

Kurşunun grafen oksit nanopartikülü ile giderimi ve grafen oksitin geri kazanımı

Removal of Lead with graphene oxide nanoparticle and recovery of graphene oxide

Sevil Akçağlar*

*Dokuz Eylül Üniversitesi, Makine Mühendisliği Bölümü, İzmir-Türkiye
sevil.akcaglar@deu.edu.tr ORCID: 0000-0002-5386-1862, Tel: 02323019236

MAKALE BİLGİLERİ

Makale geçmişi:

Geliş: 28 Ekim 2019
Düzeltilme: 5 Haziran 2020
Kabul: 26 Haziran 2020

Anahtar kelimeler:

Kurşun giderimi, Grafen Oksit,
Geri kazanım, Yalancı birinci
mertebe kinetik model, Freundlich
izotermi, Adsorpsiyon

ÖZET

Bu çalışmada, Maden Endüstrisi atık sularında bulunan Kurşun'u (Pb) adsorpsiyon prosesiyle gidermek için laboratuvar koşullarında Grafen Oksit (GO) adsorbantı geliştirilmiştir. XRD sonuçlarına göre grafen oksitin yüzeyinde $2\theta=16,88^\circ$ ve $2\theta=44,60^\circ$ ya karşılık gelen şiddet değerleri sırasıyla 004 şiddet birimi ve 106 şiddet birimi olup kristal özelliğindedir. SERS analizlerine göre grafen oksite bağlanmış kurşunun D ve G bantlarındaki maksimum pikleri sırasıyla 1450 ve 1670 cm^{-1} dir. Grafen oksitin BET yüzey alanı 21,3 m^2/g , delik hacmi 3,98 nm olup kurşunun grafen oksit yüzeyine ve iç tabakalarına girişim yaptığı ve yüzeyine tutunduğu gözlenmiştir. Adsorpsiyonun ise C=C/C-C, C-O, C-OH ve C=O organik halkalarıyla bağlanma sonucu oluştuğu görülmüştür. TEM analizi sonuçları grafen oksitin yüzey katmanlarının adsorpsiyon öncesi katmanlaşmış olduğunu, adsorpsiyon prosesi sonrası ise grafen oksitin küresel partiküller halinde olduğunu göstermiştir. Maximum kurşun adsorpsiyon verimi (% 99,99) için optimum işletme koşulları (grafen oksit konsantrasyonu 1,8 mg/L, sıcaklık=18°C, temas süresi 28 dk, pH=8,5) saptanmıştır. Düşük pH ta H^+ iyonları çok fazla olduğundan düşük adsorpsiyon kapasiteleri oluşmaktadır. Kurşunun grafen oksite adsorpsiyonu düşük sıcaklıkta olmakta, yüksek sıcaklıkta adsorpsiyon bloke edilmektedir. Grafen oksitin Kurşun adsorplama kapasitesi 320 mg/g dir. Adsorpsiyon kinetiği, yalancı birinci mertebe kinetik modele, adsorpsiyon izotermi ise, Freundlich modeline uymaktadır. Grafen oksit çok etkin bir adsorbant olup, 8 kez ardışık kullanımda elde edilen maximum kurşun giderim verimi % 99'dur.

Doi: 10.24012/dumf.639086

ARTICLE INFO

Article history:

Received: 28 October 2019
Revised: 5 June 2020
Accepted: 26 June 2020

Keywords:

Pb Removal, Graphene Oxide,
Recovery, Pseudo first order
kinetic model, Freundlich
isotherm, Adsorption

ABSTRACT

In this study, Graphene Oxide (GO) adsorbent has been developed under laboratory conditions to eliminate Lead (Pb) adsorption process in wastewater from Mining Industry. According to XRD results, the intensity values corresponding to $2\theta=16,880$ and $2\theta=44,600$ on the surface of graphene oxide are 004 intensity units and 106 intensity units, respectively, and are crystalline. According to SERS analysis, the maximum peaks of lead connected to graphene oxide in D and G bands are 1450 and 1670 cm^{-1} , respectively. The BET surface area of graphene oxide is 21.3 m^2/g , the hole volume is 3.98 nm and it is observed that lead interferes with the surface and inner layers of graphene oxide. Adsorption was formed by binding with organic rings of C=C/C-C, C-O, C-OH and C=O. The results of TEM analysis showed that graphene oxide's surface layers were stratified before adsorption and graphene oxide was spherical particles after adsorption process. Optimum operating conditions (Graphene oxide concentration 1.8 mg/L, temperature =18°C, contact time 28 min, pH=8.5) were determined for maximum lead adsorption efficiency (99.99%). Low H^+ ions are too low at low pH, resulting in low adsorption capacity. Adsorption of lead to graphene oxide is at low temperature and adsorption at high temperature is blocked. The maximum adsorption capacity of lead is 320 mg/g, adsorption kinetics and isotherm are pseudo first order kinetic model and Freundlich isotherm, respectively. Graphene oxide is a very effective adsorbent, the maximum lead yield obtained in 8 consecutive use is 99%.

* Sorumlu yazar / Correspondence
Sevil AKÇAĞLAR
✉ sevil.akcaglar@deu.edu.tr

Please cite this article in press as S. Akçağlar "Kurşunun grafen oksit nanopartikülü ile giderimi ve grafen oksitin geri kazanımı", DUJE, vol. 11, no.3, pp. 1187-1196, September 2020.

Giriş

Ağır metaller, yüzey sularında ve yer altı sularında, ekosistemde toksik etkilere neden olup doğada birikebilirler Peng vd. [1]. Maden, elektrot üretimi, rafineri endüstrisi gibi, Kurşun (Pb) da yer altı sularına ve içme sularına karışabilmektedir. Dünya sağlık teşkilatına göre, içme suyunda maximum izin verilebilir Pb konsantrasyonu 0,08 mg/L den düşük olmalıdır Lim vd. [2]. Kurşun giderim yöntemleri adsorpsiyon, kimyasal çöktürme, elektrokimyasal arıtma, filtrasyon, iyon değişimi, yükseltgenme, indirgenme reaksiyonlarıdır Zou vd. [3], Li vd. [4], Zhao vd. [5]. Yapılan çalışmalarda adsorpsiyon ile kurşun giderimlerinde, kil mineralleri Li vd. [4] karbon nano tüpleri Saleh ve Gupta [6], organik reçineler Bhatti vd. [7], sıfır değerlikli iyonlar ve aktif karbon Zou vd. [3] kullanılmaktadır. Ancak bu kullanılan adsorbanların bazı dezavantajları bulunmaktadır. (i) Termal ve kimyasal kararlılıkları çok düşüktür. (ii) Seçicilik ve adsorpsiyon kapasiteleri çok düşüktür. (iii) Rejenerasyonları ve geri kazanımları çok zayıftır. (iv) Partiküllerindeki gözenek hacimleri ve yüzey alanları çok küçüktür. (v) Üretimleri ve hazırlanmaları çok zordur. Kurşun gidermek için kullanılacak adsorbanların yüksek gözenek hacmine, geniş yüzey alanına sahip olmaları, düşük maliyetli olmaları ve laboratuvar koşullarında kolay sentez edilebilmeleri ve de arıtmada kullanıldıktan sonra tekrar geri kazanılarak yeniden adsorpsiyon olayında kullanılabilmesi gerekmektedir Jun vd. [8]. Grafen oksit (GO), grafenin oksitlenmiş tek tabakalı oksijen bazlı fonksiyonel bir grubu olup kimyasal oksidasyonla grafenin hidroksil ve karboksilik asit gruplarıyla birleşmesi sonucu oluşur Dreyer vd. [9], Ramesha vd. [10]. Grafen oksit, geniş yüzey alanı ve yüksek adsorpsiyon alanı kapasitesi ve kimyasal reaksiyonlara karşı kararlılığı ile arsenik Mishra ve Ramaprabhu [11], çinko Wang vd. [12] ve manganezin Zhao vd. [13] adsorpsiyon kapasitelerinin saptanmasında kullanılmıştır.

Bu çalışmanın amacı; bir ham maden endüstrisi atık sularındaki Pb'un laboratuvar koşullarında geliştirilen GO ile adsorpsiyonunu incelemek,

adsorpsiyon sırasında GO'in yüzeyel özelliklerindeki değişimleri görmek için, X-ışını Difraksiyon (XRD), Geliştirilmiş Yüzey Raman Saçılması (SERS), Brunauer – Emmett – Teller (BET), Elektron İletim Mikroskobu (TEM), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizleri yapılmış, artan GO konsantrasyonlarının adsorpsiyon verimine, artan sıcaklığın ve pH'ın Pb'un adsorpsiyon verimine etkisini incelemektir. Ayrıca Pb'un GO'e adsorpsiyon kinetikleri ve adsorpsiyon izotermi incelenmiştir.

Materyal ve Metodlar

GO in laboratuvar koşullarında üretimi:

GO, grafen tozunun kullanılmasıyla Hummers metoduna göre laboratuvar koşullarında geliştirilmiştir Li ve Wu [14]. GO tozu İzdelta Firması aracılığıyla Merck Firmasından tedarik edilmiştir. 0,8 g GO tozu 1200 mL deiyonize saf su içinde mekanik karıştırıcıda karıştırılarak dağıtılmıştır. 45 dk 1,2 kHz frekanslı sonikatörde tutulmuştur. Daha sonra 80 °C lik bir su banyosunda bekletilmiştir. 0,45 µ por çaplı selüloz asetat membran filtreden geçirilerek üç kez arka arkaya önce etanol sonrada deiyonize safsu ile yıkanarak geliştirilmiştir.

GO' in, yüzeyinin karakterizasyonlarının yapılması:

Grafen oksit kristallenmesi, K α radyasyonu ve 0.04 s⁻¹ de PRO model cihazın tarama hızı ile X-ışını kırınımı (XRD) analizi ile araştırılmıştır. Raman ölçümleri; yüzeyi arttırılmış Raman saçılması (SERS, Thermo Fisher) ile yapılmıştır. Grafen Oksit Nanokompozit'in spesifik yüzey alanı ve gözenek büyüklüğü dağılımı, 89 K'de N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon testleri ile sağlanmıştır. Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alanı; Quantachrome Autosorb-1 cihazı ve mikrometrik ASAP 2020 ekipmanı kullanılarak 15 saat ile 30 saat arasında grafen oksitin 120 °C de tutulması ve gazın alınması (TrGO 300 °C) metodu ile ölçülmüştür. Bu yöntemde nem ve atmosferik gazların numunenin ısıtılması sonra da sıcaklığın düşürülerek sıvı azot gazının adsorbe edilmesi esasına dayanır. BET izotermi;

örneğin toplam yüzey alanını saptamak için adsorbe edilen gazın basınç altındaki ortama nüfuzu ile saptanır. Spesifik yüzey alanı Johner-Halendo (JH9) toplam yüzey alanının örnek ağırlığına bölünmesi ile elde edilir. BET- Barret-Johner-Halendo (BJH) metodu örneklerde Quantachrome NOVA 2000e (USA) hacimsel gaz adsorpsiyon cihazı ve N₂ gazı kullanılarak adsorbe olan N₂ miktarı ile por büyüklüğü ölçülür. Çalışmalar, 77.3 K sıcaklıkta ve P/P₀ ~ 0.95 basınçta gerçekleştirilir. 8 saatte düşen basınç altında 100 °C 'de por büyüklüğü ölçülür Ashtiani [15].

Nano bileşenlerinin Transmisyon elektron mikroskobu (TEM) görüntüleri, 200 kV hızlanma voltajında çalıştırılan bir Tecnai G2 F20 cihazında elde edilmiştir. X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS, Kratos AXIS), adsorbe edilen malzemenin grafen oksit üzerindeki durumunu tespit etmek için kullanılmış; yüksek çözünürlüklü Cu 2p_{3/2} pikte (XPS-pik4.1) çalışılmıştır.

Adsorpsiyon çalışmaları

Maden endüstrisi atıksularından alınan numunelerde farklı zamanlarda ölçülen ve değişik konsantrasyonlar da Pb (5 mg/L, 15, 22, 37, 42, 80 ve 96 mg/L) içeren atık suya 0,1 mg/L; 0,5; 0,9; 1,2; 1,8; 2,5; 3; 4; 8 ve 10 mg/L GO her örneğe ayrı ayrı eklenerek farklı sıcaklıklarda (21 °C, 30, 45 ve 65 °C) ve değişik pH'larda (4,5; 7 ve 9,3) adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Çalışılan maden endüstrisi, metal işletme endüstrisi olup, orijinal atık suyun kurşun konsantrasyonu 2 ile 35 mg/L arasında değişmektedir. Biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ₅) ve kimyasal oksijen ihtiyacı KOİ konsantrasyonları sırasıyla 20 ve 60 mg/L dir. Kadmiyum (Cd), toplam azot (TN) ve toplam fosfor (TP) konsantrasyonları sırasıyla 3 mg/L, 10 mg/L ve 5 mg/L dir. Askıda katkı madde (AKM) ve yağ-gres konsantrasyonları ise sırasıyla 60 ve 10 mg/L dir.

Analitik yöntemler

Pb ölçümü

Pb atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile 284,6 nm dalga boyunda 6 mA lik bir lamba kullanılarak ölçülmüştür. Kullanılan atomik absorpsiyon spektrofotometresinin markası Thermo-scientific IC 3500 (USA) dır.

Adsorpsiyon izotermelerinin saptanması

Langmuir İzotermi

Kararlı hal koşullarında adsorpsiyonu modellemek için en yaygın kullanılan izoterm denklemleri, sonlu sayıda benzer sitelerin bir yüzeye, tek tabakalı sorpsiyonu için geçerli olan Langmuir denklemdir (Denklem (1)) Aksu ve Gonen [16].

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

Denklem (1) genellikle Denklem 2'yi elde etmek için doğrusallaştırılır.

$$C_e / q_e = (C_e / Q_o) + (1 / b Q_o) \quad (2)$$

C_e: denge konsantrasyonu (mg/L), q_e: yüksek C_e'de bağlanan yüzey üzerinde tek bir tabaka oluşturmak için birim adsorban başına kirleticinin miktarı, b: bağlanma afinitesine bağlı bir sabittir. Q_o, adsorban yüzeyi tamamen kirletici ile kaplandığında adsorpsiyon performansının kapasitesini temsil eder. C_e/q_e ye karşı C_e'in lineer çiziminden Q_o ve b belirlenebilir Aksu ve Gonen [16].

Freundlich İzotermi

Adsorpsiyon deneylerini karakterize etmek için Freundlich modeli yaygın olarak benimsenmiştir Aksu ve Gonen [16], Hasar [17], Malkoc ve Nuhoglu [18], Pardo vd. [19]. Bu model, metal iyonlarının alımının heterojen bir adsorban yüzeyinde meydana geldiğini varsaymaktadır Hasar [17]. Freundlich denklemleri, Denklem (3) ile verilir.

$$q_e = X / m = K_F C_e^{1/n} \quad (3)$$

Buradaki K_F ve n parametreleri, denklem 3'ün lineer formu kullanılarak elde edilebilir (Denklem 4).

$$\log (X / m) = \log K_F + (1/n) \log C_e \quad (4)$$

X, adsorbe edilen metal iyonunun miktarı, m, kullanılan biyokütle ağırlığı, K_F ve n, sistemde

karakteristik Freundlich sabitleridir ve C_e , çözeltilerdeki kalan kirletici konsantrasyonudur.

Adsorpsiyon kinetiklerinin saptanması

Yalancı birinci ve ikinci mertebe kinetik model

Adsorpsiyon mekanizmasını anlamak için, yalancı birinci mertebe kinetik model ve yalancı ikinci mertebe kinetik model denklemleri ifade edilmiştir (Denklem 5 ve 6).

Yalancı birinci mertebe kinetik model:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (5)$$

Yalancı ikinci mertebe kinetik model:

$$t/q_t = (1/k_2 q_e^2 + t/q_e) \quad (6)$$

Burada q_t ve q_e kirleticinin t zamanındaki adsorpsiyon miktarıdır (mg/g). Kararlı hal koşullarında k_1 , yalancı birinci mertebe kinetik sabiti, k_2 , yalancı ikinci mertebe kinetik sabiti, R^2 , deneysel verilerin uygunluğunu ölçmek için kinetik modellerde kullanılan standart korelasyon katsayısı olup, 1'e yakın olmalıdır. Zhang vd. [20].

Elovich kinetik model

Elovich adsorpsiyon sistemi için, adsorpsiyon işleminde en uzun zaman t_{ref} ise ve q_{ref} $t=t_{ref}$ zamanında katı faz konsantrasyonu olursa, Denklem (7) ve (8) yazılabilir.

$$q_{ref} = (1/b) \ln(ab) + (1/b) \ln t_{ref} \quad (7)$$

$$(q_t - q_{ref}) = (1/b) \ln(t / t_{ref}) \quad (8)$$

Denklemin her iki tarafını q_{ref} verimleri ile bölersek,

$$(q_t / q_{ref}) = (1 / q_{ref}^b) \ln(t / t_{ref}) + 1 \quad (9)$$

Denklem (9) boyutsuz Elovich denklemi olarak adlandırılır. Elovich denkleminin denge faktörüne yaklaşırken $R_E = 1 / (q_{ref}^b)$ olarak tanımlanır. Bu 9. denklem tekrar düzenlenirse Denklem (10) elde edilir Wu vd. [21].

$$(q_t / q_{ref}) = R_E \ln(t / t_{ref}) + 1 \quad (10)$$

Parçacık içi difüzyon kinetik modeli

Sorpsiyon işleminde difüzyonun önemini belirlemek için, adsorbe edilen kirletici miktarı (q) ile zamanın karekökü ($t^{0.5}$) arasında çizilen grafik için regresyon analizi yapılmıştır Weber ve Morris [22]. Modelin matematiksel ifadesi Denklem (11) ile verilir.

$$q = k_1 t^{0.5} \quad (11)$$

Burada q , adsorbe edilen kirletici miktarı (mmol/g), k_1 , partikül içi difüzyon hızı sabitidir (mmol/g min^{0.5}) ve I , herhangi bir deney için yakalayıcıdır. $t^{0.5}$ e karşı q grafiği, dış kütle transferi, parçacık içi difüzyon ve işlemin doyumunu temsil eden üç lineer bölgeye sahip olmalıdır Kumar ve Gaur [23].

GO in geri kazanımı

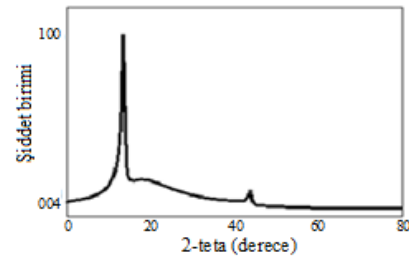
1.8 mg/L GO'ya adsorbe olmuş 45 mg/L Pb önce 100 °C'de etüvde 6 saat tutularak kurutulur. Daha sonra farklı Ph aralıklarında deiyonize saf suya bırakılarak 3 saat süre ile bir karıştırıcıda tutularak dağılması sağlanır. Daha sonra Pb konsantrasyonları ölçülerek GO'nun desorpsiyon kapasitesi saptanır.

Sonuçlar

GO yüzeyinin Fizikokimyasal özellikleri

X-ışını Difraksiyon (XRD) analiz sonuçları

XRD analizleri GO'in yapısını ve adsorpsiyon sırasındaki safhalarda saflığını araştırmak üzere yapılmıştır. Şekil 1'de GO'in 6 adet kristal yapısının 6 adet pik ile ifade edildiğini göstermiştir. $2\Theta=16,88^\circ$ ve $2\Theta=44,60^\circ$ değerlerinde dik ayrıştırma pikleri olup, (004 şiddet birimi) ve (106 şiddet birimi) şiddetlerinde kristal özellikte olduğu saptanmıştır. Bu değerler Sitko vd. [24], tarafından yapılan çalışmalar ile özdeşleşmektedir. 004 şiddet birimi'ndeki düzlem içi boşluklar iç tabakalara mesafesi yaklaşık 7 Å olan literatürde belirtilen gruplarla uygunluk göstermektedir Jun vd. [8].

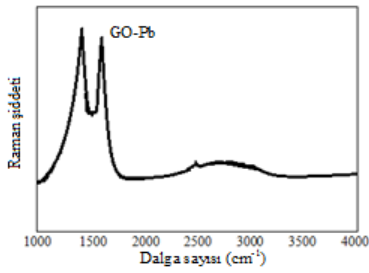


Şekil 1. GO'e ait XRD analiz sonuçları

Figure 1. XRD analysis results of GO

Geliştirilmiş Yüzeysel Raman Saçılması (SERS) analiz sonuçları

D ve G bantlarındaki şiddet oranı ($r=I_D/I_G$) GO partikülündeki karbon oranını değerlendirmek için kullanılır. I_D/I_G nin artması GO içeren örneklerde bir düzensizliğe neden olmaktadır. Pb ile birleşmiş GO (GO-Pb) in D ve G bantlarındaki pikleri 1450 ve 1670 cm^{-1} dedir (Şekil 2). Bu konumda I_D/I_G oranı 1,08 olup GO tek başına olduğunda ölçülen I_D/I_G (0,89) değerinden büyüktür. Bu, GO' e Pb adsorbe olduktan sonra GO' in agregat haline dönüşmesi ile açıklanabilir. Aynı sonuçlar Zhang vd. [20] tarafından da teyit edilmiştir.

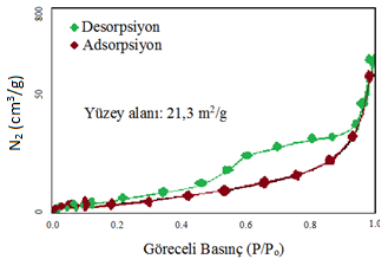


Şekil 2. GO-Pb'un D ve G bantlarındaki pikleri

Figure 2. The peaks of GO-Pb in D and G bands

Brunauer–Emmett–Teller (BET) analiz sonuçları

GO'in BET yüzey alanı 21,3 m^2/g olarak hesaplanmıştır (Şekil 3). Barret-joyner'in tanımladığı yöntemle göre GO'in hesaplanmış toplam gözenek hacmi 3,98 nm^3 dir. GO'in bu gözenek çapları Jun vd. [8] ile Alqadami vd. [25]'nin yaptığı çalışmalarda buldukları yüzey alanı gözenek çapı ve gözenek hacimlerinden biraz daha büyüktür.

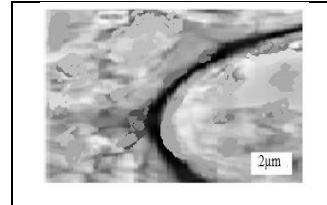


Şekil 3. Grafen oksitin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

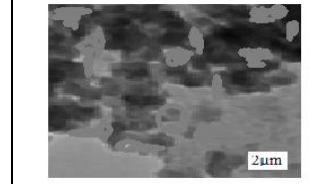
Figure 3. Nitrogen adsorption-desorption isotherm of graphene oxide

Elektron İletim Mikroskobu (TEM) analiz sonuçları

Şekil 4a'da GO'in adsorpsiyon öncesi TEM resimleri gösterilmektedir. Şekil 4a'da GO'in yüzey katmanlarının buruşmuş olduğu ve Van der Waals kuvvetleri nedeniyle adsorpsiyon öncesi katmanlaşmış bir yapıya sahip olduğu gösterilmiştir. Adsorpsiyon süreci sonunda GO'in küresel partiküller halinde olduğu Pb'un GO yüzeyine ve iç tabakalarına girişim yaptığı ve yüzeyine tutunduğu gözlenmektedir (Şekil 4b).



Şekil 4a.



Şekil 4b.

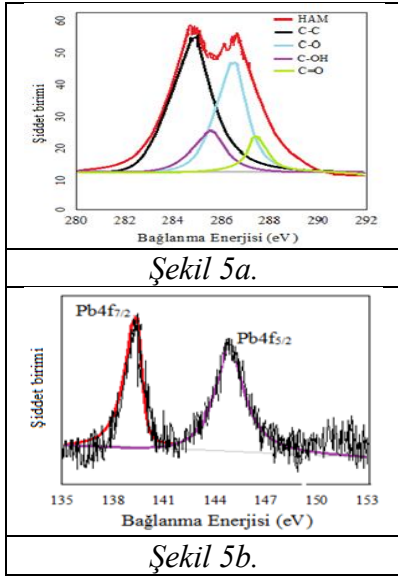
Şekil 4. GO'e ait yüzey katmanlarına bağlı adsorpsiyon (a); Pb'un GO'in dış yüzeyine ve iç tabakalarına bağlı adsorpsiyonu (b)

Figure 4. Adsorption due to the surface layers of GO (a); Adsorption of Pb depending on the outer surface and inner layers of GO (b)

X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analiz sonuçları

Şekil 5a'da GO'in yüzeyinde 290.1 eV, 292.8 eV, 293.1 eV ve 296.5 eV piklerinin C=C/C-C, C-O, C-OH ve C=O organik halkalarıyla ilişkilendirilebileceği gözlenmektedir. Şekil 5b'de adsorpsiyon süreci sonucu 140,1 eV de ve 146,9 eV de iki farklı karakteristik pik gözlenmiştir. Bunlardan birincisi Pb 4f_{7/2} ikincisi de 4f_{5/2} olup Pb'un GO yüzeyine Zhang vd.

[26]'nin belirttiği gibi kimyasal bağlanma ile bağlandığını göstermektedir.



Şekil 5. XPS analizinde GO'nin yüzeyindeki bağlı guruplar (a); XPS analizinde Pb 4f_{7/2} ve Pb4f_{5/2} bağlı piklerin gösterimi (b)

Figure 5. Connected groups on the surface of GO in XPS analysis (a); Pb 4f_{7/2} and Pb4f_{5/2} linked peaks in XPS analysis (b)

Artan GO konsantrasyonlarının Pb'un adsorpsiyon giderim verimine etkisi

Öncelikli olarak yapılan çalışmalarda 30 dk adsorpsiyon süresinin maximum adsorpsiyon verimi için optimum temas süresi olarak saptanmıştır (Tablo 1). Ham maden endüstrisinden alınan atık suda ortalama Pb konsantrasyonu 43-45 mg/L olduğunda GO konsantrasyonları 0,1mg/L den 0,5; 0,9; 1,2; 1,8; 2,5; 3; 4; 8 ve 10 mg/L ye çıkarıldığında maximum Pb adsorpsiyon verimi (% 99) için optimum GO konsantrasyonu 1,8 mg/L olarak bulunmuştur. GO dozu attıkça adsorpsiyon veriminin değişmediği % 99 olarak kaldığı saptanmıştır. Bunun nedeni yüksek GO konsantrasyonlarında, Pb'a bağlanacak GO'in adsorpsiyon yüzeylerinin boş kalmasıdır. Adsorban konsantrasyonunun artırılmasının amacı, artan adsorbanın kurşun giderme verimini olumsuz etkileyip etkilemediğini saptamaktır. Adsorpsiyon dengeye geldiğinde atık suda bulunan tüm Pb 1,8 mg/L GO'e bağlandıktan

sonra geriye kalan yüksek GO'in (örneğin 10 mg/L GO olduğunda sadece 1,8 mg/L si 45 mg/L Pb'u bağlamaktadır) bağlayacağı Pb ortamda bulunmamaktadır.

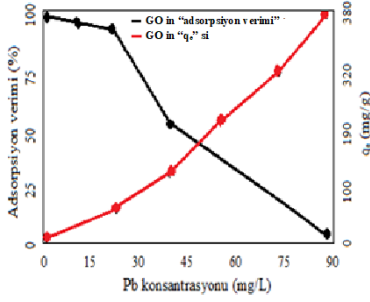
Tablo 1. Artan GO konsantrasyonlarının Pb adsorpsiyon giderme verimine etkileri

Table 1. Effects of increased GO concentrations on Pb adsorption removal efficiency

Pb konsant rasyonu (mg/L)	GO konsantrasyon ları (mg/L)	Pb adsorpsi yon verimi %
42	0,1	68,00
44	0,5	78,00
43	0,9	90,00
42	1,2	96,00
45	1,8	99,99
43	2,5	99,00
42	3,0	99,00
43	4,0	99,00
45	8,0	99,00
43	10,0	99,00

Maden endüstrisi atık suyunda artan Pb konsantrasyonunun Pb adsorpsiyon verimine etkisi

Maden endüstrisi atık suyundan değişik zaman aralıklarında alınan numunelerde farklı konsantrasyonlarda Pb saptanmıştır (5 mg/L, 15, 22, 37, 42, 80 ve 96 mg/L). Optimum GO dozu 1,8 mg/L olarak alındığında adsorpsiyon verimleri Şekil 6'da verilmektedir. 5 mg/L, 15, 22 ve 37 mg/L Pb konsantrasyonlarında, GO'in maximum adsorpsiyon kapasitesi (q_e) 320 mg/g olup buna tekabül eden adsorpsiyon giderme verimi % 100 dür. Kurşun konsantrasyonu 5 mg/L, 15 ve 22 mg/L olduğunda maximum q_e 300-330 mg/g arasında değişmektedir. Pb konsantrasyonu > 45 mg/L olduğunda q_e 190 mg/g a düşmektedir. Düşük Pb konsantrasyonlarında yüksek q_e değeri Pb'u gidermek için mevcut GO'e yeterli miktarda adsorpsiyon aktif yüzey alanlarının bulunmasıdır.

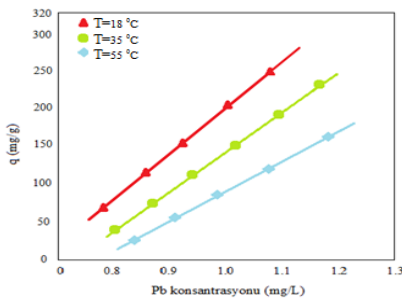


Şekil 6. Gerçek Maden Endüstrisi atık suyunda artan Pb konsantrasyonlarının adsorpsiyon verimine ve adsorpsiyon kapasitesine etkisi

Figure 6. The effect of increasing Pb concentrations on adsorption efficiency and adsorption capacity in the real mine industry wastewater

Sıcaklığın Pb'un adsorpsiyon verimine etkisi:

Şekil 7, farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon izotermelerini göstermektedir. Pb'un adsorpsiyonu, sıcaklıktaki artışla azalır. T=18°C deki adsorpsiyon izotermi, diğer iki izoterminden daha yüksektir, oysa T=55°C deki adsorpsiyon izotermi en düşüktür. Sonuçlar GO üzerinde Pb adsorpsiyonunun düşük sıcaklıkta tercih edildiğini ve yüksek sıcaklıkta bloke edildiğini göstermektedir Xu vd. [27]. Bu durum, sıcaklığın düşük olduğu kış ve sonbahar mevsimlerinde de maden işleme endüstrisi atıksularındaki Pb' un verimli bir şekilde giderilebileceğini, adsorpsiyon için ilave bir ısıtmaya ve masrafa gerek duyulmadan ekonomik bir yöntemle atıksudan uzaklaştırılabileceğini göstermektedir.



Şekil 7. Sıcaklığın Pb'un GO'e adsorpsiyonunun etkisi

Figure 7. The effect of temperature adsorption of Pb on GO

pH'in Pb'un adsorpsiyon verimine etkisi:

Maden endüstrisi atık suyunun pH'ı 4,5 olup pH etkisinin Pb'un adsorpsiyonuna etkisini incelemek için pH 7,0 ve 9,3 e ayarlanmıştır. Bu aşamadaki çalışmada optimum GO konsantrasyonu 1,8 mg/L ve adsorpsiyon temas süresi 28 dk olarak alınmıştır. Asidik pH'ta Pb giderme verimi % 60 olarak saptanmış olup nötral ve alkali pH' ta Pb adsorpsiyon veriminin sırasıyla % 80 ve % 98 olduğu saptanmıştır (Tablo 2). pH GO'nin yüzeysel yükünü değiştirdiğinden ve pH 7 ile 10 arasında Pb; Pb(OH₂) çöktüğünden Pb'un q_e değerleri ve adsorpsiyon verimleri değişmektedir. Düşük pH ta H⁺ iyonları çok fazla olduğundan düşük adsorpsiyon kapasiteleri oluşmaktadır. Bunun nedeni H⁺ ile Pb arasındaki yarışmadır. Yüksek pH' larda ise OH ve COOH konsantrasyonları baskın olduğundan dolayı GO; H⁺ iyonlarını ortama salmaktadır. Bu durum GO yüzeyinin negatifleşmesine neden olmaktadır. Negatif yüzeysel yüklü GO ile pozitif elektriksel yüklü Pb kuvvetle bir araya gelerek kompleksleşmekte ve Pb'un adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır. Diğer bir deyişle adsorpsiyon; GO yüzeyinde Pb ve karboksilik gruplar arasında şelat kompleksler oluşumu ile artmaktadır Kumar vd. [28].

Tablo 2. Asidik, bazik ve nötral Ph'in Pb'un adsorpsiyon verimine etkisi

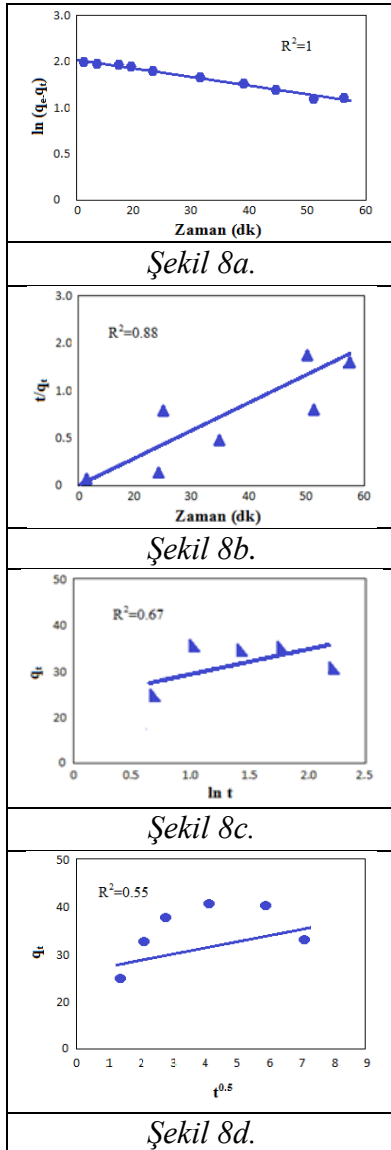
Table 2. Effect of acidic, basic and neutral Ph on adsorption efficiency of Pb

Pb konsantrasyonu (mg/L)	pH	Pb adsorpsiyon verimi %
42	4,5	60
44	7,0	80
43	9,3	99

Adsorpsiyon kinetik çalışmaları

Yalancı birinci mertebe, yalancı ikinci mertebe, Elovich, Partikül İçi Adsorpsiyon Kinetik Modelleri çalışılarak Pb'un adsorpsiyon kinetiği ortaya çıkarılmıştır. 45 mg/L Pb ile 1,8 mg/L GO

kullanılarak 18°C de adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Maden endüstrisi atıksuyunda bulunan Pb'un yalancı birinci merteye adsorpsiyon kinetiğine göre adsorbe edildiği saptanmıştır (Şekil 8a.; 8b.; 8c. ve 8d.). Bu kinetiklerde zamana karşı GO'ye adsorbe edilen Pb konsantrasyonlarının (q_e veya q_t) değişimi saptanmıştır. Bu modele göre belli bir optimum GO konsantrasyonuna ve optimum süreye kadar, Pb adsorpsiyonu artmakta daha sonra adsorpsiyon verimi azalmaktadır.

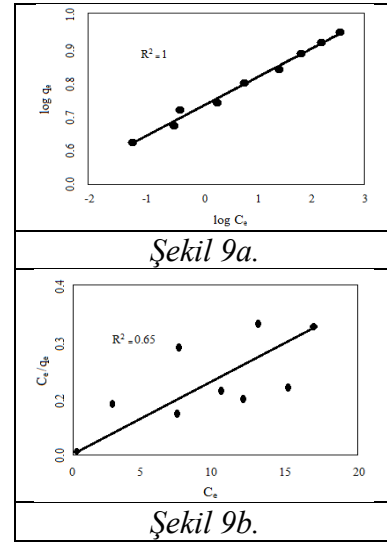


Şekil 8. Pb'un GO'ye yalancı birinci merteye (a); Pb'un GO'ye yalancı ikinci merteye (b); Pb'un GO'ye Elovich (c); Pb'un GO'ye partikül içi adsorpsiyon kinetikleri (d)

Figure 8. Pb's pseudo-first-order to GO (a); Pb's pseudo-second-order to GO (b); Pb's Elovich to GO (c); Intra-particle of Pb to GO adsorption kinetics (d)

Pb'un adsorption izotermi

Pb'un GO'ye adsorpsiyonunun Freundlich izotermi ile tanımlanabileceği saptanmıştır ($R^2=1$, $k=3 \text{ dk}^{-1}$). Pb adsorpsiyon izotermi Langmuir'e uymadığı saptanmıştır ($R^2=0,65$, $k=0,009 \text{ dk}^{-1}$) (Şekil 9a ve 9b).



Şekil 9. Pb'un Freundlich Adsorpsiyon İzotermi (a); Pb'un Langmuir Adsorpsiyon İzotermi (b)

Figure 9. Freundlich Adsorption Isotherm of Pb (a); Langmuir Adsorption Isotherm of Pb (b)

GO'in geri kazanımı ve tekrar kullanımı

Optimum işletme parametrelerinde (45 mg/L Pb 25 dk temas süresi, 1,8 mg/L GO, pH 8,0, sıcaklık 18°C) adsorpsiyon çalışmaları ardışık 8 kez tekrar edilmiş ve adsorpsiyon verimleri incelenmiştir (Tablo 3).

Tablo 3. Optimum işletme parametrelerinde GO'nin geri kazanılabilirlik çalışmaları**Table 3.** GO recyclability studies in optimum operating parameters

Ardışık adsorpsiyon aşamaları	Adsorpsiyon çıkışı konsantrasyonları (mg/L)	Pb adsorpsiyon verimi %
1	0,10	99,7
2	0,14	99,6
3	0,17	99,6
4	0,19	99,5
5	0,25	99,4
6	0,27	99,4
7	0,30	99,3
8	0,38	99,1

GO 8 kez ardışık adsorpsiyonda kullanılmasına rağmen % 99 Pb giderme verimi elde edilmiştir. Böylece, GO defalarca geri kazanılarak Pb'un yüksek verimlerle adsorbe etmede kullanılabilirliğini göstermektedir. Pb desorpsiyon verimi pH = 8.0 de yüksek olup (% 97) pH'in düşmesi ile (pH=4) Pb desorpsiyon verimi azalmaktadır (% 45) (datalar verilmemiştir). Bu durum da GO'nin kolaylıkla desorbe olduğunu, iyon değişimi ile Pb un GO yüzeyinden ayrıldığı saptanmıştır. GO 50 kez kullanıldıktan sonra bile Pb giderme verimi % 80 olarak saptanmıştır (datalar verilmemiştir). Bu da, GO in maden endüstrisi atıksularından Pb gidermede çok etken bir adsorban olduğunu yüksek verimlerde geri kazanılabilirliğini göstermiştir. Bu durum Pb un gidermek için kullanılan adsorpsiyon prosesinin maliyetini minimize etmektedir.

Sonuç

Bu çalışma, Ham Maden Endüstrisi atık suyunda bulunan Pb'un, laboratuvar koşullarında hazırlanan Grafen Oksit (GO) adsorbenti kullanılarak adsorpsiyon işlemi ile, etkin bir şekilde giderilebileceğini göstermiştir. XRD analiz sonuçlarına göre GO'nin 004 ve 106 şiddet biriminde iki adet pikinin ve kristal yapısının olduğu saptanmıştır. SERS analizlerine bağlı olarak, Pb'un GO ile kompozit oluşturulmuştur. D ve G bantlarındaki maksimum 1450 ve 1670

cm⁻¹ dir. Pb GO'e adsorbe olduktan sonra kümeler halinde çökmüştür. BET analizine bağlı olarak GO'nin yüzey alanı 21,3 m²/g olarak hesaplanmış olup diğer yapılan çalışmalara kıyasla daha büyük olduğu saptanmıştır. TEM analiz sonuçlarına göre Pb GO'nin yüzey katmanlarına bağlı olduğu gibi dış yüzeyine de bağlanmış olduğu saptanmıştır. XPS analizine göre GO'nin yüzeyinde C-C, C-O, C-OH ve C=O gruplarının olduğu saptanmıştır. Maden atık suyunda 43-45 mg/L arasında bulunan Pb, GO konsantrasyonunu 1,8 mg/L ve pH 9,3 olduğunda 18°C de % 99,99 maksimum verimle giderilmiştir. GO'nin maksimum adsorpsiyon kapasitesi 320 mg/g dır. Uygulanan kinetikler arasından kurşunun birinci mertebeye adsorpsiyon kinetiğine göre giderildiği ve bu adsorpsiyonun Freundlich İzotermi ile tanımlanabileceği gösterilmiştir. Aynı GO adsorbenti arka arkaya 8 kez kullanıldıktan sonra 44 mg/L Pb'u giderme verimi % 99,10 dur.

Kaynaklar

- [1] Peng, W., Li, H., Liu, Y., Song, S., (2017). A review on heavy metal ions adsorption from water by graphene oxide and its composites, *J. Mol. Liq.*, 230, 496-504.
- [2] Lim, J.Y., Mubarak, N.M., Abdullah, E.C., Nizamuddin, S., Khalid, M., (2018). Recent trends in the synthesis of graphene and graphene anomaterials for removal of heavy metals, *J. Ind. Eng. Chem.*, 66, 29-44.
- [3] Zou, Y.D., Wang, X.X., Khan, A., Wang, P.Y., Liu, Y.H., Alsaedi, A., Hayat, T., Wang, X.K., (2016). Environmental remediation and application of nanoscale zerovalent iron and its composites for the removal of heavy metal ions, *Environ. Sci. Technol.*, 50, 7290-7304.
- [4] Li, J., Wang, X.X., Zhao, G.X., Chen, C.L., Chai, Z.F., Alsaedi, A., Hayatf, T., Wang, X.K., (2018). Metal-organic framework-based materials: superior adsorbents for the capture of toxic and radioactive metal ions, *Chem. Soc. Rev.*, 47, 2322-2356.
- [5] Zhao, G.X., Huang, X.B., Tang, Z.W., Huang, Q.F., Niu, F.L., Wang, X.K., (2018). Polymer-based nanocomposites for heavy metal ions removal from aqueous solution, *Polym. Chem.*, 9, 3562-3582.
- [6] Saleh, T.A. & Gupta, V.K., 2012. "Column with CNT/magnesium oxide composite for lead (II) removal from water", *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 19 (4), 1224-1228.
- [7] Bhatti, A.A., Memon, S., Memon, N., (2014). Dichromate extraction by calix [4] arene appended

- amberlite XAD-4 resin, *Separ. Sci. Technol.*, 49 (5), 664-672.
- [8] Jun, B.M., Kim, S., Kim, Y., Her, N., Heo, J., Han, J., Jang, M., Park, C.M., Yoon, Y., (2019). Comprehensive evaluation on removal of lead by graphene oxide and metal organic Framework, *Chemosphere*, 231, 82-92.
- [9] Dreyer, D.R., Park, S., Bielawski, C.W., Ruoff R.S., (2010). The chemistry of graphene oxide, *Chem. Soc. Rev.*, 39 (1), 228-240.
- [10] Ramesha, G.K., Kumara, A. V., Muralidhara, H.B., Sampath, S., (2011). Graphene and graphene oxide as effective adsorbents toward anionic and cationic dyes, *J. Colloid Interface Sci.*, 361 (1), 270-277.
- [11] Mishra, A.K. & Ramaprabhu, S., (2011). Functionalized graphene sheets for arsenic removal and desalination of sea water, *Desalination*, 282, 39-45.
- [12] Wang, H., Yuan, X., Wu, Y., Huang, H., Zeng, G., Liu, Y., Wang, X., Lin, N., Qi, Y., (2013). Adsorption characteristics and behaviors of graphene oxide for Zn (II) removal from aqueous solution, *Appl. Surf. Sci.*, 279, 432-440.
- [13] Zhao, G., Ren, X., Gao, X., Tan, X., Li, J., Chen, C., Huang, Y., Wang, X., (2011). Removal of Pb(II) ions from aqueous solutions on few-layered graphene oxide nanosheets, *Dalton Trans.*, 40 (41), 10945-10952.
- [14] Li, Y.G. & Wu, Y.Y., (2009). Coassembly of graphene oxide and nanowires for large-area nanowire alignment, *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 5851-5857.
- [15] Ashtiani, M. H., (2011). Characterization of Nano-Porous Bentonite (Montmorillonite) Particles using FTIR and BET-BJH Analyses, *Part. Syst. Charact.*, 28, 71-76.
- [16] Aksu, Z. & Gonen, F., (2004). Adsorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves, *Process Biochem.*, 39, 599-613.
- [17] Hasar, H., (2003). Adsorption of nickel (II) from aqueous solution onto activated carbon prepared from almond husk, *J. Hazard. Mater.*, 97 (1-3), 49-57.
- [18] Malkoc, E. & Nuhoglu, Y., (2003). The removal of chromium (VI) from synthetic wastewater by *Ulothrix zonata*, *Fresenius Environ. Bull.*, 12 (4), 376-381.
- [19] Pardo, R., Herguedas, M., Barrado, E., (2003). Adsorption of cadmium, copper, lead and zinc by inactive biomass of *Pseudomonas putida*, *Anal. Bioanal. Chem.*, 376, 26-32.
- [20] Zhang, J., Xie, X., Liang, C., Zhu, W., Men, X., (2019). Characteristics and mechanism of Pb (II) adsorption/desorption on GO/ r-GO under sulfide-reducing conditions, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 73, 233-240.
- [21] Wu, F.C., Tseng, R.L., Juang R.S., (2009). Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosansystems, *Chemical Engineering Journal*, 150, 366-373.
- [22] Weber, W.J., & Morris, J.C., (1963). Kinetics of adsorption on carbon solution, *J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civil Eng.*, 89, 31-59.
- [23] Kumar, D.J., & Gaur, J.P., (2011). Chemical reaction and particle diffusion-based kinetic modeling of metal biosorption by a *Phormidium* sp.-dominated cyanobacterial mat, *Bioresource Technology*, 102, 633-640.
- [24] Sitko, R., Turek, E., Zawisza, B., Malicka, E., Talik, E., Heimann, J., Gagor, A., Feist, B., Wrzalik, R., (2013). Adsorption of divalent metal ions from aqueous solutions using graphene oxide, *Dalton Trans.*, 42 (16), 5682-5689.
- [25] Alqadami, A.A., Khan, M.A., Siddiqui, M.R., Alothman, Z.A., (2018). Development of citric anhydride anchored mesoporous MOF through post synthesis modification to sequester potentially toxic lead (II) from water, *Microporous Mesoporous Mater.*, 261, 198-206.
- [26] Zhang, Y., Cao, B., Zhao, L.L., Sun, L.L., Gao, Y., Li, J.J., Yang, F., (2018). Biochar-supported reduced graphene oxide composite for adsorption and coadsorption of atrazine and lead ions, *Appl. Surf. Sci.*, 427, 147-155.
- [27] Xu, D., Tan, X.L., Chen, C.L., Wang, X.K., (2008). Adsorption of Pb (II) from aqueous solution to MX-80 bentonite: Effect of pH, ionic strength, foreign ions and temperature, *Applied Clay Science*, 41, 1-2, 37-46.
- [28] Kumar, M., Chung, J.S., Hur S.H., (2019). Graphene Composites for Lead Ions Removal from Aqueous Solutions, *Appl. Sci.*, 9(14), 2925.