOH-Zt adsorbent için belirlenen Langmuir adsorpsiyon kapasitesi 5,146 mg/g'dır. İkinci dereceden reaksiyon kinetik modeli sorpsiyon verisi ile en iyi korelasyonu saęlamıŐtır. Termodinamik alıŐmalar adsorpsiyonun spontan, rastgele ve endotermik olduğunu göstermiştir. Çalışma sonucunda çokça bulunan ve verimli bir materyal olan klinoptilolit üzerine yapılacak kimyasal Şartlandırma işlemi ile Cu(II) içeren atıksuların ekonomik ve verimli bir Şekilde arıtılabileceği anlaşılmıştır. Bu alıŐma, daha sonra yapılacak araŐtırmalar için bir temel oluŐturmak amacıyla yapılmıştır. Yapılacak olan daha ileri seviye araŐtırmalarda farklı Şartlandırma iŐlemleri adsorbent kapasitesine etkisi açısından araŐtırılabilir. Ayrıca adsorpsiyon mekanizmasını daha iyi anlamak ve yorumlamak için karakterizasyon çalışmaları yapılabilir. Elde edilen yeni adsorbentin ticari ölçekte kullanıma uygunluğunu araŐtırmak için yeniden kullanılabilirlik çalışmaları ve maliyet araŐtırması da yapılmalıdır.

AraŐtırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araŐtırma ve yayın etiğine uyulmuŐtur.

Kaynaklar

- Amin, M. T., Alazba, A. A., and Shafiq, M. (2017). Effective adsorption of methylene blue dye using activated carbon developed from the rosemary plant: Isotherms and kinetic studies. *Desalination and Water Treatment*, 74, 336-345.
- Argun, M. E., Dursun, S., Ozdemir, C., and Karatas, M. (2007). Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics. *Journal of Hazardous Materials*, 141(1), 77-85.
- Bakici Tanaydin, Z., Tanaydin, M. K., Demirkiran, N., and İnce, M. (2020). Adsorption of copper and cadmium with perlite and comparison of adsorption properties. *International Journal of Pure and Applied Sciences*. 6(2), 208-218.
- Canpolat, M., Altunkaynak, Y., and Yavuz, . (2022). Studies on the equilibrium, kinetic, and thermodynamic properties of waste orange peel in the removal of copper (II) ions from aqueous solutions. *Afyon Kocatepe University Journal of Sciences and Engineering*, 22(3), 498-507.
- Cebeci, M. S., and Őentrk, İ. (2020). Tarımsal atık materyal kullanılarak sucul zeltiden Chrysoidine Y boyasının giderimi. *International Journal of Multidisciplinary Studies and Innovative Technologies*, 4(1), 18-28.
- Cheng, D., Ngo, H. H., Guo, W., Chang, S. W., Nguyen, D. D., Zhang, X., Varjani, S., and Liu, Y. (2020). Feasibility study on a new pomelo peel derived biochar for tetracycline antibiotics removal in swine wastewater. *Science of The Total Environment*, 720, 137662.

- Çoruh, S., Turan, G., Akdemir, A., and Ergun, O. N. (2009). The influence of chemical conditioning on the removal of copper ions from aqueous solutions by using clinoptilolite. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 28(2), 202-211.
- Darama, S. E., and Çoruh, S. (2020). Investigation of the removal of malachite green and copper ions by dual system using natural and biochar pea shells. *Bulletin of Biotechnology*, 1(2), 46-51.
- Dubinin, M. M., Zaverina, E. D., and Radushkevich, L. V. (1947). Sorption and structure of active carbons 1. adsorption of organic vapors. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, 21, 1351-1362.
- Elboughdiri, N. (2020). The use of natural zeolite to remove heavy metals Cu (II), Pb (II) and Cd (II), from industrial wastewater. *Cogent Engineering*, 7(1), 1782623.
- Freundlich, H.M.F. (1906). Over the Adsorption in Solution. *The Journal of Physical Chemistry*, 57, 385-471.
- Geyikçi, F., Çoruh, S., and Kılıç, E. (2013). Development of experimental results by artificial neural network model for adsorption of Cu²⁺ using single wall carbon nanotubes. *Separation Science and Technology*, 48(10), 1490-1499.
- Hamdaoui, O., and Naffrechoux, E. (2007). Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. *Journal of Hazardous Materials*, 147(1-2), 381-394.
- Ho, Y. S., and McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34(5), 451-465.
- Hui, K. S., Chao, C. Y. H., Kot, S. C. (2005). Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite 4A and residual products from recycled coal fly ash. *Journal of Hazardous Materials*, 127(1-3), 89-101.
- Inglezakis, V. J., Loizidou, M. D., Grigoropoulou, H. P. (2003). Ion Exchange of Pb²⁺, Cu²⁺, Fe³⁺, and Cr³⁺ on natural clinoptilolite: selectivity determination and influence of acidity on metal uptake. *J. Colloid Interface Sci.*, 261, 49-54.
- Jain, M., Yadav, M., Kohout, T., Lahtinen, M., Garg, V. K., and Sillanpää, M. (2018). Development of iron oxide/activated carbon nanoparticle composite for the removal of Cr(VI), Cu(II) and Cd(II) ions from aqueous solution. *Water Resources and Industry*, 20, 54-74.
- Jianlong, W., Yi, Q., Horan, N., and Stentiford, E. (2000). Bioadsorption of pentachlorophenol (PCP) from aqueous solution by activated sludge biomass. *Bioresource Technology*, 75(2), 157-161.
- Kayalvizhi, K., Alhaji, N. M. I., Saravanakumar, D., Mohamed, S. B., Kaviyarasu, K., Ayeshamariam, A., Al-Mohameed, A. M., AbdelGawwad, M. R., and Elshikh, M. S. (2022). Adsorption of copper and nickel by using sawdust chitosan nanocomposite beads – A kinetic and thermodynamic study. *Environmental Research*, 203, 111814.
- Keklikcioğlu Çakmak, N., and Topal Canbaz, G. (2020). TiO₂ nanopartikülü ve TiO₂/Aktif Çamur sentezi ile sulu çözümlerden Cu (II) iyonlarının adsorpsiyonu. *Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*. 10(1), 86-98.
- Korkmaz, M., Özmetin, C., Fil, B. A., and Yaşar, Y. (2012). Determination of parameters affecting copper removal from solutions by clinoptilolite: adsorption isotherm and thermodynamic. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 3(1), 47-54.
- Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40(9), 1361-1403.
- Li, W., Zhang, L., Peng, J., Li, N., Zhang, S., and Guo, S. (2008). Tobacco stems as a low cost adsorbent for the removal of Pb(II) from wastewater: Equilibrium and kinetic studies. *Industrial Crops and Products*, 28(3), 294-302.
- Onursal, N., Dal, M. C., Kul, A. R., and Yavuz, Ö. (2020). Removal of cu(II) ions from aqueous environment via natural mixed clay, examination of isotherm, kinetic and thermodynamic parameters. *Euroasia Journal of Mathematics, Engineering, Natural & Medical Sciences*, 7(9), 85-103.
- Özüdoğru, Y., and Merdivan, M. (2017). Metilen mavisinin modifiye edilmiş *Cystoseira barbata* (STACKHOUSE) C. Agardh kullanılarak biyosorpsiyonu. *Trakya University Journal of Natural Sciences*. 18(2), 81-87.
- Rukayat, O. O., Usman, M. F., Elizabeth, O. M., Abosede, O. O., and Faith, I. U. (2021). Kinetic adsorption of heavy metal (Copper) on rubber (*Hevea Brasiliensis*) leaf powder. *South African Journal of Chemical Engineering*, 37, 74-80.
- San Andres, M. P., Marina, M. I., and Vera, S. (1995). Spectrophotometric determination of Copper(II), Nickel(II), and Cobalt(II) as complexes with sodium diethyldithiocarbamate in the anionic micellar media of dodecylsulfate salts. *Analyst*, 120, 255-259.

- Sentürk, I., Buyukgungor, H., and Geyikci, F. (2016). Biosorption of phenol from aqueous solutions by the *Aspergillus niger* biomass: Comparison of linear and non-linear regression analysis. *Desalination and Water Treatment*, 57(41), 19529-19539.
- Sharma, P., Pandey, A. K., Kim, S.-H., Singh, S. P., Chaturvedi, P., and Varjani, S. (2021). Critical review on microbial community during in-situ bioremediation of heavy metals from industrial wastewater. *Environmental Technology & Innovation*, 24, 101826.
- Shukla, S. R., and Pai, R. S. (2005). Adsorption of Cu(II), Ni(II) and Zn(II) on modified jute fibres. *Bioresource Technology*, 96(13), 1430-1438.
- Şenel, G. U. (2020). Adsorption of Copper (II) from aqueous solution by using carbonized peanut hull: Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters. *Anadolu Çevre ve Hayvancılık Bilimleri Dergisi*, 5(2), 131-137.
- Şenol, H., and Açikel, Ü. (2018). Investigation of adsorption of Cu (II) heavy metal with bentonite. *Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 7(2), 231-242.
- Şentürk, İ., and Alzein, M. (2020a). Adsorption of Acid Violet 17 onto acid-activated pistachio shell: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies. *Acta Chim. Slov.*, 67(1), 55-69.
- Şentürk, İ., and Alzein, M. (2020b). Adsorptive removal of basic blue 41 using pistachio shell adsorbent—Performance in batch and column system. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 16, 100254.
- Şentürk, İ., and Yıldız, M. R. (2020a). Highly efficient removal from aqueous solution by adsorption of Maxilon Red GRL dye using activated pine sawdust. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 37(6), 985-999.
- Şentürk, İ., and Yıldız, M. (2020b). Doğal ve aktive edilen çam talaşı ile sucul çözüldüden adsorpsiyonla bazik sarı 28 giderimi. *Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 9(2), 746-759.
- Şimşek, Y. (2018). Sulu çözüldüden bakır (II) adsorpsiyon sürecinin optimizasyonunda yüzey yanıt metodolojisinin uygulanması. *Academic Platform Journal of Engineering and Science*, 6(3), 182-191.
- Temkin, M. I. (1941). Adsorption Equilibrium and the Kinetics of Processes on Nonhomogeneous Surfaces and in the Interaction between Adsorbed Molecules. *Zhurnal Fiziche- skoi Khimii*, 15, 296-332.
- Topal Canbaz, G., Açikel, U., and Sağ Açikel, Y. (2022). ZnO-Kitosan kompoziti ile ağır metal giderimi. *European Journal of Science and Technology*, 35, 603-609.
- USEPA 2002. National Recommended Water Quality Criteria. Office of Water, 822-R-02-047.
- Weber, W. J. and Morris, J. C. (1963) Kinetics of Adsorption on Carbon from Solutions. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, 89, 31-39.
- Wu, F. C., Tseng, R. L., and Juang, R. S. (2009). Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems. *Chemical Engineering Journal*, 150(2-3), 366-373.
- Yazici Karabulut, B., and Atasoy, A. D. (2019). Ağır metallerin çeşitli gözenekli malzemeler üzerinde adsorpsiyonu. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 23(2), 427-432.
- Yıldız, S. (2017). Kinetic and isotherm analysis of Cu(II) adsorption onto almond shell (*Prunus Dulcis*). *Ecological Chemistry and Engineering S*, 24(1), 87-106.
- URL-1: https://www.rotamining.com/wp-content/uploads/2017/07/ROTA_URUNBILGISI.pdf, (Erişim Tarihi: 22 Ağustos 2022).