**T.C.**
**MANİSA CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ**
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**
**KİMYA ANABİLİM DALI**
**ANALİTİK KİMYA BİLİM DALI**

# YER ALTI SULARINDAKİ BORUN DOĞAL ZEOLİT İLE GİDERİMİ

**Simge NÜFUSÇU**

**Danışman**
**Dr. Öğr. Üyesi Avni ASLAN**

**MANİSA–2024**

**TEZ ONAYI**

**Simge NÜFUSÇU** tarafından hazırlanan **" YER ALTI SULARINDAKİ BORUN DOĞAL ZEOLİT İLE GİDERİMİ"** adlı tez çalışması 05/09/2024 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri önünde Manisa Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya Anabilim Dalı**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak başarıyla savunulmuştur.

**Danışman** **Dr. Öğr. Üyesi Avni ASLAN**
Manisa Celal Bayar Üniversitesi

**Jüri Üyesi** **Prof. Dr. Şerif TARGAN**
Manisa Celal Bayar Üniversitesi

**Jüri Üyesi** **Prof. Dr. Kadriye ERTEKİN**
Dokuz Eylül Üniversitesi

## TAAHHÜTNAME

Bu tezin Manisa Celal Bayar Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde, akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek tezde yer aldığını beyan ederim.

**Simge NÜFUSÇU**

**İÇİNDEKİLER**

**Sayfa**

İÇİNDEKİLER ..... I

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ ..... IV

ŞEKİLLER DİZİNİ ..... VI

TABLOLAR DİZİNİ ..... VIII

TEŞEKKÜR ..... IX

ÖZET ..... X

ABSTRACT ..... XI

1.GİRİŞ ..... 1

2. GENEL BİLGİLER ..... 2

2.1 Bor Cevheri ..... 2

2.2 Borun Su Kalitesine Etkisi ..... 3

2.3 Yer Altı Sularındaki Bor Kirliliği ..... 4

2.4 Sudaki Bor Kimyası ..... 5

2.5 Zeolitlerin Su Arıtımında Kullanımı ..... 7

2.6 Adsorpsiyon ..... 10

2.6.1 Mineral Yüzeyine Reaktif Adsorpsiyonun Prensipleri ..... 11

2.6.1.1 Fiziksel Adsorpsiyon ..... 13

2.6.1.2 Kimyasal Adsorpsiyon ..... 13

2.6.2 Adsorpsiyon Dengesi ..... 13

2.6.3 Adsorpsiyon İzotermleri ..... 14

2.6.3.1 Langmuir İzotermi ..... 14

2.6.3.2 Freundlich İzotermi ..... 15

2.6.3.3 Diğer İzotermler ..... 16

2.6.4 Adsorpsiyon Kinetiği ..... 16
2.6.4.1 Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Modeli ..... 17
2.6.4.2 Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Modeli ..... 18
2.6.4.3 Parçacık İçi Difüzyon Kinetik Modeli (Weber ve Morris) ..... 18
2.6.5 Adsorpsiyon Termodinamiği ..... 19
2.6.5.1 Gibbs Serbest Enerji Değişimi (ΔG˚) ..... 19
2.6.5.2 Entalpi Değişimi (ΔH˚) ..... 20
2.6.5.3 Entropi Değişimi (ΔS˚) ..... 21
3. DENEYSEL KISIM ..... 22
3.1 Kullanılan Cihaz ve Kimyasallar ..... 22
3.1.1 Kullanılan Cihazlar ..... 22
3.1.2 Kullanılan Kimyasallar ..... 22
3.1.3 Kullanılan Adsorban (Zeolit) ..... 22
3.2 Metot ..... 23
3.2.1 Prensip ..... 23
3.2.2 Bor İlk Analiz Çalışmaları ..... 23
3.2.3 Optimizasyon Çalışmalar ..... 24
3.2.3.1 Süre Optimizasyonu ..... 24
3.2.3.2 pH Optimizasyonu ..... 24
3.2.3.3 Sıcaklık Optimizasyonu ..... 24
3.2.3.4 Adsorban Miktarı Optimizasyonu ..... 24
4. BULGULAR ..... 25
4.1 Bor Adsorpsiyonuna Temas Süresinin Etkisi ..... 25
4.2 Bor Adsorpsiyonuna pH Etkisi ..... 26
4.3 Bor Adsorpsiyonuna Sıcaklık Etkisi ..... 28
4.4 Bor Adsorpsiyonuna, Adsorban Miktarı Etkisi ..... 29

4.5 İzoterm Çalışmaları ..... 30
4.6 Adsorpsiyon Kinetiği ..... 32
4.7 Adsorpsiyon Termodinamiği ..... 35
5. SONUÇ ..... 37
6. KAYNAKÇA ..... 39
ÖZGEÇMİŞ .....**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

| | |
|---|---|
| **$3B(OH)_3$** | 3-Beta-Hidroksisteroid Dehidrogenaz |
| **$\Delta H_X$** | Adsorpsiyon Isısı |
| **$q_e$** | Adsorpsiyon Kapasitesi |
| **A** | Adsorpsiyon Potansiyeli |
| **%A** | Adsorpsiyon Verimi |
| **ρ** | Adsorpsiyon Yoğunluğu |
| **$E_a$** | Aktivasyon Enerjisi |
| **Al** | Alüminyum |
| **ABD** | Amerika Birleşik Devletleri |
| **%RSC** | Artık Sodyum Karbonat |
| **n** | Atlama Sayısı |
| **Be** | Berilyum |
| **$HCO_3$** | Bikarbonat |
| **B** | Bor |
| **$H_3BO_3$** | Borik asit |
| **$B(OH)_3$** | Borik Asit |
| **CHA** | Chabazite |
| **Zn** | Çinko |
| **Fe** | Demir |
| **EC** | Elektriksel iletkenlik |
| **$\Delta H^\circ$** | Entalpi Değişimi |
| **$\Delta S^\circ$** | Entropi Değişimi |
| **ERI** | Erionit |
| **FAU** | Faujasit |
| **FER** | Ferrierit |
| **P** | Fosfor |
| **$FS^\circ$** | Fransız Sertliği |
| **Ge** | Germanyum |
| **$\Delta G^\circ$** | Gibbs Serbest Enerji Değişimi |
| **HCl** | Hidroklorik asit |
| **Ca** | Kalsiyum |
| **Cl** | Klorür |
| **LTA** | Linde tip A çerçeve |
| **Mg** | Magnezyum |
| **MR** | Membered Ring |
| **MER** | Merlinoit |
| **$Ni^{2+}$** | Nikel iyonu |
| **OFF** | Offretite |
| **PID** | Parçacık İçi Difüzyon |
| **PES** | Polieter Sülfon |
| **K** | Potasyum |
| **RHO** | Rombik |

| | |
|---|---|
| **Si** | Silisyum |
| **SOD** | Sodalit |
| **Na** | Sodyum |
| **SAR** | Sodyum Adsorpsiyon Oranı |
| **$H_2O$** | Su |
| **$SO_4$** | Sülfat |
| **$H_2S0_4$** | Sülfürik asit |
| **$B(OH)^{4-}$** | Tetrahidroksiborat |
| **BEA** | Tschernichite |
| **IZA** | Uluslararası Zeolit Birliği |
| **$S^*$** | Yapışma Olasılığı |
| **MFI** | ZSM-5 yapısı |

## ŞEKİLLER DİZİNİ


**Sayfa**

**Şekil 2.1** Bor içeren mineraller (a) Boraks, (b) Kolemanit 3

**Şekil 2.2** (a) Çeşitli pH değerlerinde çözeltideki borik asit ve borat iyonlarının dağılım diyagramı 5

**Şekil 2.3** Sulu çözeltilerdeki polimerik borat anyonlarının kimyasal yapıları 6

**Şekil 2.4** 0.4 M borik asitte pH'a bağlı olarak poliborat türlerinin dağılımı 6

**Şekil 2.5** Klinoptilolit - a) Kristal birim hücresi, b) Kristal Yapı 7

**Şekil 2.6** Klinoptilolit - gözenek yapısı 8

**Şekil 2.7** Alüminosilikat ilk yapılardan zeolitlerin oluşumu 9

**Şekil 2.8** Orta ve büyük gözenekli zeolitlerin çerçeveleri 9

**Şekil 2.9** Küçük gözenekli zeolitlerin çerçeveleri 10

**Şekil 2.10** Adsorpsiyon işlemi ve adsorban mekanizması 11

**Şekil 2.11** Adsorpsiyon hiyerarşisi 12

**Şekil 2.12** Langmuir izoterm modeli grafiği 15

**Şekil 2.13** Freundlich izoterm modeli grafiği 16

**Şekil 2.14** Lagargren (Yalancı birinci dereceden) kinetik model grafiği 17

**Şekil 2.15** Yalancı ikinci dereceden kinetik modeli grafiği 18

**Şekil 2.16** Termodinamik parametrelerin grafik yöntem ile belirlenmesi 20

**Şekil 3.1** Karmin yöntemindeki kimyasal reaksiyon 23

**Şekil 4.1** Bor adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi 26

**Şekil 4.2** Bor adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi (% Adsorpsiyon) 26

**Şekil 4.3** Bor adsorpsiyonuna pH etkisi 27

**Şekil 4.4** Bor adsorpsiyonuna pH etkisi (% Adsorpsiyon) 27

**Şekil 4.5** Bor adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi 28

**Şekil 4.6** Bor adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi (%Adsorpsiyon) 28

**Şekil 4.7** Bor adsorpsiyonuna, adsorban miktarı etkisi 29

**Şekil 4.8** Bor adsorpsiyonuna, adsorban miktarı etkisi (%Adsorpsiyon) 30

**Şekil 4.9** Langmuir izoterm grafiği 31

**Şekil 4.10** Langmuir izoterm modeli sonuçları 31

**Şekil 4.11** Freundlich izoterm grafiği 31

**Şekil 4.12** Freundlich izoterm modeli sonuçları 32

**Şekil 4.13** Yalancı 1. dereceden hız modeli grafiği 33

**Şekil 4.14** Yalancı 2. dereceden hız modeli grafiği 33

**Şekil 4.15** Parçacık içi difüzyon kinetik model grafiği 34
**Şekil 4.16** Bor adsorpsiyonu için van't Hoff grafiği 35

## TABLOLAR DİZİNİ


| | Sayfa |
|---|---|
| **Tablo 2.1** Ticari öneme sahip başlıca bor mineralleri | 2 |
| **Tablo 2.2** Bitkilerin bora dayanıklılık derecesine göre sulama sularının bor sınıflandırması | 4 |
| **Tablo 2.3** Gibbs Serbest Enerji yorumu | 19 |
| **Tablo 4.1** Bor adsorpsiyonuna temas süresi etkisi verileri | 25 |
| **Tablo 4.2** Bor adsorpsiyonuna pH etkisi verileri | 27 |
| **Tablo 4.3** Bor adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi verileri | 28 |
| **Tablo 4.4** Bor adsorpsiyonuna, adsorban miktarı etkisi verileri | 29 |
| **Tablo 4.5** Bor adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich İzoterm verileri | 30 |
| **Tablo 4.6** Yalancı 1. dereceden kinetik modele ilişkin sonuçlar | 32 |
| **Tablo 4.7** Yalancı 2. dereceden kinetik modele ilişkin sonuçlar | 33 |
| **Tablo 4.8** Parçacık içi difüzyon kinetik modele ilişkin sonuçlar | 34 |
| **Tablo 4.9** $K_d$ dağılma katsayısı verileri | 35 |
| **Tablo 4.10** Termodinamik parametreleri | 35 |

## TEŞEKKÜR

Bilgi ve deneyimiyle bana bu çalışmada yol gösteren Dr.Öğr.Üyesi Avni Aslan'a, tezin her aşamasındaki faaliyetleri gerçekleştirdiğim SM Su Analiz Laboratuvarı'na ve beni her koşulda destekleyen sevgili aileme teşekkürü borç bilirim.

Simge NÜFUSÇU
Manisa, 2024

# ÖZET

**Yüksek Lisans Tezi**

**Simge NÜFUSÇU**
**Manisa Celal Bayar Üniversitesi**
**Fen Bilimleri Enstitüsü**
**Kimya Anabilim Dalı**

**Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Avni ASLAN**

Tez çalışmasında destek aldığımız SM Su Analiz Laboratuvarı'na gelen İzmir, Dikili, İsmetpaşa mahallesinden 173 m derinlikteki sondaj suyunun bor analizi yapılmış ve bu numune üzerinde adsorpsiyon denemeleri gerçekleşmiştir.

Numunenin alındığı bölgede sıcak su geçişleri olduğu öğrenilmiş, buna bağlı olarak yapılan analizde bor konsantrasyonunun 2.6 mg/L olduğu tespit edilmiştir. Böyle suların sulama suyu ve/veya içme-kullanma suyu amaçlarıyla kullanılması tehlikeli olabileceği için doğal bir adsorban olan ham zeolit ile giderilmesi çalışılmıştır.

Adsorpsiyon performansına etki eden parametreler yönünden temas süresi, pH, sıcaklık ve adsorban miktarı için denemeler yapılmış, optimum koşulların 120 dk, pH:4-6, 35˚C ve 1.0 mg olduğu gözlemlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler: Bor, Adsorpsiyon, Zeolit, Bor Giderimi, Yer altı suyu**

**2024, 43 sayfa**

## ABSTRACT

**M.Sc. Thesis**

**Simge NÜFSUÇU**

**Manisa Celal Bayar University**
**Graduate School of Applied and Natural Sciences**
**Department of Chemistry**

**Supervisor: Asst. Prof. Dr. Avni ASLAN**

Boron analysis was conducted on the well water from a depth of 173 meters in İzmir, Dikili, İsmetpaşa neighborhood, which was received by the SM Water Analysis Laboratory, a partner in our thesis study, and adsorption experiments were carried out on this sample.

It was learned that there are hot water transitions in the region where the sample was taken, and as a result of the analysis, the boron concentration was determined to be 2.6 mg/L. Since the use of such waters for irrigation and/or drinking-domestic water purposes could be dangerous, it was treated with natural zeolite, a natural adsorbent.

Experiments were conducted to evaluate the parameters affecting adsorption performance, including contact time, pH, temperature, and adsorbent amount. The optimal conditions were observed to be 120 minutes, pH 4-6, 35°C, and 1.0 mg



**Keywords: Boron, Adsorption, Zeolite, Boron Removal, Groundwater**

**2024, 43 pages**

# 1.GİRİŞ

Doğada bor Ca, Mg, Na' un tuzları şeklinde bulunur ve yaklaşık olarak bilinen 250 çeşit bor minerali mevcuttur. Bu bor bileşikleri büyük çoğunluğu yer altı ve yer üstü su kaynaklarında karşımıza çıkarken, yine bor bileşiklerinin oluşturacağı su veya toprak kirliliği canlı yaşamını doğrudan etkilemektedir (Ünlü, Bilen, & Gürü, 2011).

Bor doğada esas olarak borik asit, boratlar veya bor silikatlar şeklinde bulunur (Parks & Edwards, 2005).

Borun ana kaynağı olan okyanuslardaki bor konsantrasyonu 0.5 ila 9.6 mg/L arasında değişkenlik göstermektedir (Hilal, Kim, & C.Somerfield, 2011). Yeraltı sularında ise bu değer <0.3 ila >100.0 mg/L gibi çok daha geniş bir aralıktadır (World Health Organization, 2009).

Çeşitli endüstrilerde bor talebinin artması bor kirliliğini de beraberinde getirmiştir. Suda bor izlerinin giderek artmasıyla birlikte bor katkılı suların iyileştirilmesine yönelik çalışmalar artmıştır. Sudaki bor kirliliğinin giderilmesi için çeşitli membran bazlı teknolojiler, elektrokoagülasyon, kimyasal çöktürme ve bu çalışmanında konusu olan adsorpsiyon kullanılabilecek yöntemlerin bazılarındandır.

Bu çalışmanın amacı, ülkemizde önemli bir rezerve sahip olan ve jeolojik açıdan yer altı sularında fazlaca bulunabilecek bor cevherinin, yine doğal olarak yeraltında bulunabilen bir adsorban olan zeolit ile karşılaştığında adsorplanma performansının incelenmesidir. Kullanılan ham zeolit hiçbir işleme tabi tutulmamış ve/veya modifiye edilmemiş olduğundan yüksek adsorpsiyon miktarları beklenmemelidir.

# 2. GENEL BİLGİLER

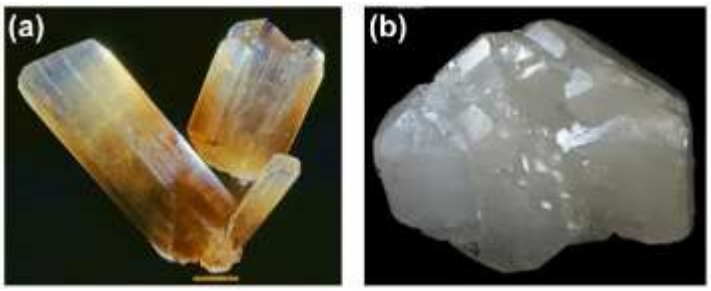
## 2.1 Bor Cevheri

ABD' nin batı bölgeleri ve Akdeniz' den Kazakistan'a kadar uzanan bölgede yüksek konsantrasyonlarda bor minerali bulunmaktadır. Türkiye ve ABD'de kurak, volkanik ve hidrotermal aktivitesi olan yerlerde daha çok borun oksijen ile bağlanmış bileşikleri yani oksit formlar şeklinde görülür (Ünlü, Bilen, & Gürü, 2011). Toprak ve kayalarda en yaygın türü borakstır (Wolska, Bryjak, & Kabay, 2010). Su ortamında ise genellikle borik asit ve nadiren de borat tuzları formunda bulunmaktadır (Xu & Jiang, 2008).

Bor elementinin birçok minerali vardır ve bunların rezerv durumları bulundukları yere göre farklılık göstermektedir. Dünyadaki bor rezervlerinin %73'üne sahip olan Türkiye'de en çok bulunan bor mineralleri Tinkal ve Kolemanittir.

**Tablo 2.1** Ticari öneme sahip başlıca bor mineralleri (Bor: Bor Minerallari)

| Mineral | Formülü |
|---|---|
| Kernit | $Na_2B_40_7.4H_2O$ |
| Tinkalkonit | $Na_2B_40_7.5H_2O$ |
| Tinkal | $Na_2B_40_7.10H_2O$ |
| Probertit | $NaCaB_50_9.5H_2O$ |
| Üleksit | $NaCaB_50_9.8H_2O$ |
| Kolemanit | $Ca_2B_6O_{11}.5H_2O$ |
| Meyerhofferit | $Ca_2B_6O_{11}.7H_2O$ |
| İnyoit | $Ca_2B_6O_{11}.\ 13H_2O$ |
| Pandermit | $Ca_4B_{10}O_{19}.7H_2O$ |
| İnderit | $Mg_2B_6O_{11}.15H_2O$ |
| Hidroborasit | $CaMgB_6O_{11}.6H_2O$ |
| Borasit | $Mg_3B_7O_{13}Cl$ |
| Aşarit | $Mg_2B_2O_5.H_2O$ |
| Datolit | $Ca_2B_2Si_2O_9.H_2O$ |
| Sassolit(doğal borik asit) | $H_3BO_3$ |




**Şekil 2.1** Bor içeren mineraller (a) Boraks, (b) Kolemanit

### 2.2 Borun Su Kalitesine Etkisi

Canlıların hayatlarını sürdürebilmeleri için gerekli olan su, içme ve kullanma suyu olabileceği gibi tarım ve sanayide de önem arz etmektedir. Ekolojik dengenin korunması için Sağlık Bakanlığı'nın İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmeliğine göre, içme suyu olarak kullanılacak olan sularda bor konsantrasyonu 1 mg/L'nin altında olmalıdır (Sağlık Bakanlığı, 17.02.2005). İnsanların bor kirliliği bulunan su ve yiyecekleri uzun süreli tüketmesi durumunda sürekli kusma, ishal ve diğer kardiyovasküler rahatsızlıklar gibi ciddi sendromların gelişmesine neden olacaktır (Xin, et al., 2020). Jeotermal suların karıştığı içme sularında bu sınır değer aşabileceği için düzenli olarak kontrol ettirilmelidir (Atabey, 2022).

Dünyada bor genellikle çift etkili yani bir yanıyla canlıların yaşamları için gerekli olmakla birlikte öteki yanıyla fazlası toksik (zehirli) etki yapmaktadır (Ünlü, Bilen, & Gürü, 2011). Özellikle madenlerin işletilmesi sırasında oluşan endüstriyel atıkların, su ve toprağı kirletmesi ile bor derişimi limit değerlerin üzerine çıkmaktadır. Böyle bir kirliliğin karıştığı sulama sularında bitkiler ve suda yaşayan canlılar zarar görecektir (Brown, et al., 2002).

Sulama sularındaki ve topraktaki bor konsantrasyonu ürünlerin gelişimi ve kalitesi için çok önemlidir. Bitkiler için mikro besin maddelerinden biri olması nedeniyle pek çok ürünün yetiştirilmesinde sulama suyundaki konsantrasyonu kritik bir rol oynar ve metabolik faaliyetlerin gerçekleşmesi için mutlaka bor bulunması gerekmektedir (Başkan & Atalay, 2014). Borun metabolik faaliyetlerdeki yeri hücre duvarının yapısında bulunmasıdır. Hücre bölünmesini, gelişimi ve meyve oluşumu gibi süreçlerde yer alır. Böylelikle eksikliğinde bitkilerde büyüme geriliği,

gelişememe gibi problemlere yol açarken fazlalığında ise bitkilerde toksisiteye neden olur (Brown, et al., 2002).

Bitkilerin tolerans değerlerine göre sulama sularında olması gereken bor konsantrasyonları aşağıdaki tabloda gösterilmiştir.

**Tablo 2.2** Bitkilerin bora dayanıklılık derecesine göre sulama sularının bor sınıflandırması (Tüzüner, 1990)

| Bor Sınıfı | Hassas Bitkiler ppm | Yarı Hassas Bitkiler ppm | Dayanıklı Bitkiler ppm |
|---|---|---|---|
| 1 | 0.33 den az | 0.67 den az | 1.00 den az |
| 2 | 0.33-0.67 | 0.67-1.33 | 1.00-2.00 |
| 3 | 0.67-1.00 | 1.33-2.00 | 2.00-3.00 |
| 4 | 1.00-1.25 | 2.00-2.50 | 3.00-3.75 |
| 5 | 1.25 de çok | 2.50 den çok | 3.75 den çok |

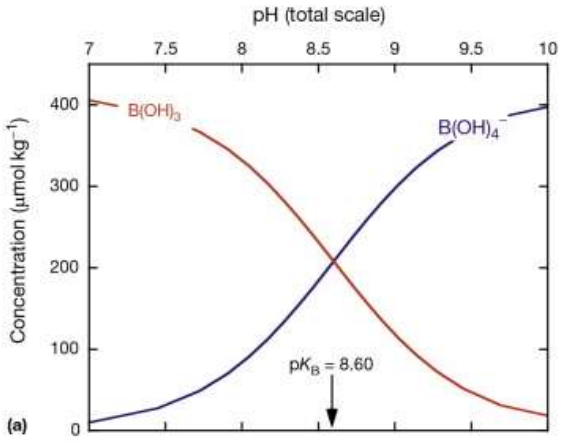
## 2.3 Yer Altı Sularındaki Bor Kirliliği

Bor yatakları, eski göller içerisinde tabakalaşmış yataklarda, bataklıklarda ve tuz gölleri yataklarında, playa ve göller çevresinde sert tabakalar halinde, sıcak kaynaklar ve fumarollerde bulunabilir (İstanbul Maden İhracatçıları Birliği).

Bor kirliliği oluşumunda, fiziksel ve kimyasal etkenler nedeniyle kayaçlardan ayrışarak serbest hale gelen borik asit veya eriyebilir boratlar meydana gelebileceği gibi volkanik faaliyetler sonucu açığa çıkan buhar ve eriyiklerde sebep olabilir (İstanbul Maden İhracatçıları Birliği). Jeotermal (sıcak) sular çok iyi çözücülerdir. Buna bağlı olarak jeotermal suyun, içinden geçtiği ve temas ettiği kayaçların mineral bileşimlere göre içeriğinde yoğun olarak bulundurdukları tuzları ve ağır metalleri de çözerek geçecektir (Atabey, 2022). Bunlar dışında bünyesinde büyük oranda bor tutan bitkilerin çürümesi veya kabuklarında bor bulunan hayvanların ölmesi ile de az miktarda da olsa bor açığa çıkabilir (İstanbul Maden İhracatçıları Birliği).

## 2.4 Sudaki Bor Kimyası

Sulu çözeltilerdeki borun varlığı içerisindeki bor konsantrasyonuna, pH'a ve sıcaklığa bağlıdır. Suda bor, borik asit veya çeşitli borat iyonları şeklinde bulunabilir.




**Şekil 2.2** (a) Çeşitli pH değerlerinde çözeltideki borik asit ve borat iyonlarının dağılım diyagramı (Hönisch & Allen, 2013)

Doğal su içeren sistemdeki (saf su) inorganik borun baskın formu, sulu çözeltilerde zayıf Lewis asidi gibi davranan ve alkali koşullarda tetrahidroborat iyonu oluşturmak için hidroksil iyonu alan borik asittir bu denklem (2.1) ile gösterilmiştir. Toplam bor konsantrasyonun 0.025 M'dan az olduğu durumlarda mevcut bor türlerinin büyük çoğunluğu $H_3BO_3$ formundadır (Kot, 2015). 25˚C'de pKa değeri yaklaşık 9.2 iken borik asit zayıf bir elektrolit olarak kabul edilir ve elektriksel olarak nötrdür (Delazare, et al., 2014) (Hyung & Kim, 2006) (Anderson, Eyring, & Whittaker, 1964). pKa değeri, 9'un altındaki pH'larda borik asidin mevcut olduğunu 9'un üstündeki pH' larda ise monoborat anyonunun $[BO(OH)_2]^-$ bulunabileceğini gösterir.

Şekil 2.2 de belirtildiği gibi sulu çözeltilerdeki borik asit derişimi büyük ölçüde ortamın pH'ına bağlıdır. Bor konsantrasyonu arttıkça çözeltide çeşitli poliborat yapıları oluşabilir (Denklem 2.2, 2.3, 2.4, 2.5). Polianyonik türler oluşturma eğilimi ise, pH 6-11 arasında değişen 0.025 – 0.6 M arasındaki konsantrasyonlara sahip çözeltilerde mevcuttur.

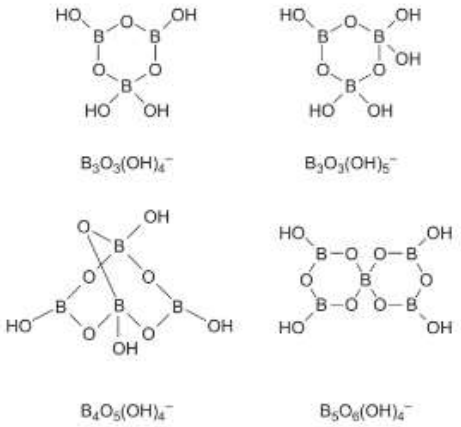
$B(OH)_3 + H_2O \leftrightarrow B(OH)_4^- + H^+$ $K_a = 10^{-9.2}$ (saf su) **(2.1)**

$3B(OH)_3 \leftrightarrow B_3O_3(OH)_4^- + 2H_2O + H^+$ $K_{P1}=10^{-7.29}$ **(2.2)**

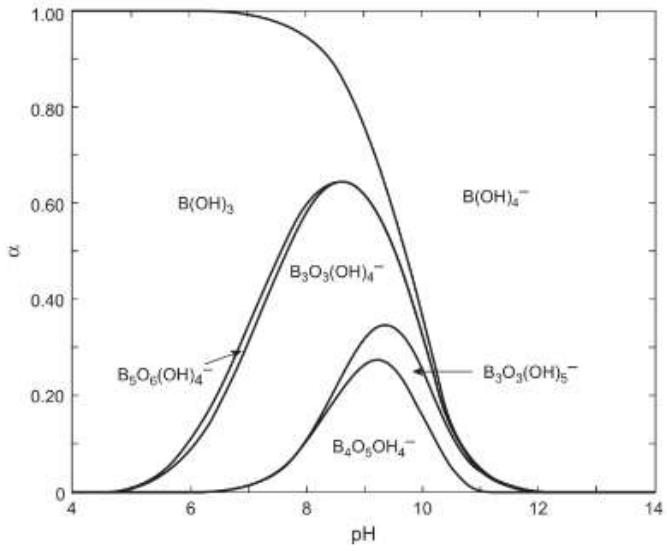
$5B(OH)_3 \leftrightarrow B_5O_6(OH)_4^- + 5H_2O + H^+$ $K_{P2}=10^{-6.77}$ **(2.3)**

$4B(OH)_3 \leftrightarrow B_4O_5(OH)_4^{-2} + 3H_2O + 2H^+$ $K_{P3}=10^{-14.5}$ **(2.4)**

$3B(OH)_3 \leftrightarrow B_3O_3(OH)_5^{-2} + H_2O + 2H^+$ $K_{P4}=10^{-16.3}$ **(2.5)**




**Şekil 2.3** Sulu çözeltilerdeki polimerik borat anyonlarının kimyasal yapıları (Kochkodan, Darwish, & Hilal)




**Şekil 2.4** 0.4 M borik asitte pH'a bağlı olarak poliborat türlerinin dağılımı (Kochkodan, Darwish, & Hilal)

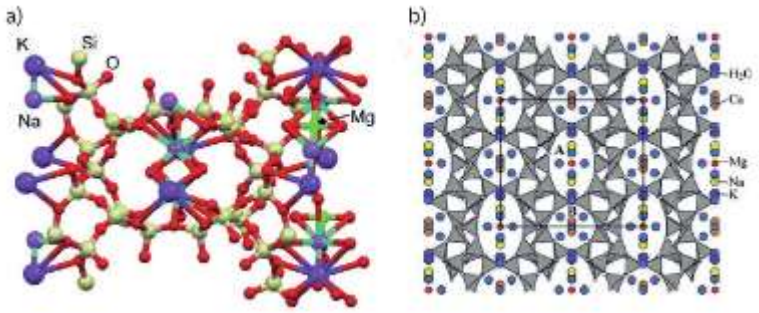
Sulu çözeltide bulunan aşırı borat iyonları (Denklem 2.6)' da verildiği gibi çözelti içerisinde bulunan diğer metal iyonları ile kompleksler oluşturabilir (Graff, Barrez, Baranek, Bachet, & Bénézeth, 2017). Sulu formda borik asitler ve boratlar, alkol ve poliollerle reaksiyona girerek bor esterleri veya monoborat kompleksleri (Denklem 2.7) oluşturur. Bu reaksiyon borik asidin, asiditesinin artmasına neden olur.

$$B_3O_3(OH)_4^- + Ni^{2+} \rightarrow NiB_3O_4(OH)_{3(aq)} + H^+ \quad \textbf{(2.6)}$$

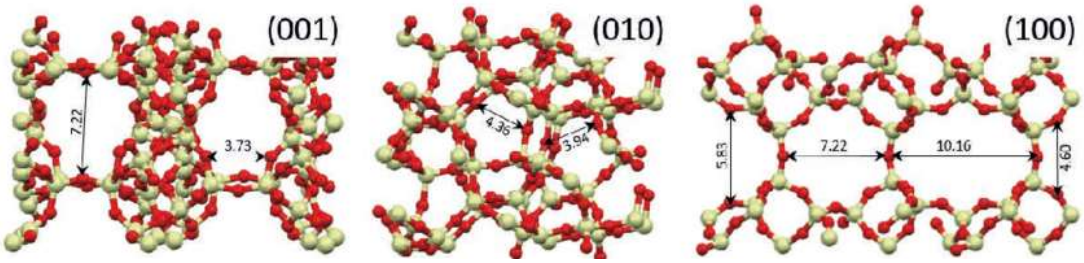
$$B(OH)_3 + 3ROH \leftrightarrow B(OR)_3 + 3\,H_2O \quad \textbf{(2.7)}$$

### 2.5 Zeolitlerin Su Arıtımında Kullanımı

Zeolitler, düzgündörtyüzlü [$TO_4$] tetrahadral üzerinde temellenen 3 boyutlu bir ağ yapısına sahip mikrogözenekli kristal alüminosilikatlardır. Genellikle T, Si ve Al' a karşılık gelse de diğer katyonlara (örn; Be, Ge, Fe, P, Zn) dayanan yapılarda tanımlanmıştır. Zeolitler, yaklaşık 0.3 nm'den 1 nm'yi aşan farklı boyutlarda düzenli boşluklar (kanallar veya kafesler) içermeleri ile karakterize edilir, buradaki boşluklar iyonların ve moleküllerin emilimi ve difüzyonuna olanak sağlar. Böylelikle zeolitlerin moleküler elek olarak kullanılması bu özelliğine dayanır.

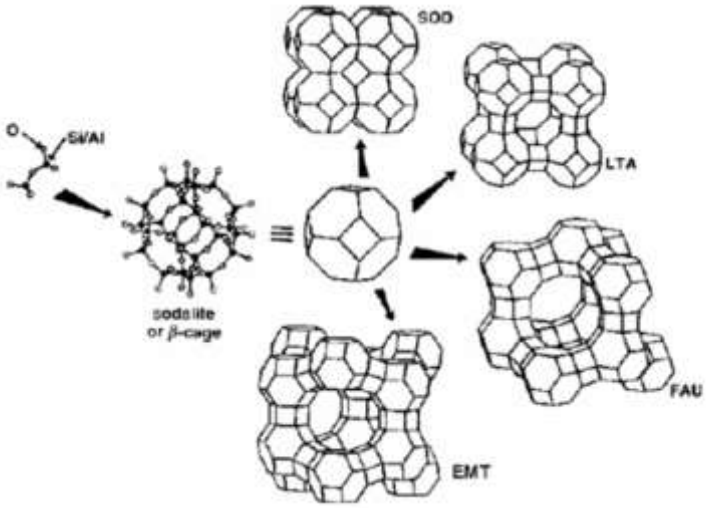



**Şekil 2.5** Klinoptilolit - a) Kristal birim hücresi, b) Kristal Yapı (Sobuś, Czeka, Diichuk, & Kobasa, 2020)



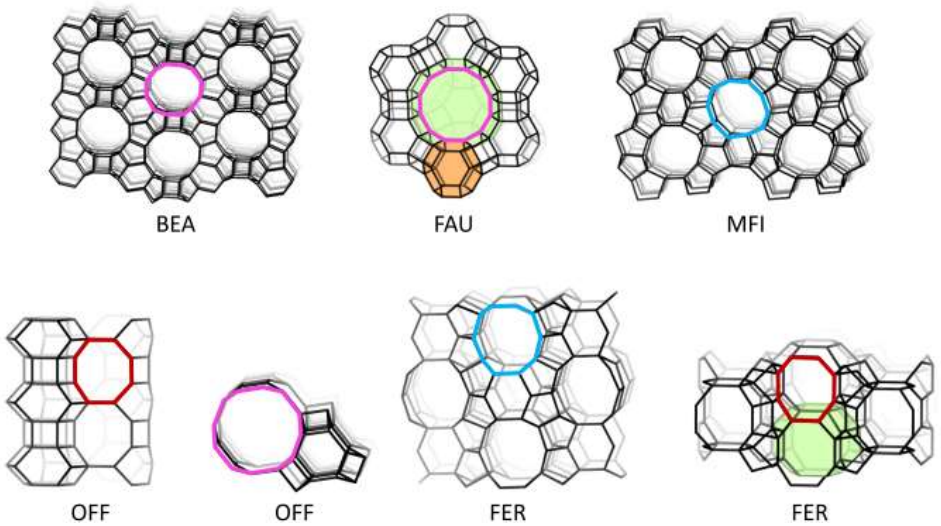

**Şekil 2.6** Klinoptilolit - gözenek yapısı (Sobuś, Czeka, Diichuk, & Kobasa, 2020)

Doğada bulunan zeolitler genellikle hidrotermal koşullar atında elde edilir ve Si/Al mol oranlarına göre düşük ve yüksek olmak üzere ikiye ayrılır. Yüksek Si/Al mol oranına (5 - ∞ mol/mol) sahip olanlara göre düşük Si/Al mol oranına (1 - 5 mol/mol) sahip olan zeolitler çok daha hidrofilik materyallerdir. Zeolit yapısında silisyumun alüminyum ile yer değiştirmesi, gevşek bir şekilde bağlı olan kanal ya da ek yapı olarak adlandırılan katyonlar (alkali ve/veya toprak alkali katyonlar) tarafından nötralize edilmesi gereken negatif yükler oluşturur. Bu katyonlar hareketlidir, boyutlarına ve yük yoğunluklarına göre farklı zeolitik moleküler elekler tarafından tercih edilir. Böylece sulu ortamda kolaylıkla diğer katyonlarla yer değiştirebilir. Bu özellik, zeolitleri etkili katyon değiştiriciler yapar (Ghasemi, Sourinejad, Kazemian, & Rohani, 2016) (Perego, Bagatin, Tagliabue, & Vignola, 2013).

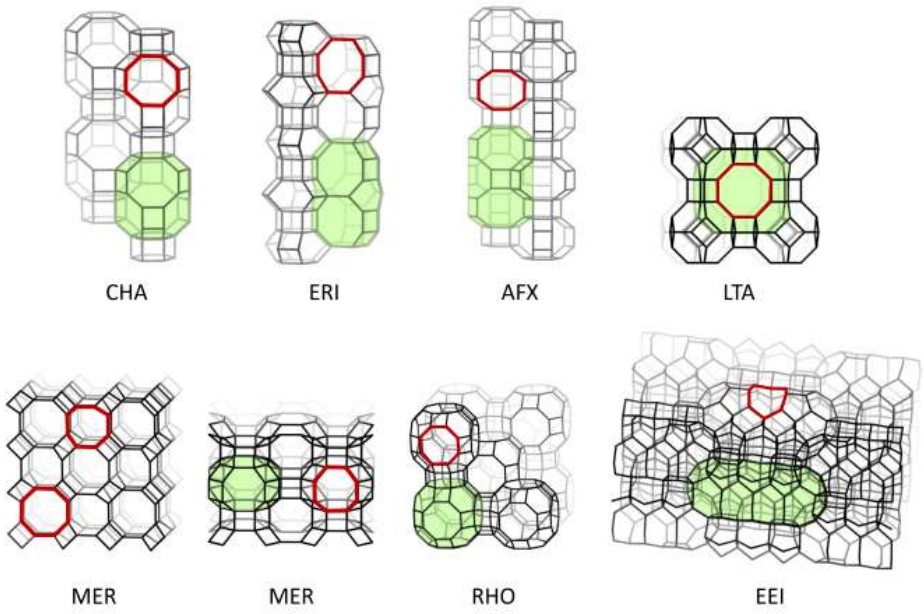



**Şekil 2.7** Alüminosilikat ilk yapılardan zeolitlerin oluşumu – Sodalit (SOD), Linde tip A çerçeve (LTA), Faujasit (FAU),

Uluslararası Zeolit Birliği'nin (IZA) önerisi ile farklı yapıdaki zeolitlerin kısaca tanımlanmasında üç harfli sistem kullanılmaktadır (LTA, FAU, BEA vs) (Database of Zeolite Structures, 2017).




**Şekil 2.8** Orta ve büyük gözenekli zeolitlerin çerçeveleri – Pembe:12MR, Mavi:10MR, Kırmızı:8MR, Yeşil: Kafes, Turuncu: Sodalit Kafes (Boer, et al., 2023)- Tschernichite (BEA), Faujasit (FAU), ZSM-5 yapısı (MFI), Offretite (OFF), Ferrierit (FER)




**Şekil 2.9** Küçük gözenekli zeolitlerin çerçeveleri – Kırmızı:8MR, Yeşil: Kafes (Boer, et al., 2023) - Chabazite (CHA), Erionit (ERI), Linde tip A çerçeve (LTA), Merlinoit (MER), Rombik (RHO),

Bu çevre dostu malzemelerin keşfinden bu yana zeolitler kimya, malzeme bilimi, çevre ve kimya mühendisliği gibi birçok farklı disiplinde tercih sebebi olmuşlardır. Şimdiye kadar doğada oluşan 60'dan fazla zeolit türü keşfedilmiş ve 150'den fazla farklı tür sentezlenmiştir. Doğal ve sentetik zeolitlerin yanı sıra bunların modifiye edilmiş formları da su ve atık su arıtımı, toprak iyileştirme ve hava temizliği gibi çevresel iyileştirme süreçlerinde geniş uygulama alanı bulmuştur.

## 2.6 Adsorpsiyon

Atom, iyon veya moleküllerin konsantrasyonunun katı yüzeyinde birikmesi olayına adsorpsiyon adı verilir. Yüzeyde konsantrasyonu artmış maddeye adsorbat, adsorplayan maddeye de adsorplayıcı madde, adsorban veya adsorbent denir (Sarıkaya, 2017).

Kısaca adsorpsiyon, kirletici moleküllerle atık su haline gelmiş olan su numunelerinde kirletici moleküllerin katı fazdaki adsorban yüzeyinde tutularak sudan ayırılmasını sağlayan kirlilik giderme yöntemidir. Adsorpsiyon, diğer yöntemlere göre uygulama kolaylığı ve düşük maliyetli olması sebebi ile çok tercih edilen bir yöntemdir.

Bu tez çalışması, su numunesinden katı yüzeyine adsorpsiyon ile ilgili olduğundan bu bölümde yalnızca katı-sıvı ara yüzeyinde adsropsiyon ele alınacaktır.




**Şekil 2.10** Adsorpsiyon işlemi ve adsorban mekanizması

### 2.6.1 Mineral Yüzeyine Reaktif Adsorpsiyonun Prensipleri

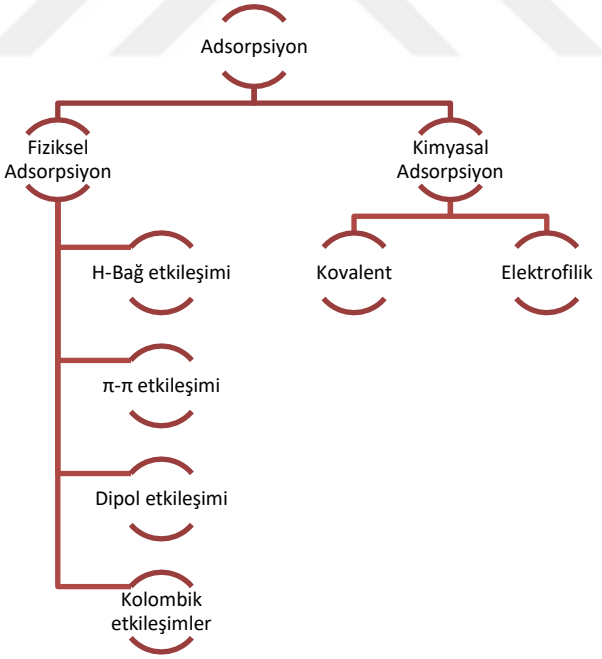
Genel olarak katı-sıvı ara yüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyon olarak bilinir ve bu olayı belirleyen üç temel unsur vardır. Bunlar;

- Adsorplayıcı madde veya adsorbanın yüzey ve arayüzey özellikleri,
- Sulu çözeltilerin ve çözelti fazında yer alan adsorbatların yapısı ve özellikleri,
- Adsorpsiyon işlemini müteakip katı - sıvı ara yüzeyinde tabakalaşmaya neden olan yapı.

Burada sulu çözeltilerin, adsorbatın ve adsorban yüzeyinin fiziko-kimyasal özelliklerinin etkisiyle oluşan kuvvetler etkendir. Adsorplanmış madde veya adsorbat olarak atomlar, iyonlar, radikaller ve sürekli ya da indüklenmiş dipol moment söz konusudur. Adsorbantın adsropsiyonunu etkileyen başlıca faktörler ise; yapı, polar ve aporlar grupların varlığı ve yerleşim biçimi, apolar grupların bağ oluşturma özelliği, yük ve hidratasyondur.

Adsorbanın yüzey yapısındaki bozukluklar, gözenek dağılımları, nötralize olmamış yükler ve kısmî hidratasyon, katı-sıvı ara yüzeyinde adsorpsiyon için ideal yüzey oluşturur.

Adsorpsiyon sırasında çözelti fazı ve mineral yüzeyi arasında meydana gelen karşılıklı etkileşimlerin önemli bir kısmı, adsorpsiyon kuvvetleri ve bağ yapma enerjilerinin geniş bir spektrum oluşturmasına neden olur. Adsorbsiyon, adsorbe edilenin yüzeyde tutulmasını sağlayan kuvvet çeşitlerine göre "fiziksel adsorbsiyon" ve "kimyasal adsorbsiyon " olmak üzere ikiye ayrılır ve burada adı geçen bağ yapma enerjisi, adsorpsiyon türünün tespitinde (sınıflandırılmasında) yani, adsorpsiyonun kimyasal mı veya fiziksel mi olduğu konusunda belirleyici bir rol oynar.




**Şekil 2.11** Adsorpsiyon hiyerarşisi

#### 2.6.1.1 Fiziksel Adsorpsiyon

Adsorban ile adsorbat arası, dipol-dipol etkileşmesi ve Van der Waals kuvvetleri sonucu oluşması olarak tanımlanan adsorpsiyondur. Adsorbat katı yüzeyinde belirli bir konuma bağlı kalmaksızın, yüzey üzerinde hareketlidir ve burada birikir (Kayacan, 2007).

Bağ oluşturma enerjisi yaklaşık 20 kJ/mol olup, sıvılaşma ısısı mertebesindedir. Bir aktivasyon enerjisi mevcut değildir. Bu tür adsorpsiyonda, adsorplanmış tabaka sayısı birden fazladır (multilayer).

#### 2.6.1.2 Kimyasal Adsorpsiyon

Adsorbanın yüzeyindeki atomlar tarafından kimyasal bağlar ile adsorbat arasında oluşan adsorpsiyon olarak tanımlanır. Her adsorbat için kimyasal bağın dayanıklılığı farklılık gösterebilir. Burada oluşan bağlar, fiziksel adsorpsiyona göre daha kuvvetlidir (Kayacan, 2007).

Kimyasal adsorpsiyonda adsorplanan moleküllerle adsorbanın yüzey molekülleri veya atomları arasında gerçek bir reaksiyon meydana gelir. Bu reaksiyonun gerçekleşmesi için belli bir aktivasyon enerjisine ihtiyaç vardır. Kimyasal reaksiyon mertebesinde olan bu enerji, 40-50 kJ/mol arasında gerçekleşir. Bu nedenle sıcaklığın artmasıyla kimyasal adsorpiyon da artacaktır. Genellikle adsorpsiyon işlemi katının bütün yüzeyinde değil, aktif merkez adı verilen ve karakteri adsorbat tarafından belirlenen bazı merkezlerde meydana gelir. Kimyasal adsorpsiyon tek tabaka (monolayer) ile de sınırlıdır ve genellikle tersinir değildir.

### 2.6.2 Adsorpsiyon Dengesi

Adsorpsiyon bir denge olayıdır. Çözelti belirli bir miktar adsorbent ile temas ettirildiğinde, çözeltide adsorplanan madde konsantrasyonu, adsorban yüzeyindeki konsantrasyonla dengeye gelinceye kadar azalır. Adsorpsiyon dengesi kurulduktan sonra çözeltideki adsorbat konsantrasyonu sabit kalır.

### 2.6.3 Adsorpsiyon İzotermleri

Adsorpsiyon izotermleri, sabit sıcaklıkta denge durumunda adsorbent üzerine adsorplanan madde miktarı (qe: mg/g) ile çözeltide adsorplanmamış madde konsantrasyonu (Ce: mg/L) arasındaki denge durumunu gösteren grafiklerdir (Okumuş & Doğan, 2019).

Adsorpsiyon izotermleri genellikle adsorbentin kapasitesi, adsorpsiyon enerjisi ve adsorpsiyonun ne türde olduğu gibi önemli bilgilerin elde edilmesinde kullanılır (Okumuş & Doğan, 2019).

Su ve atık su arıtım uygulamalarında Langmuir, Freundlich, Temkin, Redlich-Peterson, Dubinin-Radushkevich (D-R) ve Brunauer - Emmett - Teller (BET) izotermleri, adsorpsiyon izotermlerini tanımlamak için yaygın olarak kullanılmaktadır.

Bu çalışmada denge verileri, en sık kullanılan iki adsorpsiyon izotermi olan Langmuir ve Freundlich izotermlerine uygulanmıştır.

#### 2.6.3.1 Langmuir İzotermi

Langmuir izoterm modelinde (Eşitlik 2.8), adsorpsiyonun homojen bir yüzey üzerinde ve tek tabakalı şekilde gerçekleştiği gibi varsayımlar geliştirilmiştir (Okumuş & Doğan, 2019).

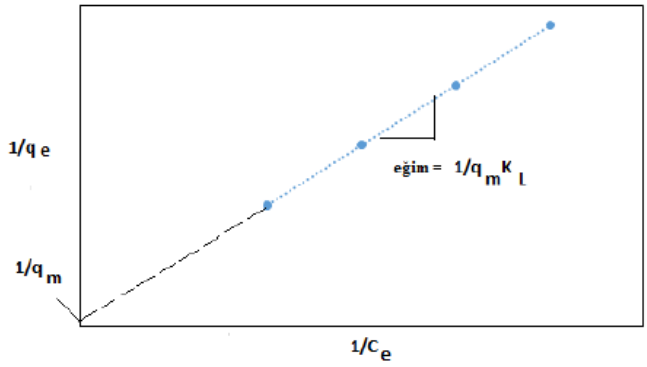
$$\frac{qe}{Ce} = \frac{1}{qm \cdot KL} + \frac{Ce}{qm} \qquad \textbf{(2.8)}$$

$q_e$: Adsorbentin adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

$q_m$: Adsorbentin maksimum adsorplama kapasitesi (sabit)

$K_L$: Langmuir adsorpsiyon sabiti

$C_e$: Adsorbatın(adsorplanan maddenin) denge anındaki (adsorplanmadan kalan) derişimi (mg/L)




**Şekil 2.12** Langmuir izoterm modeli grafiği

Langmuir izoterm incelemesi eşitlik 2.8 kullanılarak yapılmıştır. Bu eşitliğe göre, $^{1}/_{qe}$'ye karşı $^{1}/_{Ce}$ grafiğe geçirilmiş (Şekil 4.9) doğrunun eğiminden $q_m$, kayma değerinden ise $K_L$ sabiti hesaplanmıştır.

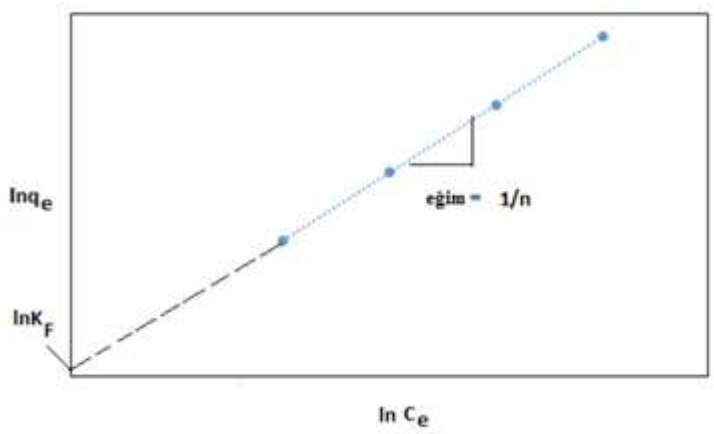
### 2.6.3.2 Freundlich İzotermi

Freundlich izoterm modelinde (Eşitlik 2.9) ise adsorplayıcı yüzeyinin, adsorpsiyon alanları ve enerjisi bakımından heterojen olduğunu kabul ederek adsorpsiyonun çok tabakalı olduğu varsayılmaktadır (Okumuş & Doğan, 2019).

$$lnqe = lnKf + \frac{1}{n}\, lnCe \qquad \textbf{(2.9)}$$

$K_f$: Freundlich sabiti

$n$ : sabittir ( $n > 1$ )




**Şekil 2.13** Freundlich izoterm modeli grafiği

Freundlich izoterm incelemesi eşitlik 2.9 kullanılarak yapılmıştır. Bu eşitliğe göre, $lnq_e$' ye karşı $lnC_e$ grafiğe geçirilmiş (Şekil 4.11) doğrunun eğiminden $n$, kayma değerinden ise $K_f$ sabiti hesaplanmıştır.

### 2.6.3.3 Diğer İzotermler

Temkin İzotermi: Sorpsiyon ısısındaki düşüşün logaritmik yerine lineer düşüş gösterdiği sistemler için kullanılır.

Redlich-Peterson İzotermi: Freundlich ve Langmuir izotermlerinin özelliklerini bir denklikte birleştirir.

Dubinin-Radushkevich (D-R) İzotermi: Karakteristik sorpsiyon eğrisinin adsorbanın gözenekli yüzeyine bağlı olduğu sistemler için kullanılır.

Brunauer - Emmett - Teller (BET) İzotermi: Adsorplayıcı madde yüzeyinde adsorplanan maddenin birden fazla tabaka oluşturduğunu varsayımına dayanır. Çok tabakalı adsorblamanın açıklanabilmesi için, Langmuir izotermine göre daha kullanışlıdır.

### 2.6.4 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon işleminin hızını belirlemek için yapılan denemeler, adsorpsiyon kinetiği denemeleridir. Adsorpsiyon kinetiğinin oluşturulması ile etkin adsorban-adsorbat temas süresi yani alıkoyma süresi bulunur. Esas olarak iki ana aşamadan oluşur (Bolis, 2013). Birinci aşamada adsorbat molekülünün çözeltiden adsorban

yüzeyine transfer edildiği var sayılırken, ikici aşamada adsorbat molekülü difüzyona uğrayarak adsorban yüzeyindeki porlarda tutunur (McKay, Blair, & Gardner, 1982).

Kinetik, adsorpsiyon işleminin hızına etki eden basamakların anlaşılması için önemli bir denemedir.

### 2.6.4.1 Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Modeli

Adsorpsiyon sistemlerinin reaksiyon derecelerini belirlemede birçok kinetik model kullanılmakla beraber genel olarak kullanılan, 1898 yılında Lagergren tarafından geliştirilen birinci dereceden hız denklemidir (Lagergren & Svenska, 1898). Lagergren tarafından önerilmiş olan yalancı birinci derece modele ait diferansiyel hız eşitliği:

$$\log(qe - qt) = logqe - \frac{k1}{2{,}303}\, t \qquad \textbf{(2.10)}$$

$$\ln(qe - qt) = lnqe - k1t \qquad \textbf{(2.11)}$$

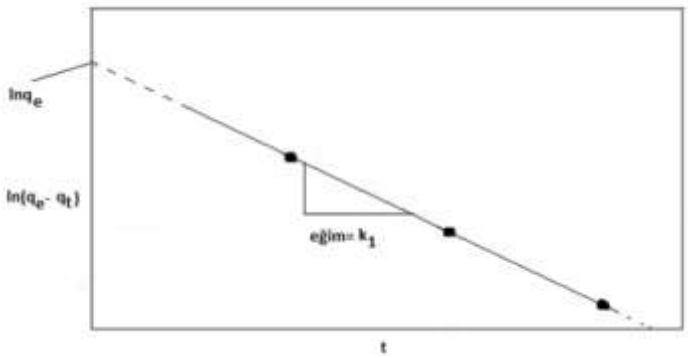
Burada,

*qe*: Dengede adsorban tarafından adsorplanan bor konsantrasyonu (mg/g)

*qt*: t anında adsorban tarafından adsorplanan bor konsantrasyonu (mg/g)

*t*: Temas süresi (dak)

*k1*: Hız sabiti ($dak^{-1}$)




**Şekil 2.14** Lagargren (Yalancı birinci dereceden) kinetik model grafiği

### 2.6.4.2 Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Modeli

Çok geniş skaladaki bilimsel çalışmalarda uygulanmış bu kinetik model, 1999 yılında Ho ve McKay tarafından bulunmuştur. Günümüzde halen uygulanmaya devam etmektedir (Ho & McKay, 1999). Yalancı ikinci dereceden kinetik model aşağıdaki matematiksel eşitliklerle ifade edilir:

$$\frac{t}{qt} = \left[\frac{1}{k2qe^2}\right] + \frac{1}{qe}t \qquad \textbf{(2.12)}$$

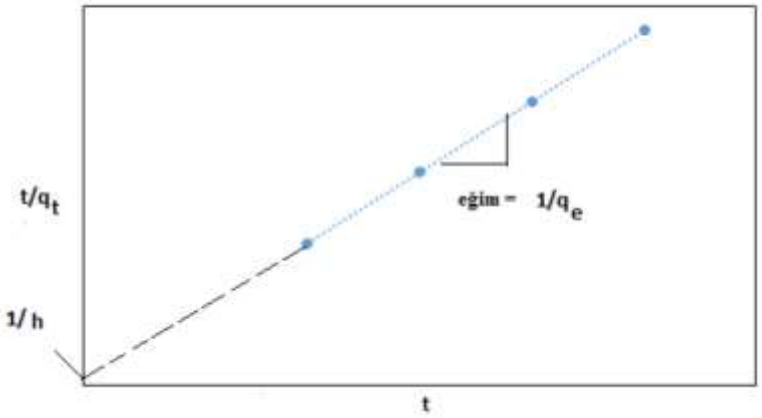
Burada,

*qe*: Dengede adsorban tarafından adsorplanan bor konsantrasyonu (mg/g)

*qt*: t anında adsorban tarafından adsorplanan bor konsantrasyonu (mg/g)

*t*: Temas süresi (dak)

*k2*: Hız sabiti (g/mg.dak)




**Şekil 2.15** Yalancı ikinci dereceden kinetik modeli grafiği

### 2.6.4.3 Parçacık İçi Difüzyon Kinetik Modeli (Weber ve Morris)

1963 yılında Weber ve Morris tarafından önerilen Parçacık İçi Difüzyon (PID) Kinetik Modeli özellikle son yıllarda daha da önemli hale gelmiştir. PID modeli için önerilen denklem Eşitlik (2.13) ile gösterilmiştir.

$$qt = ki\, t^{1/2} - Ci \qquad \textbf{(2.13)}$$

### 2.6.5 Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon deneylerinde termodinamik değerlendirmeler, adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşip gerçekleşmediğini ve uygulanabilirliğini belirlemek için kullanılır. Termodinamik parametreler işlem sıcaklığına bağlı olarak kolayca hesaplanabilir.

Adsorpsiyon işleminden elde edilen deneysel veriler ile Gibbs Serbest Enerji Değişimi ($\Delta G^{\circ}$), Entalpi Değişimi ($\Delta H^{\circ}$), Entropi Değişimi ($\Delta S^{\circ}$), İzosterik Adsorpsiyon Isısı ($\Delta H_X$), Adsorpsiyon Potansiyeli (A), Atlama Sayısı (n), Yapışma Olasılığı (S*) Adsorpsiyon Yoğunluğu ($\rho$) ve Aktivasyon Enerjisi ($E_a$) gibi termodinamik parametreler belirlirlenebilir.

#### 2.6.5.1 Gibbs Serbest Enerji Değişimi ($\Delta G^{\circ}$)

Adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşme ve uygulanabilirliğini değerlendirmek için kullanılan önemli bir parametredir.

**Tablo 2.3** Gibbs Serbest Enerji yorumu

| | |
|---|---|
| $\Delta G^{\circ} < 0$ | Kendiliğinden oluşum |
| $\Delta G^{\circ} = 0$ | Dende durumu |
| $\Delta G^{\circ} > 0$ | İşlem koşulları değiştirilmeli |

Adsorpsiyonun serbest enerjisi ($\Delta G^{\circ}_{ads}$), eşitlik 2.11 ile hesaplanır.

$$\Delta G^{\circ} = -RT ln Kd \quad \textbf{(2.10)}$$

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \quad \textbf{(2.11)}$$

*Kd*: Asorpsiyon denge sabiti

*T*: Sıcaklık (K)

*R*: İdeal gaz sabiti (8.314 J mol-1 K-1)

Denge sabiti $K_d$ adsorbanın çözüneni tutma yeteneğini ve çözelti fazında hareket etme ölçüsünü gösterir ve Eşitlik (2.12) yardımıyla hesaplanabilir.

$$Kd = \frac{C\alpha}{Ce} \quad \textbf{(2.12)}$$

*Cα*: Denge anında adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı (mg L-1)

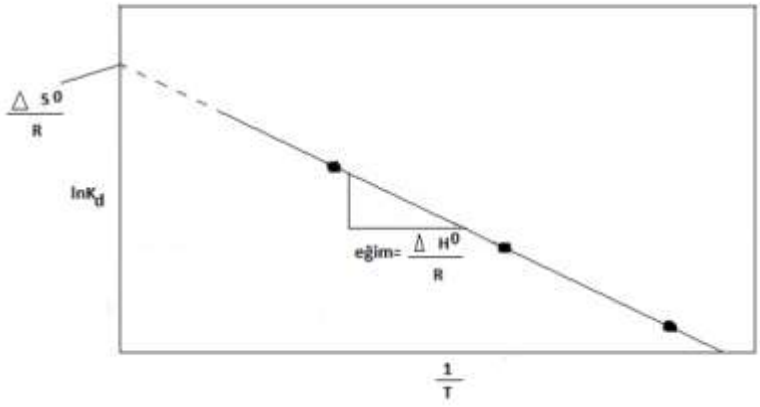
*Ce*: Çözeltideki adsorbatın denge konsantrasyonu (mg L-1)

### 2.6.5.2 Entalpi Değişimi (ΔH˚)

Adsorpsiyon çalışmalarında entalpi değişimi işlemin doğası ve mekanizması hakkında fikir verir ve genellikle van't Hoff denklemi yardımıyla belirlenir.

$$lnKd = \frac{\Delta S^{\circ}}{R} - \frac{\Delta H^{\circ}}{RT} \quad \textbf{(2.13)}$$

$\ln K_d$'nin 1/T'ye karşı grafiği çizilerek bu grafiğin eğiminden ve kesim noktasından sırasıyla $\Delta H_{ads}$ ve $\Delta S_{ads}$'un değeri hesaplanabilir. ΔH˚, entalpi değişiminin, fiziksel olarak gerçekleşiyorsa entalpi değişim değeri 84 kJ $mol^{-1}$'den daha küçük olmalıdır. Adsorpisyon işlemi kimyasal olarak gerçekleşiyorsa entalpi değişim değeri (84-420 kJ $mol^{-1}$) arasındadır. ΔH˚ negatif olarak bulunmuşsa adsorpsiyon ekzotermik, pozitif olarak bulunmuşsa endotermik olarak gerçekleşmiştir.




**Şekil 2.16** Termodinamik parametrelerin grafik yöntem ile belirlenmesi

### 2.6.5.3 Entropi Değişimi (ΔS˚)

Entropi değişimi, Eşitlik (2.13) de verilen van't Hoff denkleminden bulunabilir. $\Delta S^{\circ}<0$ olduğunda çözelti içinde, adsorban yüzeyinde adsorbat molekülleri rahat hareket edemezler bu durumda denge adsorpsiyonu artıkça entropide artış görülecektir. $\Delta S^{\circ}>0$ olduğunda ise adsorbanın ilgisinin adsorbat'a doğru olduğunu gösterir. Bunun anlamı adsorban ve adsorbattaki bazı yapısal değişimler nedeniyle katı/sıvı arayüzeyinde rastgeleliğin artışına neden olur.

# 3. DENEYSEL KISIM

## 3.1 Kullanılan Cihaz ve Kimyasallar

### 3.1.1 Kullanılan Cihazlar

- Stok çözeltideki ve adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan bor konsantrasyonunu tayin etmek için Hach Lange DR3900 UV-Vis Spektrofotometre cihazı (SM Su Analiz Laboratuvarı),
- Çözeltilerin pH'ını ayarlamak için Hanna HI 2211 masaüstü pH metre (SM Su Analiz Laboratuvarı),
- Kimyasalların tartımı için Radwag AS 220.R2 marka hassas terazi (SM Su Analiz Laboratuvarı),
- Kurutma işlemleri için İzmir Teknik Kimya marka etüv (SM Su Analiz Laboratuvarı).

### 3.1.2 Kullanılan Kimyasallar

- Stok Bor Çözeltisi (100 ppm): 571.6 mg susuz borik asit ($H_3BO_3$) tartılır. Önceden saf su konmuş 1000 ml'lik balon jöjede çözülür ve tamamlanır. PE şişede saklanır. 1.00 ml = 100 µg B
- Standart Bor Çözeltisi(1 ppm): 10.00 ml stok bor çözeltisi, önceden saf su konmuş 1000 ml'lik balon jöjede seyreltilir. PE şişede saklanır. 1.00 ml = 1.00 µg B
- Derişik HCl
- Derişik $H_2SO_4$
- Karmin Reaktifi: 92 mg karmin veya karminik asit 100 ml balon jojede derişik sülfürik asit ile tamamlanır.

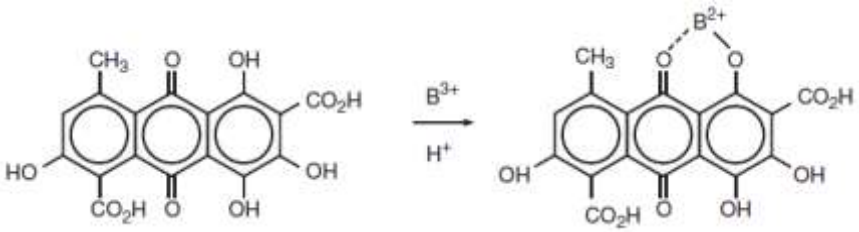
### 3.1.3 Kullanılan Adsorban (Zeolit)

Manisa-Gördes bölgesinde bulunan zeolit ocaklarından alınan ve Esen Zeolit tarafından üretilen Klinoptilolit deneyde adsorban olarak kullanılmıştır.

### 3.2 Metot

#### 3.2.1 Prensip

Konsantre sülfürik asit içerisinde bor, $B^{3+}$ katyonu olarak bulunur. Derişik sülfürik asit içerisindeki karmin indikatörü ile mevcut bor katyonu kompleksleşerek parlak kırmızıdan mavimsi kırmızı veya maviye dönüşmesine neden olur. Dönüşen rengin uygun dalga boyunda (585 nm) spektrofotometrik yöntem ile ölçülerek bor miktarının belirlenmesi prensibine dayanır (Baird, Eaton, & Rice).




Karmin Bor-Karmin Kompleksi

**Şekil 3.1** Karmin yöntemindeki kimyasal reaksiyon (Boron for Water and Wastewater)

#### 3.2.2 Bor İlk Analiz Çalışmaları

Çalışmada kullanılacak olan yer altı suyu İzmir, Dikili, İsmetpaşa mahallesinden ve 173 m derinlikte açılan sondaj suyuna aittir. Numunenin bor analizi SM 4500-B C metoduna göre yapılmış ve konsantrasyonu 2.6 mg B/L bulunmuştur.

Numuneye ait elde edilen diğer analiz sonuçları; pH:7.37, EC:3.73ds/m, %SAR (Sodyum Adsorpsiyon Oranı): 5.40, Na:13.33me/L, K:13.01me/L, Ca:5.40me/L, Mg:6.80me/L, Cl:20.13me/L, $HCO_3$:17.10me/L, $SO_4$:1.31me/L, Toplam Sertlik:122.00 FS˚, %RSC (Artık Sodyum Karbonat):4.90 şeklindedir.

### 3.2.3 Optimizasyon Çalışmalar

#### 3.2.3.1 Süre Optimizasyonu

2.6 mg B/L içeren 50 ml lik su numunesinin içerisine %3 katı oranını sağlayacak şekilde 1.5 g zeolit tartılarak karıştırılır ve farklı sürelerde (20, 40, 60, 90, 120, 180 dk) temas ettirilir. Belirlenen süreler ardından numune ve adsorban (zeolit) şırınga ucu filtre PES (polieter sülfon)'dan geçirilerek ayrılır, kalan çözeltideki bor konsantrasyonları UV-Vis Spektrofotometresi ile tayin edilir. Maksimum adsorpsiyon işleminin gerçekleştiği süre tespit edilir.

#### 3.2.3.2 pH Optimizasyonu

1.5 g zeolit (optimum adsorban miktarı) ile farklı pH'larda ( 4, 6, 8 ve 10 ) hazırlanan 2.6 mg B/L sahip su numunesi 120 dakika (optimum süre) temas ettirilir. Numune ve adsorban (zeolit) şırınga ucu filtre PES (polieter sülfon)'dan geçirilerek ayrılır, kalan çözeltideki bor konsantrasyonları UV-Vis Spektrofotometresi ile tayin edilir. Maksimum adsorpsiyon işleminin gerçekleştiği pH tespit edilir.

#### 3.2.3.3 Sıcaklık Optimizasyonu

1.5 g zeolit ile 2.6 mg B/L sahip su numunesi pH:6'da farklı sıcaklıklarda (25, 35, 55 ˚C) 120 dakika temas ettirilir. Numune ve adsorban (zeolit) şırınga ucu filtre PES (polieter sülfon)'dan geçirilerek ayrılır, kalan çözeltideki bor konsantrasyonları UV-Vis Spektrofotometresi ile tayin edilir. Maksimum adsorpsiyon işleminin gerçekleştiği sıcaklık tespit edilir.

#### 3.2.3.4 Adsorban Miktarı Optimizasyonu

Farklı miktarlardaki (0.5, 1.0, 1.5, 2.0 ve 2.5 g) zeolit ile 2.6 mg B/L içeren 50 ml'lik su numunesi pH:6'da 35˚C'de 120 dakika temas ettirilir. Numune ve adsorban (zeolit) şırınga ucu filtre PES (polieter sülfon)'dan geçirilerek ayrılır, kalan çözeltideki bor konsantrasyonları UV-Vis Spektrofotometresi ile tayin edilir. Maksimum adsorpsiyon işleminin gerçekleştiği adsorban miktarı tespit edilir.

# 4. BULGULAR

## 4.1 Bor Adsorpsiyonuna Temas Süresinin Etkisi

"3.2.2.1. Süre Optimizasyonu" konu başlığı altında yapılan denemeler sonucunda gerekli hesaplamalar ilgili bağıntılar (Eşitlik 4.1, Eşitlik 4.2) kullanılarak yapıldı. Temas süresinin, adsorplama performansına olan etkisine ilişkin veriler eşitlik 4.1 de verilmiştir. Değişimler ise, eşitlik 4.1 ve eşitlik 4.2 de görülmektedir.

$$\%A = \frac{Ci - Ce}{Ci} \times 100 \qquad (4.1)$$

$$qe = \frac{(Ci - Ce) \times V}{m} \qquad (4.2)$$

$C_i$ : Başlangıçtaki B Miktarı (mg)

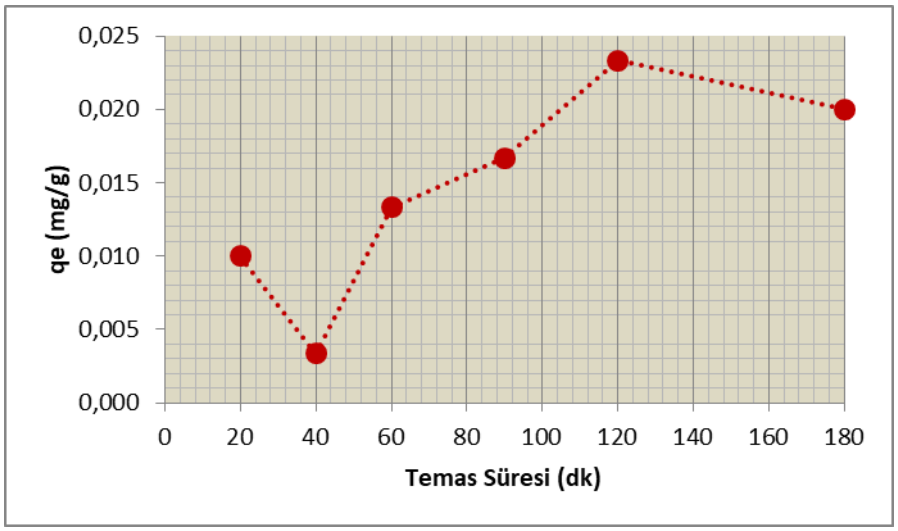
$C_e$ : Çözeltide kalan B Miktarı (mg)

$V$ : Hacim (L)

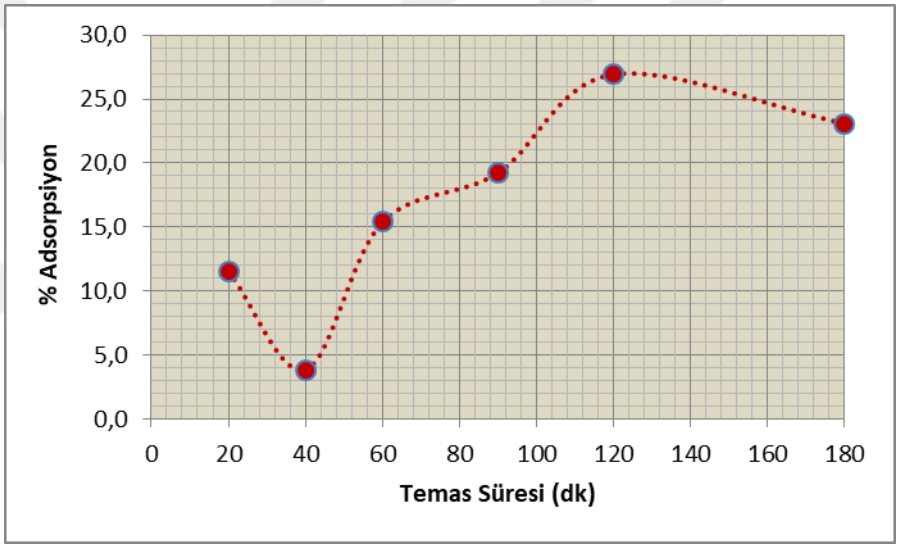
$m$ : Adsorban (zeolit) miktarı (g)

**Tablo 4.1** Bor adsorpsiyonuna temas süresi etkisi verileri

| Temas Süresi (dk) | Adsorpsiyondan Sonra Okunan B miktarı (mg/L) | qe (mg/g) | % Adsorpsiyon |
|---|---|---|---|
| 20 | 2,3 | 0,010 | 11,5 |
| 40 | 2,5 | 0,003 | 3,8 |
| 60 | 2,2 | 0,013 | 15,4 |
| 90 | 2,1 | 0,017 | 19,2 |
| **120** | **1,9** | **0,023** | **26,9** |
| 180 | 2,0 | 0,020 | 23,1 |




**Şekil 4.1** Bor adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi



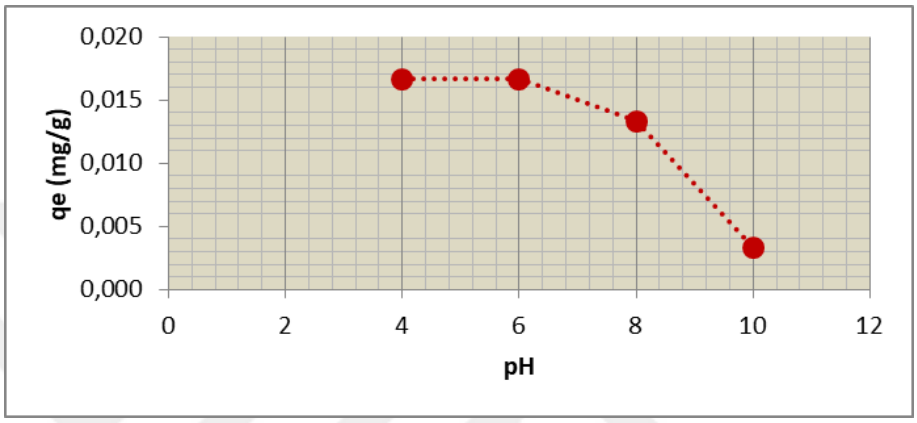

**Şekil 4.2.** Bor adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi (% Adsorpsiyon)

### 4.2 Bor Adsorpsiyonuna pH Etkisi

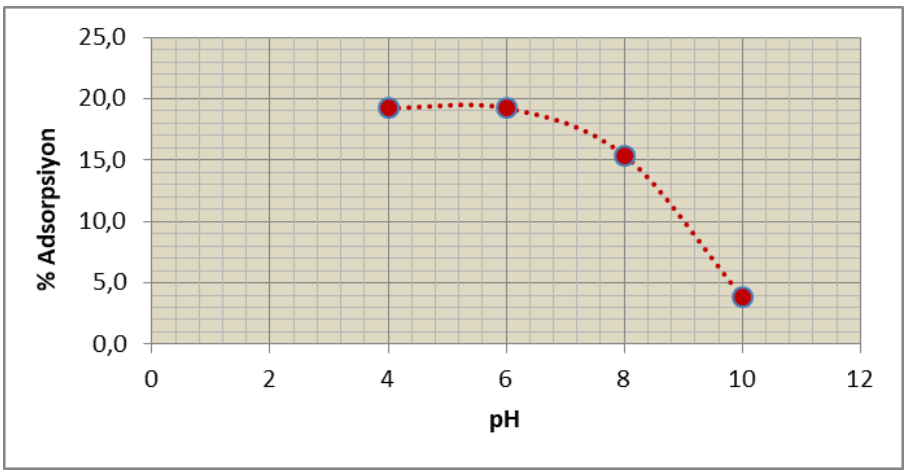
"3.2.2.2. pH Optimizasyonu" konu başlığı altında yapılan denemeler sonucunda gerekli hesaplamalar ilgili bağıntılar (Eşitlik 4.1, Eşitlik 4.2) kullanılarak yapıldı. pH değerinin, adsorplama performansına olan etkisine ilişkin veriler Tablo 4.2 de verilmiştir. Değişimler ise, Şekil 4.3 ve Şekil 4.4 de görülmektedir.

**Tablo 4.2** Bor adsorpsiyonuna pH etkisi verileri

| pH | Adsorpsiyondan Sonra Okunan B miktarı (mg/L) | qe (mg/g) | % Adsorpsiyon |
|---|---|---|---|
| **4** | **2,1** | **0,017** | **19,2** |
| **6** | **2,1** | **0,017** | **19,2** |
| 8 | 2,2 | 0,013 | 15,4 |
| 10 | 2,5 | 0,003 | 3,8 |




**Şekil 4.3** Bor adsorpsiyonuna pH etkisi



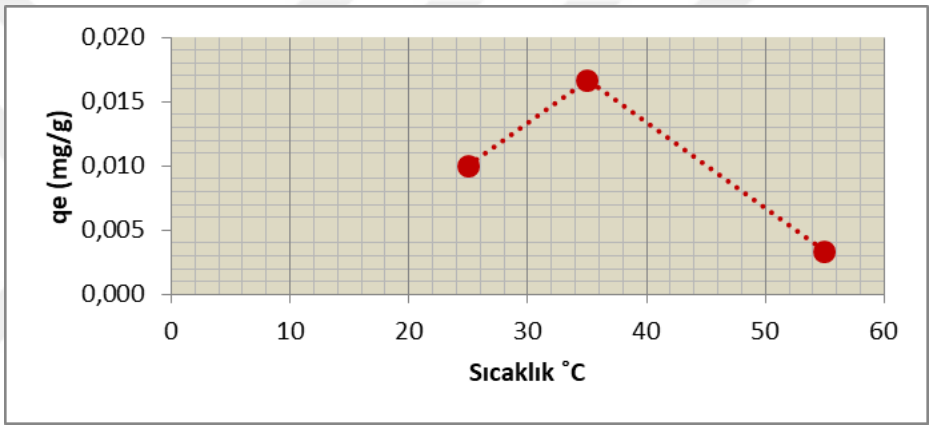

**Şekil 4.4** Bor adsorpsiyonuna pH etkisi (% Adsorpsiyon)

### 4.3 Bor Adsorpsiyonuna Sıcaklık Etkisi

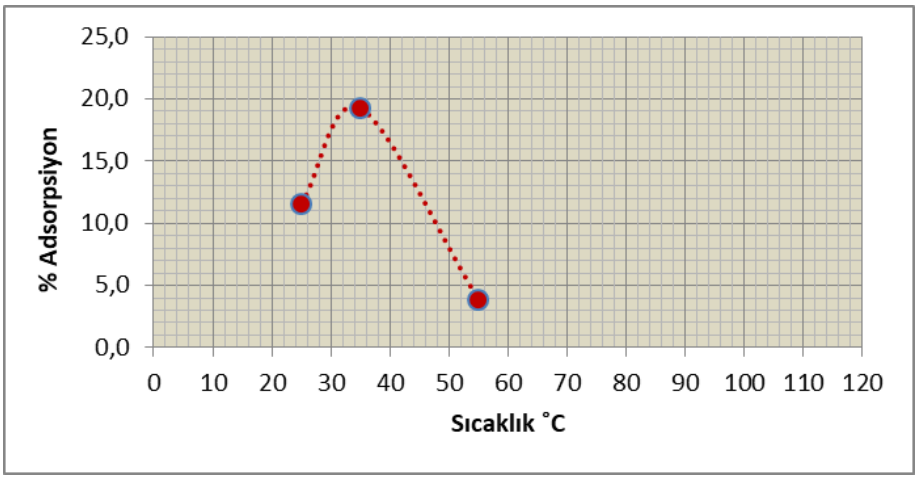
"3.2.2.3. Sıcaklık Optimizasyonu" konu başlığı altında yapılan denemeler sonucunda gerekli hesaplamalar ilgili bağıntılar (Eşitlik 4.1, Eşitlik 4.2) kullanılarak yapıldı. Sıcaklık değişiminin, adsorplama performansına olan etkisine ilişkin veriler Tablo 4.3 de verilmiştir. Değişimler ise, Şekil 4.5 ve Şekil 4.6 de görülmektedir.

**Tablo 4.3** Bor adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi verileri

| Sıcaklık ˚C | Adsorpsiyondan Sonra Okunan B miktarı (mg/L) | qe (mg/g) | % Adsorpsiyon |
|---|---|---|---|
| 25 | 2,3 | 0,010 | 11,5 |
| **35** | **2,1** | **0,017** | **19,2** |
| 55 | 2,5 | 0,003 | 3,8 |




**Şekil 4.5** Bor adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi



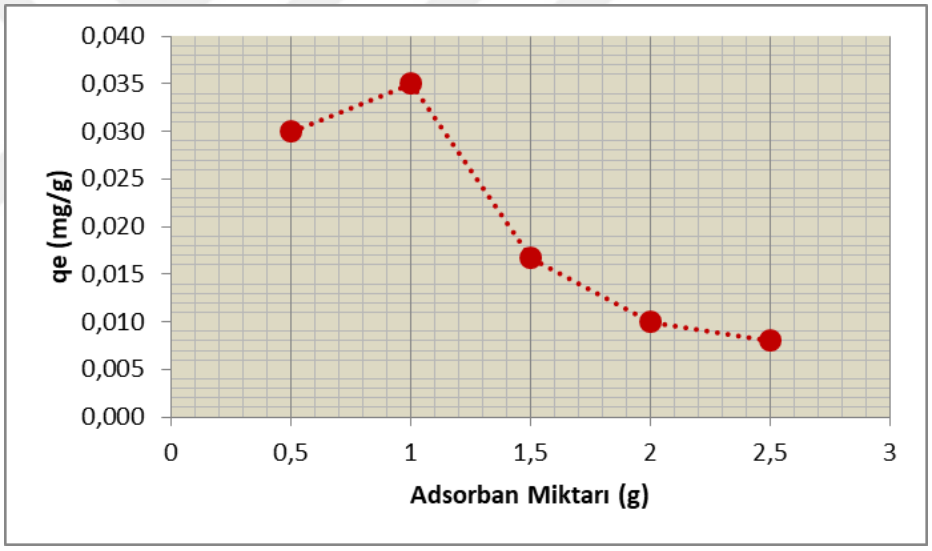

**Şekil 4.6** Bor adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi (%Adsorpsiyon)

### 4.4 Bor Adsorpsiyonuna, Adsorban Miktarı Etkisi

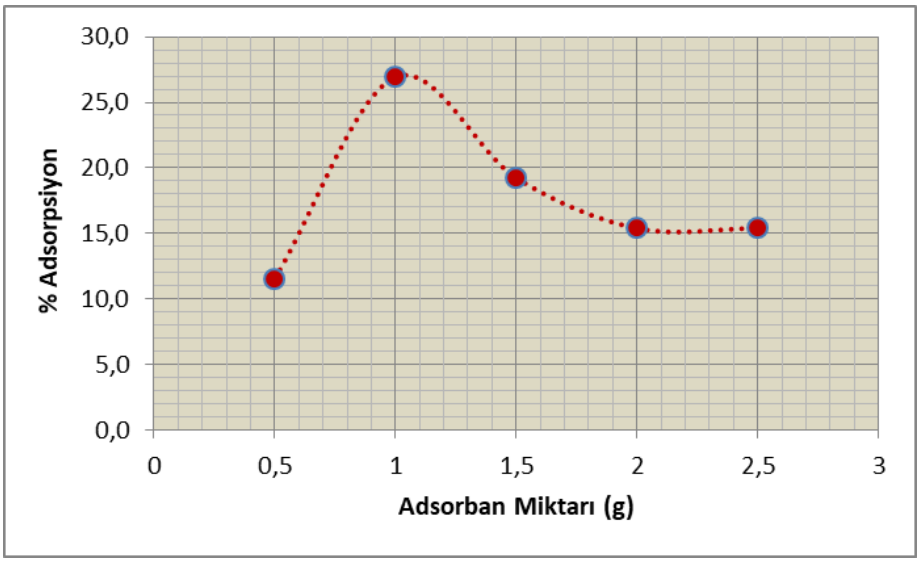
"3.2.2.4. Adsorban Miktarı Optimizasyonu" konu başlığı altında yapılan denemeler sonucunda gerekli hesaplamalar ilgili bağıntılar (Eşitlik 4.1, Eşitlik 4.2) kullanılarak yapıldı. Kullanılan adsorban miktarının, adsorplama performansına olan etkisine ilişkin veriler Tablo 4.4 de verilmiştir. Değişimler ise, Şekil 4.7 ve Şekil 4.8 de görülmektedir.

**Tablo 4.4** Bor adsorpsiyonuna, adsorban miktarı etkisi verileri

| Adsorban Miktarı (g) | Adsorpsiyondan Sonra Okunan B miktarı (mg/L) | qe (mg/g) | % Adsorpsiyon |
|---|---|---|---|
| 0,5 | 2,3 | 0,030 | 11,5 |
| **1,0** | **1,9** | **0,035** | **26,9** |
| 1,5 | 2,1 | 0,017 | 19,2 |
| 2,0 | 2,2 | 0,010 | 15,4 |
| 2,5 | 2,2 | 0,008 | 15,4 |




**Şekil 4.7** Bor adsorpsiyonuna, adsorban miktarı etkisi




**Şekil 4.8** Bor adsorpsiyonuna, adsorban miktarı etkisi (%Adsorpsiyon)

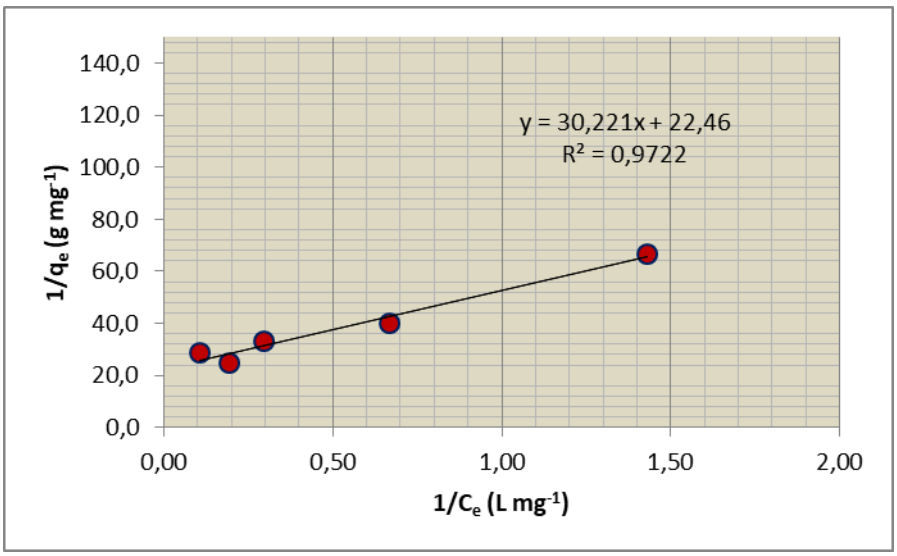
### 4.5 İzoterm Çalışmaları

İzotermler belirli sıcaklık ve pH değerinde, adsorpsiyonun denge halini anlamamıza yardımcı olur. İzoterm eğrilerinin oluşması için bilinen miktardaki adsorban ile farklı konsantrasyonlardaki adsobatların dengeye ulaşması gerekir (Prıll, 2021).

Bu tez, belirli bir yer altı suyu numunesi üzerinde çalışarak yapıldığı için izoterm grafiklerinin belirlenmesinde yapay su numuneleri hazırlanmıştır. Farklı miktarlarda bor içeren (1.0, 2.0, 4.0, 6.0 ve 10.0 mg B/L) çözeltiler ile 1.0 mg zeolit içeren 50 ml'lik su numunesi pH:6'da 35˚C'de 120 dakika temas ettirilir. Numune ve adsorban (zeolit) şırınga ucu filtre PES (polieter sülfon)'dan geçirilerek ayrılır, kalan çözeltideki bor konsantrasyonları UV-Vis Spektrofotometresi ile tayin edilir. Maksimum adsorpsiyon işleminin gerçekleştiği adsorban miktarı tespit edilir.

**Tablo 4.5** Bor adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich İzoterm verileri

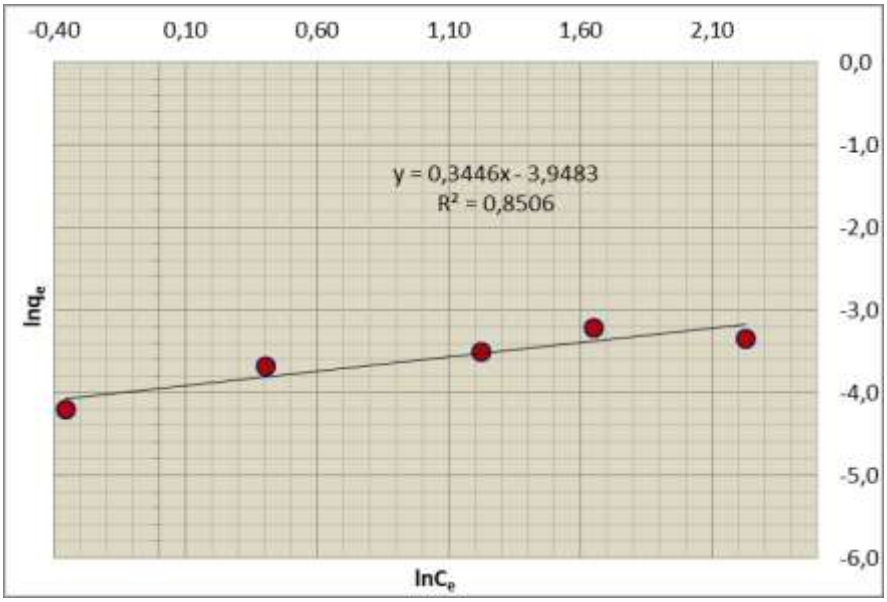
| Bor Çözeltisi (mg/L) | $C_e$ (mg/L) | $q_e$ (mg/g) | 1/Ce (L $mg^{-1}$) | 1/qe (g $mg^{-1}$) | ln Ce | ln qe |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1,0 | 0,7 | 0,015 | 1,43 | 100,0 | -0,36 | -4,61 |
| 2,0 | 1,5 | 0,025 | 0,67 | 60,0 | 0,41 | -4,09 |
| 4,0 | 3,4 | 0,030 | 0,29 | 50,0 | 1,22 | -3,91 |
| 6,0 | 5,2 | 0,040 | 0,19 | 37,5 | 1,65 | -3,62 |
| 10,0 | 9,3 | 0,035 | 0,11 | 42,9 | 2,23 | -3,76 |




**Şekil 4.9** Langmuir izoterm grafiği

| Langmuir İzoterm Sabitleri | | |
|---|---|---|
| $q_m$ (mg $g^{-1}$) | $K_L$ (L $mg^{-1}$) | $R^2$ |
| 0,0445 | 0,7432 | 0,9722 |

**Şekil 4.10** Langmuir izoterm modeli sonuçları




**Şekil 4.11** Freundlich izoterm grafiği

| Freundlich İzoterm Sabitleri | | |
|---|---|---|
| n | $K_f$ | $R^2$ |
| 2,9019 | 0,0193 | 0,8506 |

**Şekil 4.12** Freundlich izoterm modeli sonuçları

Çalışmada, Langmuir ve Freundlich olmak üzere iki farklı izoterm modeli incelenmiştir. Adsorpsiyon izoterm denemelerinde en yüksek korelasyon Langmuir izoterminde gözlenmiştir. 1'e yaklaşan korelasyon katsayısı, adsorban yüzeyinin homojene yakın olduğunu göstermektedir. Bu nedenle Langmuir izoterminde adsorban yüzeyi Freundlich' e göre daha homojendir yorumu yapılabilir. Freundlich izoterminden elde edilen "n" sabiti adsorpsiyon yoğunluğu ile ilgili bir büyüklüktür. Bu değerin 1-10 arasında olması adsorpsiyon işleminin Freundlich izotermine de uyduğunu göstermektedir. Ancak $R^2$ değerleri karşılaştırıldığında Langmuir izoterm modeline daha uyumlu olduğu görülmüştür.

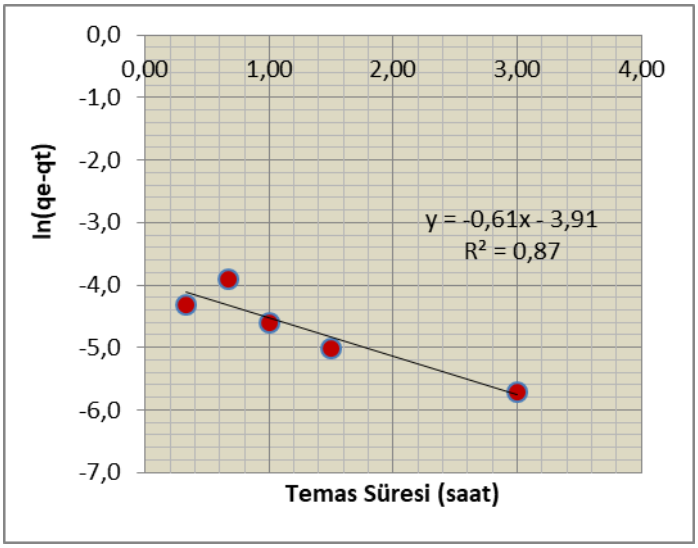
### 4.6 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği modelleri için bor adsorpsiyonuna temas süresi etkisi verileri (Tablo 4.1) kullanılmıştır.

Yalancı 1. Dereceden kinetik modele ilişkin sonuçlar Tablo 4.6 ve Şekil 4.13'de verilmiştir.

**Tablo 4.6** Yalancı 1. dereceden kinetik modele ilişkin sonuçlar

| $k_1$ | $qe_{model}$ (mg/g) | $R^2$ |
|---|---|---|
| -0,61 | 0,0200 | 0,87 |

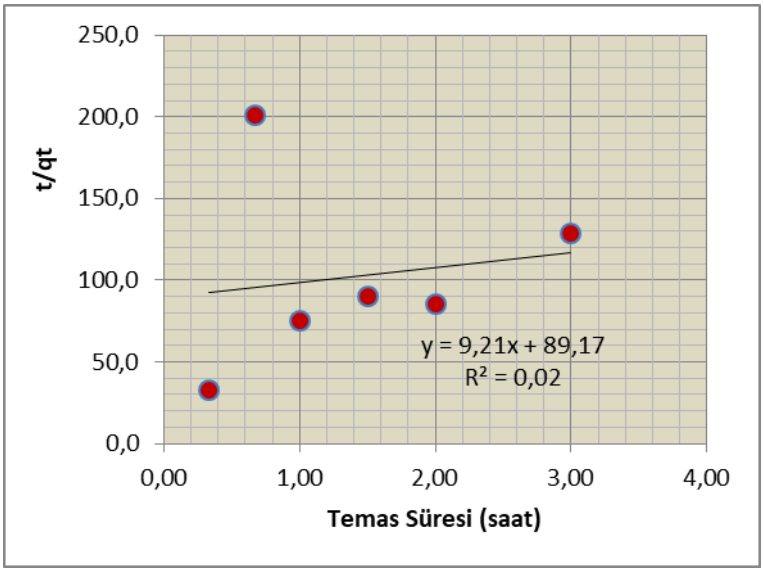



**Şekil 4.13** Yalancı 1. dereceden hız modeli grafiği

Yalancı 2. Dereceden kinetik modele ilişkin sonuçlar Tablo 4.7 ve Şekil 4.14'de verilmiştir.

**Tablo 4.7** Yalancı 2. dereceden kinetik modele ilişkin sonuçlar

| $k_2$ | $qe_{model}$ (mg/g) | $R^2$ |
|---|---|---|
| 0,9513 | 0,1086 | 0,02 |

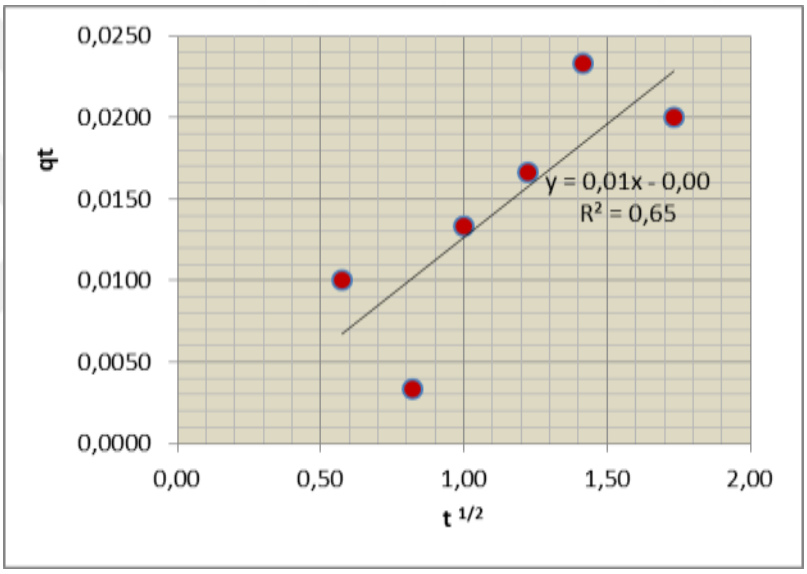



**Şekil 4.14** Yalancı 2. dereceden hız modeli grafiği

Parçacık içi difüzyon kinetik modele ilişkin sonuçlar Tablo 4.8 ve Şekil 4.15'de verilmiştir.

**Tablo 4.8** Parçacık içi difüzyon kinetik modele ilişkin sonuçlar

| $k_{ipd}$ | $\%C_i$ | $R^2$ |
|---|---|---|
| 0,0100 | 0,0000 | 0,65 |




**Şekil 4.15** Parçacık içi difüzyon kinetik model grafiği

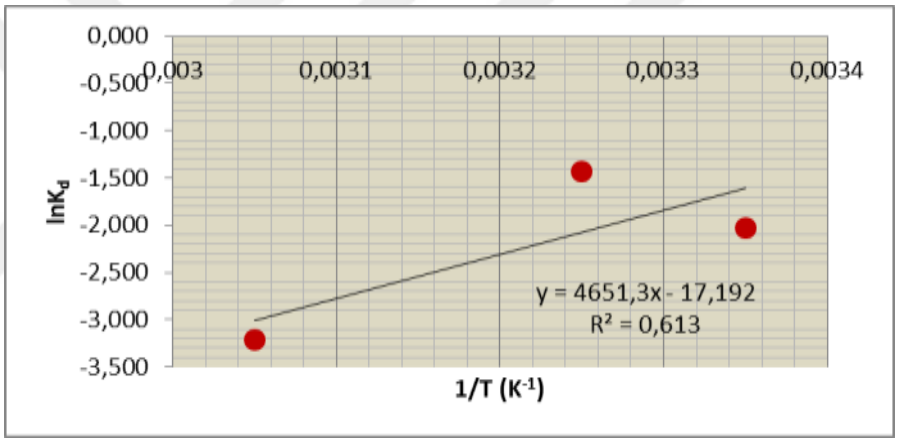
Sonuçlar incelediğinde, lineer regresyon değeri $R^2$'nin yalancı birinci dereceden kinetik modeline daha uyumlu olduğu aynı zamanda yalancı birinci dereceden model ile hesaplanan $q_e$ değerinin deneysel $q_e$ değerine daha yakın olduğu gözlemlenmiştir.

### 4.7 Adsorpsiyon Termodinamiği

Doğal zeolit kullanılarak yer altı sularındaki borun adsorpsiyonuna ilişkin termodinamik niceliklerin belirlenerek adsorpsiyonun fizikokimyasal özelliklerinin ortaya çıkarılması için yapılan çalışmaların sonuçları Tablo 4.9 ve Şekil 4.16'da verilmiştir. Adsorpsiyon termodinamiği için bor adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi verileri (Tablo 4.3) kullanılmıştır.

**Tablo 4.9** $K_d$ dağılma katsayısı verileri

| Sıcaklık (˚C) | Sıcaklık T (K) | 1/T ($K^{-1}$) | $K_d$ | ln$K_d$ |
|---|---|---|---|---|
| 25 | 298,15 | $3,35x10^{-3}$ | 0,130 | -2,0 |
| 35 | 308,15 | $3,25x10^{-3}$ | 0,238 | -1,4 |
| 55 | 328,15 | $3,05x10^{-3}$ | 0,040 | -3,2 |




**Şekil 4.16** Bor adsorpsiyonu için van't Hoff grafiği

Bir adsorpsiyon işleminin mekanizmasını belirlemek için kullanılan termodinamik parametrelerden $\Delta G^{\circ}$, $\Delta H^{\circ}$ ve $\Delta S^{\circ}$ değerlerinin bilinmesi gereklidir. Bu parametreler bölüm 2 de ayrıntılı olarak anlatılmış olan van't Hoff eşitliği ile Gibbs Serbest enerji eşitliği kullanılarak hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar Tablo 4.10'da verilmiştir.

**Tablo 4.10** Termodinamik parametreleri

| $\Delta G^{\circ}$ (kJ $mol^{-1}$) | $\Delta H^{\circ}$ (kJ $mol^{-1}$) | $\Delta S^{\circ}$ (kJ $mol^{-1}$ $K^{-1}$) |
|---|---|---|
| 82716,11 | 38670,91 | -142,93 |

Buna göre, $\Delta G^{\circ}$ değerinin pozitif çıkması reaksiyonun kendiliğinden/spontan olarak gerçekleşmeyeceğini, $\Delta H^{\circ}$ değerinin pozitif çıkması adsorpsiyonun endotermik karakterde olduğunu, $\Delta S^{\circ}$ değerinin negatif çıkması ise $B^{3+}$ iyonlarının zeolit üzerine adsorpsiyonu sırasında katı/sıvı arayüzeyinde rastgeleliğin azaldığının bir göstergesidir.

## 5. SONUÇ

Yapılan çalışmada İzmir, Dikili, İsmetpaşa Mh. 173 m derinlikte açılan sondaj suyundan alınan su numunesinde tespit edilen borun, doğal adsorban olan hiçbir işleme tabi tutulmamış ve/veya modifiye edilmemiş ham zeolit ile giderimi denenmiştir.

Adsorpsiyon performansına etki eden parametrelerden ilk olarak temas süresi denenmiştir. 2.6 mg B/L içeren 50 ml lik su numunesinin içerisine 1.5 g zeolit eklenerek farklı sürelerde (20, 40, 60, 90, 120, 180 dk) temas ettirilmesi sonucu, optimum süre 120 dk olarak tespit edilmiştir. 120 dakikada %26.9 (qe: 0.023 mg/g) bor giderimi sağlanmıştır.

İkinci olarak pH etkisi denenmiştir. 2.6 mg B/L içeren 50 ml lik su numunesinin içerisine 1.5 g zeolit eklenerek farklı pH değerlerinde (4,6,8,10) 120 dakika temas ettirilmesi sonucu, optimum pH değeri 4 ve 6 olduğu tespit edilmiştir. Her iki pH değerinde de %19.2 (qe:0.017 mg/g) bor giderimi sağlanmıştır. Çalışmaya pH:6' da devam edilmiştir.

Üçüncü olarak sıcaklık etkisi denenmiştir. 2.6 mg B/L içeren 50 ml lik su numunesi pH:6'da içerisine 1.5 g zeolit eklenerek farklı sıcaklıklarda (25˚C, 35˚C, 55˚C) 120 dakika temas ettirilmesi sonucu, optimum sıcaklık 35˚C olarak tespit edilmiştir. 35˚C'de %19.2 (qe:0.017 mg/g) bor giderimi sağlanmıştır.

Dördüncü olarak adsorban miktarı etkisi denenmiştir. 2.6 mg B/L içeren 50 ml lik su numunesi pH:6'da 35 ˚C'de farklı adsorban miktarlarının (0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 g) 120 dakika temas ettirilmesi sonucu, optimum adsorbans miktarı 1.0 g tespit edilmiştir. 1.0 g adsorban miktarı ile %26.9 (qe:0.023 mg/g) bor giderimi sağlanmıştır.

Adsorpsiyon izotermlerine ait veriler Tablo 4.5'te verilmiştir. Langmuir için $R^2$=0.9722, Freundlich için $R^2$=0,8506'dır. Yapılan çalışmanın Langmuir modeli ile daha uyumlu olduğu tespit edilmiştir. $B^{3+}$ iyonları yüzeyde tek tabaka halinde adsorplanmıştır.

Adsorpsiyon kinetiğine ait sonuçlar incelendiğinde $R^2$ değerinin yalancı birinci dereceden kinetik modeline daha uyumlu olduğu aynı zamanda yalancı birinci

dereceden model ile hesaplanan $q_e$ değerinin deneysel $q_e$ değerine daha yakın olduğu gözlemlenmiştir.

Son olarak termodinamik parametreleri incelenmiştir. $B^{3+}$ iyonları için Gibbs Serbest Enerji $\Delta G^{\circ}$= 82716,11 kj $mol^{-1}$, Adsorpsiyon Entalpisi $\Delta H^{\circ}$= 38670,91 kJ $mol^{-1}$, Adsorpsiyon Entropisi $\Delta S^{\circ}$= -142,93 kJ $mol^{-1}$ $K^{-1}$ olarak bulunmuştur. Buna göre yer altı sularında borun doğal zeolit ile adsorpsiyonunda, adsorpsiyonun endotermik karakterde olduğu, reaksiyonun kendiliğinden/spontan olarak gerçekleşmediği ve $B^{3+}$ iyonlarının zeolit üzerine adsorpsiyonu sırasında katı/sıvı arayüzeyinde rastgeleliğin azaldığı sonuçlarına varılmıştır.

## 6. KAYNAKÇA


Anderson, J., Eyring, E. M., & Whittaker, M. P. (1964). Temperature Jump Rate Studies of Polyborate Formation in Aqueous Boric Acid. *The Journal of Physical Chemistry*(68), 1128-1132.

Atabey, E. (2022, 09 08). *Jeotermal Enerji Santrallerinin Çevre ve İnsan Sağlığına Etkileri.* Temiz Mekan: https://www.temizmekan.com/jeotermal-enerji-santrallerinin-cevre-ve-insan-sagligina-etkileri/ adresinden alınmıştır

Baird, R. B., Eaton, A. D., & Rice, E. W. (tarih yok). 4500-B C Carmine Method. *Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater* (23rd Edition b.). içinde

Başkan, M. B., & Atalay, N. (2014). İçme ve Sulama Sularında Bor Kirliliği ve Bor Giderme Yöntemleri. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 78-84.

Boer, G., D., Langerak, Jort, Pescarmona, & P., P. (2023). Zeolites as Selective Adsorbents for CO2. *ACS Applied Energy Materials*(6(5)), 2634–2656.

Bolis, V. (2013). Fundamentals in Adsorption at the Solid-Gas Interface. Concepts and Thermodynamics. *Calorimetry and Thermal Methods in Catalysis* (Cilt volume 154, s. 3-50). içinde Springer Series in Materials Science.

*Bor: Bor Minerallari*. (tarih yok). Eti Maden: https://www.etimaden.gov.tr/bor-mineralleri#:~:text=Bor%20mineralleri%20yap%C4%B1lar%C4%B1nda%20farkl%C4%B1%20oranlarda,%2C%20Szaybelit%20ve%20Hidroborasit'tir. adresinden alınmıştır

*Boron for Water and Wastewater.* (tarih yok). Hach Lange: https://tr.hach.com/family-downloads.jsa?productCategoryId=24821659273 adresinden alınmıştır

Brown, P., Bellaloui, N., Wimmer, M., Bassil, E., Ruiz, J., Hu, H., . . . Römheld, V. (2002). Boron in Plant Biology. *Plant biol.4*, 205-223.

Colella, C. (2005). Natural zeolites. *Studies in Surface Science and Catalysis, 157*, 13-40. International Natural Zeolite Association (INZA),: http://www.inza.unina.it adresinden alınmıştır

*Database of Zeolite Structures*. (2017). IZA (International Zeolite Association): https://www.iza-structure.org/databases/ adresinden alınmıştır

Delazare, T., Ferreira, L. P., Ribeiro, N. F., Souza, M. M., Campos, J. C., & Yokoyama, L. (2014). Removal of boron from oilfield wastewater via adsorption with synthetic layered double hydroxides. *Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*(49), 923-932.

ETİ MADEN. (tarih yok). *TÜRKİYE'DE BOR*. ETİ MADEN: https://www.etimaden.gov.tr/turkiyede-bor adresinden alınmıştır

Ghasemi, Z., Sourinejad, I., Kazemian, H., & Rohani, S. (2016). Application of zeolites in aquaculture industry: a review. *Reviews in Aquaculture*, 1-21.

Graff, A., Barrez, E., Baranek, P., Bachet, M., & Bénézeth, P. (2017). Complexation of Nickel Ions by Boric Acid or (Poly)borates. *Journal of Solution Chemistry*(46), 25-43.

Hilal, N., Kim, G., & C.Somerfield. (2011). Boron removal from saline water: A comprehensive review. *Desalination*, 23-35.

Ho, Y., & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*(34(5)), 451-465.

Hönisch, B., & Allen, K. (2013). Paleoceanography, Physical and Chemical Proxies | Carbon Cycle Proxies (δ11B, δ13Ccalcite, δ13Corganic, Shell Weights, B/Ca, U/Ca, Zn/Ca, Ba/Ca). *Encyclopedia of Quaternary Science, Second Edition*, 849-858.

Hyung, H., & Kim, J.-H. (2006, December). A mechanistic study on boron rejection by sea water reverse osmosis membranes. *Journal of Membrane Science*(286), 269-278.

İstanbul Maden İhracatçıları Birliği. (tarih yok). *Maden: Bor Yataklarının Durumu, İşletmeciliği ve Geleceği.* İMİB : https://imib.org.tr/maden/bor/ adresinden alınmıştır

Kayacan, S. (2007). Kömür ve koklarla sulu çözeltilerden boyar maddelerin uzaklaştırılması. Ankara: Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı.

Kochkodan, V., Darwish, N. B., & Hilal, N. (tarih yok). The Chemistry of Boron in Water. *Boron Separation Processes.* içinde Elsevier.

Kot, F. S. (2015). Boron in the Environment. *Boron Seperation Processes* (s. 1-33). içinde

Lagergren, & Svenska. (1898). About the theory of so-called adsorption of soluble. 1-39.

McKay, G., Blair, H., & Gardner, J. (1982). Adsorption of dyes on chitin. I. Equilibrium studies. *Journal of Applied Polymer Science,* 3043-3057.

Okumuş, Z. Ç., & Doğan, T. H. (2019). Biyodizeldeki Suyun Reçine ile Uzaklaştırılması: Adsorpsiyon İzotermi, Kinetiği ve Termodinamik İncelemesi. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi,* 561-570.

Parks, J. L., & Edwards, M. (2005). Boron in the Environment. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 81-114.

Perego, C., Bagatin, R., Tagliabue, M., & Vignola, R. (2013). Zeolites and related mesoporous materials for multi-talented. *Microporous and Mesoporous Materials,* 37-49.

Prıll, B. (2021). *Sulardan Stronsiyum Giderimi İçin Yeni Tip Nanobiyokompozitlerin Geliştirilmesi ve Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi.* (Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı, Hazırlayan) İzmir.

Sağlık Bakanlığı. (17.02.2005, 02 17). İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik. *(Resmî Gazete Sayısı: 25730)*.

Sarıkaya, Y. (2017). *Fizikokimya.* Ankara: Gazi Kitabevi.

Sobuś, N., Czeka, I., Diichuk, V., & Kobasa, I. M. (2020). haracteristics of the structure of natural zeolites and their potential application in catalysis and adsorption processes. *Technical Transactions,* 1-20.

Tüzüner, A. (1990). *Toprak ve Su Analiz Laboratuvarları El Kitabı.* Ankara: T.C. Tarım Orman ve Köyişleri Bakanlığı Köy Hizmetleri Genel Müdürlüğü.

Ünlü, M. İ., Bilen, M., & Gürü, M. (2011). Kütahya-Emet Bölgesi Yeraltı Sularında Bor ve Arsenik Kirliliğinin Araştırılması. *Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der. Cilt 26, No 4*, 753-760.

Wolska, J., Bryjak, M., & Kabay, N. (2010). Polymeric microspheres with N-methyl-D-glucamine ligands for boron removal from water solution by adsorption–membrane filtration process. *Environmental Geochemistry and Health* (Cilt 32, s. 349-352). içinde

World Health Organization. (2009). Boron in drinking-water: Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality.

Xin, X., Barger, M., Roach, K. A., Bowers, L., Stefaniak, A. B., Kodali, V., . . . Rober, J. R. (2020, July). Toxicity evaluation following pulmonary exposure to an as-manufactured dispersed boron nitride nanotube (BNNT) material in vivo. *NanoImpact, 19*.

Xu, Y., & Jiang, J.-Q. (2008). Technologies for Boron Removal. *American Chemical Society*(47), 16-24.