

CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ATIKSULARDAN TEKSTİL BOYALARININ VE
AĞIRMETALİN DOĞAL MADDELER KULLANILARAK
GİDERİMİNİN ARAŞTIRILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mustafa AŞKAL
(2009FEY138)

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. MELTEM SARIOĞLU CEBECİ

SİVAS

2014

Bu çalışma Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanmış ve jürimiz tarafından Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Meltem SARIOĞLU CEBECİ**
Cumhuriyet Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Yrd.Doç.Dr. Ergün PEHLİVAN**
Cumhuriyet Üniversitesi

Yrd.Doç.Dr. Mehtap ERŞAN
Cumhuriyet Üniversitesi

Yrd.Doç.Dr. Ülker Aşlı GÜLER
Cumhuriyet Üniversitesi

Yrd.Doç.Dr. Berna SARAÇOĞLU KAYA
Cumhuriyet Üniversitesi

ONAY

Bu tez çalışması tarihinde Enstitü Yönetim Kurulu tarafından belirlenen ve yukarıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Mustafa DEĞİRMENCİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

ÖZET

ATIKSULARDAN TEKSTİL BOYALARININ VE AĞIRMETALİN DOĞAL MADDELER KULLANILARAK GİDERİMİNİN ARAŞTIRILMASI

Mustafa AŞKAL

Yüksek Lisans Tezi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr Meltem SARIOĞLU CEBECİ

2014, 159 sayfa

Bu çalışmada, sulu çözeltilerden ağır metal (Ni^{+2}) ve boyar maddelerin (azo reaktif boyaları: Everzol Red [E.RED] ve katyonik bazık boya: Maxilon Red-BR-46 (M.RED)) giderimi zeolit adsorbent, aktif çamur ve anaerobik çamur biyosorbent olarak kullanılarak araştırılmıştır. Zeolit (Sivas, Yıldızeli bölgesinden), aktif çamur (Sivas, Cumhuriyet Üniversitesi Biyolojik Atıksu Arıtma Tesisi) ve anaerobik çamur (Kayseri Atıksu Arıtma Tesisi) adsorbent/biyosorbent olarak sıcaklık kontrollü çalkalamalı inkübatörde 250 ml kapasiteli erlenmayerlerin 100 ml'lik çalışma hacminde ağır metaller ve boyaları gidermek için kullanılmıştır. Başlangıç pH, başlangıç kirlilik konsantrasyonu(C_0), zeolit/aktif/anaerobik çamur miktarı(m), temas süresi(t), sıcaklık(T^0) gibi çeşitli parametrelerin etkisi adsorpsiyon/biyosorpsiyon verimi üzerine araştırılmıştır.

Deneysel denge değerleri Freundlich ve Langmuir ve D-R adsorpsiyon izoterm modellerine uymuştur. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) denge deneylerinden önce ve sonra zeolit, aktif ve anaerobik çamurun yüzeyindeki morfolojiyi belirlemek için kullanılmıştır.

Doğal aktif çamurun E.RED için biyosorpsiyon kapasitesinin düşük olmasından dolayı HTAB yüzey aktif maddesi ile aktif çamurun modifiye edilmesiyle yüksek biyosorpsiyon kapasitesi bulunmuştur.

Adsorpsiyon/biyosorpsiyon mekanizmalarını incelemek için yalancı ikinci dereceden hız eşitliği test edilmiştir. Çalışmalarda boyar maddelerin ve ağır

metallerin adsorpsiyon/biyosorpsiyonunda yalancı ikinci dereceden model ile açıklandığı görülmüştür. Bu modellerin kinetik parametreleri hesaplanmıştır.

Sıcaklığın etkisine dayanarak çalışmada kullanılan ağır metal ve boyaların zeolit/aktif/anaerobik çamura adsorpsiyon ve biyosorpsiyonun termodinamik parametreler hesaplanarak (ΔH , ΔG ve ΔS) ekzotermik veya endotermik olarak belirlenmiştir.

Doğal zeolit tarafından adsorplanan Ni(II) ve M.RED'in desorpsiyonu için 0.1M HCl ve 0.1M NaOH kullanılmıştır ve NaOH nin ağır metaller için en iyi desorbent olduğu belirlenmiştir. Aktif çamur desorpsiyonunda HCl daha verimlidir. Genel olarak desorpsiyon işlemi adsorpsiyon sonrasında maksimum % 10 civarında olduğundan aslında desorpsiyon işleminin olmadığından bahsedilebilir.

Zeolit, aktif çamur ve anaerobik çamur gibi düşük fiyatlı adsorbent/biyosorbentler atıksulardan ağır metal ve renk giderimi için kullanılabilir.

Anahtar kelimeler: Adsorpsiyon/biyosorpsiyon, zeolit, aktif çamur, anaerobik çamur (biosolid), ağır metal (Ni(II)), boya (reaktif boyalar ve bazik katyonik boya), modifiye aktif çamur, desorpsiyon, tekli karışımlar, izoterm, kinetik, termodinamik, RSM, Box-Behnken Modeli

ABSTRACT

TEXTİLE DYES AND HEAVY METALS FROM WASTEWATER REMOVAL USING THE INVESTIGATION OF NATURAL INGREDIENTS

Mustafa AŞKAL

Master of Science Thesis, Department of Environmental Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Meltem SARIOĞLU CEBECİ

2014, 159 pages

In this study, from aqueous solutions of heavy metal (Ni^{+2}) and of dyes (azo reactive dyes: Everzol Red [E.RED] and cationic basic dyes: Maxilon Red-BR-46 (M.RED)) removal zeolite adsorbent, activated sludge and the anaerobic sludge was investigated using sorbents. Zeolite (Sivas, Yıldızeli area), activated sludge (Sivas, Biological Wastewater Treatment Plant) and anaerobic sludge (Kayseri Wastewater Treatment Plant) adsorbent / biosorbent as a temperature-controlled shaking incubator with 250 ml capacity erlenmayer of 100 ml working volume of heavy metals and dyes to resolve was used to. Initial pH, initial impurity concentration (C^0), zeolite / active / anaerobic sludge quantity (m), the contact time (t), temperature (T^0) as the effect of various parameters of the adsorption / biosorption on the yield was studied.

Experimental equilibrium values Freundlich, Langmuir and D-R isotherm models were fit to. Scanning electron microscope (SEM) before and after equilibrium experiments zeolite, activated sludge and anaerobic is used to determine the surface morphology.

Naturally activated sludge, for E.RED due to the low biosorption capacity, HTAB surfactant by modifying the activated sludge with a high biosorption capacity was found.

Adsorption / biosorption mechanism pseudo second order rate equation to study tested. In studies of dyes and heavy metals, adsorption / biosorption described by the pseudo-second-order model was seen. The kinetic parameters of this model are calculated.

The effect of temperature on the basis of heavy metals and dyes used in the study, the zeolite / active / anaerobic sludge adsorption and biosorption calculated thermodynamic parameters (ΔH , ΔG and ΔS) is defined as exothermic or endothermic.

Adsorbed by the natural zeolite, Ni (II) and M.RED 's desorption 0.1M HCl and 0.1 M NaOH was used for and heavy metals of NaOH was found to be the best desorbent. HCl desorption is more efficient in activated sludge. Generally after adsorption desorption process is around 10% maximum of the process of desorption is not in fact can be mentioned.

Zeolites, activated sludge and anaerobic sludge priced as low as adsorbents / biosorbents of heavy metals from wastewaters and can be used for color removal.

Key words: Adsorption / biosorption, zeolite, activated sludge, anaerobic sludge (biosolid), heavy metals (Ni (II)), dyes (reactive dyes and basic cationic dye), a modified activated sludge, desorption, single compounds, isotherm, kinetics, thermodynamics, RSM Box-Behnken Model

TEŞEKKÜR

İdealimin gerçekleşmesine katkıda bulunan ve tez konumun seçimi, yürütülmesi ve sonuçlandırılmasına kadar geçen süre içerisinde her zaman yakın ilgi ve desteğini veren, anlayış ve sabırla, değerli öneri ve eleştirileriyle beni yönlendiren, manevi katkılarını ve hoşgörüsünü esirgemeyen, yüksek lisans çalışmam boyunca bilgi ve deneyimleriyle yol gösteren ve yardımını esirgemeyen sayın Danışman Hocam Sayın Prof.Dr. Meltem SARIOGLU CEBECİ'ye teşekkürü bir borç bilirim. Ve laboratuvar çalışmalarında yol gösteren ve yardımcı olan sayın Yard.Doç.Dr. Ülker Aslı GÜLER'e teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca Cumhuriyet Üniversite Bilimsel Araştırmalar Proje fonu M-430 nolu proje kapsamında tez çalışmaları yürütülmüştür. CÜBAP desteklerinden dolayı teşekkürü borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	III
ABSTRACT	V
TEŞEKKÜR	VII
İÇİNDEKİLER	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ	XI
ÇİZELGELER DİZİNİ	XV
SİMGELER DİZİNİ	XVII

1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Atıksular	3
2.1.1. Atıksular ve Atıksuların Genel Özellikleri	3
2.1.2. Su Kalite Kriterleri ile Atıksu Standartları	4
2.2. Ağır Metaller	5
2.2.1. Ağır Metaller ve Çevresel Önemi	5
2.2.2. Atıksulardan Ağır Metal Giderim Yöntemleri	7
2.2.3. Nikel (II) Kirliliği İçeren Atıksular ve Arıtım Yöntemleri	8
2.2.3.1 Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	9
2.2.3.2. Kullanım Alanları	9
2.3. Tekstil Endüstrisi ve Boyar Maddeler	10
2.3.1. Tekstil Endüstrisine Genel Bakış	10
2.3.2. Boyar Maddelerin Genel Özellikleri ve Sınıflandırılması	11
2.3.3. Atıksulardan Boyar Madde Giderim Yöntemleri	13
2.3.4. Everzol Red (E.RED)	16
2.3.5. Maxilon Red BR-46 (M.RED)	17
2.4. Adsorpsiyon	18
2.4.1. Adsorpsiyon Türleri	19
2.4.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon	19
2.4.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon	19
2.4.1.3. İyonik Adsorpsiyon	20
2.4.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	20
2.4.2.1. Adsorbanın Yüzey Alanı	20
2.4.2.2. Adsorbanın Gözenek Büyüklüğü	21
2.4.2.3. Adsorbatın Çözünürlüğü	21
2.4.2.4. Adsorbatın Molekül Büyüklüğü	21
2.4.2.5. Adsorbatın İyon Yükü	21
2.4.2.6. Çözeltilinin pH Değeri	21
2.4.2.7. Sıcaklık	21
2.4.2.8. Yüzey Gerilimi	22
2.4.2.9. Basınç	22
2.4.2.10. Adsorbatın Diğer Özellikleri	22
2.5. Biyosorpsiyon	22
2.5.1. Organik Kirlleticilerin Gideriminde Biyosorpsiyon Uygulamaları	24
2.5.2. Boyaların Biyosorpsiyonu	27
2.5.3. Boyaların Biyosorpsiyonuna Etki Eden Faktörler	27

2.6. Çalışmada Kullanılan Adsorbent/Biyosorbentler	28
2.6.1. Zeolit	28
2.6.1.1. Zeolitlerin Özellikleri ve Mineralojisi	29
2.6.1.2. Zeolitlerin Kristal Kimyası	30
2.6.1.3. Zeolitlerin Fiziksel Özellikleri	31
2.6.1.4. Zeolitlerin Adsorpsiyon Özellikleri	32
2.6.1.5. Zeolitlerin Kullanım Alanları	33
2.6.1.6. Tekstil Atıksularından Doğal Zeolit Kullanılarak Renk Giderimi.....	33
2.6.1.7. Endüstriyel Atıksulardan Ağır Metal İyonlarının Giderimi ...	35
2.6.2. Anaerobik Çamur ve Biosorbent Olarak Kullanımı	38
2.6.3. Aktif Çamur ve Biosorbent Olarak Kullanımı	39
2.6.4. Aktif Çamur Modifikasyonu	40
3. DENEY SİSTEMİNİN MATEMATİKSEL TANIMLANMASI	41
3.1. Kesikli Sistemlerde Biyosorpsiyon Deneyleri	41
3.1.1. Biyosorpsiyon Verimi	41
3.1.2. Toplam Biyosorpsiyon Verimi	41
3.1.3. Adsorpsiyon Dengesi ve Adsorpsiyon İzotermi	41
3.1.3.1. Tek Bileşenli Sistemlerde Adsorpsiyon İzotermi	42
3.1.3.2. İki Bileşenli Sistemlerde Adsorpsiyon İzotermi	46
3.1.4. Adsorpsiyon Kinetiği	47
3.1.4.1. Sınır Tabaka Difüzyon Modeli (Boundary Layer Diffusion, Dış Kütle Aktarımı).....	49
3.1.4.2. Parçacık İçi Difüzyon (Intraparticle Diffusion) (Weber-Morris) Modeli	50
3.1.4.3. Kinetik Modeller	50
3.1.5. Adsorpsiyon Termodinamiği	51
3.1.6. İzoterm Verilerinin Kullanımı	53
3.2. Box-Behnken Modeli (Response Surface Methodology RSM).....	53
3.2.1. Yanıt Yüzey Yöntemi (RSM)	54
3.2.2. Yanıt Yüzey Modelinin Oluşturulması.....	54
3.2.3. Model Parametrelerinin Tahminlenmesi.....	55
3.2.4. Uygunluğunun Test Edilmesi.....	56
3.2.5. Model Uygunsuzluğu (Lack of Fit) Testi.....	56
3.2.6. Optimizasyon.....	57
4. MATERYAL ve METOD	59
4.1. Çözeltilerin Hazırlanması	59
4.2. Kesikli Deneylerin Yürütülmesinde Kullanılan Cihazlar	60
4.3. Adsorbent/Biyosorbent Seçimi	60
4.4. Zeolit, Aktif ve Anaerobik Çamurun Adsorpsiyon/Biyosorpsiyon İçin Hazırlanması	61
4.5. Kesikli Sistemlerde Yürütülen Adsorpsiyon/Biyosorpsiyon Çalışmaları	62
4.5.1. pH'ın Adsorpsiyon/Biyosorpsiyona Etkisi	62
4.5.2. Başlangıç Kirlenici Konsantrasyonunun Adsorpsiyon/Biyosorpsiyona Etkisi.....	63

4.5.3. Adsorbent/Biyosorbent Miktarının Adsorpsiyon/Biyosorpsiyona Etkisi	63
4.5.4. Temas Süresinin Adsorpsiyon/Biyosorpsiyona Etkisi	63
4.5.5. Sıcaklığın Adsorpsiyon/Biyosorpsiyona Etkisi	63
4.6. Desorpsiyon Çalışmaları	64
4.7. İzoelektrik Noktanın Bulunması	64
4.8. Nikel(II), M.Red ve E.Red Biyosorpsiyonuna İyonik Şiddetin Etkisi.....	64
5. BULGULAR	65
5.1. Zeolit, Aktif ve Anaerobik Çamurun Yapısal Olarak İncelenmesi	65
5.2. pH'ın Adsorpsiyon/Biyosorpsiyona Etkisi	72
5.3. Başlangıç Kirlenici Konsantrasyonunun Adsorpsiyon/Biyosorpsiyona Etkisi..	76
5.4. Adsorbent/Biyosorbent Derişiminin Adsorpsiyon/Biyosorpsiyona Etkisi	79
5.5. Temas Süresinin Adsorpsiyona/Biyosorpsiyona Etkisi	82
5.6. Sıcaklığın Adsorpsiyona/Biyosorpsiyona Etkisi	86
5.7. İzoterm Modellerinin Elde Edilmesi	89
5.8. Kinetik Sabitlerin İncelenmesi	97
5.9. Termodinamik Parametrelerin Belirlenmesi	101
5.10. Desorpsiyon Çalışması	106
5.11. İzoelektrik Noktanın Bulunması	109
5.12. Nikel(II), M.Red ve E.Red Biyosorpsiyonuna İyonik Şiddetin Etkisi	111
5.13. Box-Behnken Modeli(Response Surface Methodology RSM)	112
5.13.1. M.RED – Doğal Aktif Çamur Box-Behnken Model Çıktısı.....	112
5.13.2. M.RED – Zeolit Box-Behnken Model Çıktısı	119
5.13.3. M.RED – Doğal Anaerobik Çamur Box-Behnken Model Çıktısı....	126
5.13.4. Ni(II) – Zeolit Box-Behnken Model Çıktısı	133
5.13.5. E.RED – Modifiye Aktif Çamurun Box-Behnken Model Çıktısı....	140
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	147
KAYNAKLAR	150
ÖZGEÇMİŞ	159

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. Basic Red 46'nın molekül yapısı.....	17
Şekil 2.2 Katı faz üzerinde adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri.....	18
Şekil 2.3 Metal iyonları biyosorpsiyonu mekanizması.....	23
Şekil 3.1 Langmuir İzotermi.....	43
Şekil 3.2 Ferundlich İzotermi.....	45
Şekil 3.3 Adsorpsiyon Mekanizması (Aeresol & Particulate Research Lab.).....	48
Şekil 4.1 X-ray diffraction (XRD) analizinin sonuçları.....	61
Şekil 4.2 Kesikli sistem deney düzeneği.....	62
Şekil 5.1 Aktif çamurun M.RED biyosorpsiyonu FT-IR spektrumları (1-Doğal aktif çamur, 2-Adsorpsiyon işleminden sonra aktif çamur).....	65
Şekil 5.2 Anaerobik çamurun M.RED biyosorpsiyonu FT-IR spektrumları (1-Doğal anaerobik çamur(DAC), 2-Adsorpsiyon işleminden sonra anaerobik çamur(ADS)).....	66
Şekil 5.3 Zeolitin M.RED biyosorpsiyonu FT-IR spektrumları(1-Doğal zeolit, 2-Adsorpsiyon işleminden sonra zeolit).....	66
Şekil 5.4 Zeolitin adsorpsiyondan önceki(doğal) SEM görüntüsü.....	68
Şekil 5.5 Zeolit ile M.RED'in adsorpsiyondan sonraki SEM görüntüsü.....	69
Şekil 5.6 Zeolit ile Ni(II)'nin adsorpsiyondan sonraki SEM görüntüsü.....	69
Şekil 5.7 Anaerobik çamurun biyosorpsiyondan önceki(doğal) SEM görüntüsü...	70
Şekil 5.8 M.RED ile anaerobik çamurun biyosorpsiyondan sonraki SEM görüntüsü.....	70
Şekil 5.9 Aktif çamurun biyosorpsiyondan önceki(doğal) SEM görüntüsü.....	71
Şekil 5.10 M.RED ile aktif çamurun biyosorpsiyondan sonraki SEM görüntüsü...	71
Şekil 5.11 Modifiye aktif çamurun(doğal) SEM görüntüsü.....	72
Şekil 5.12 Modifiye aktif çamurun Eversol Red ile biyosorpsiyondan sonraki SEM görünümü.....	72
Şekil: 5.13 pH'ın etkisi; M.RED'in adsorpsiyon kapasiteleri (M.RED için Co: 100 mg/L, pH:2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0, Xo:10 g/L, T: 20°C, temas süresi:2 sa).....	74
Şekil 5.14 pH'ın etkisi; M.RED'nin % giderim verimleri (M.RED için Co: 100 mg/L, pH:2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, Xo:10 g/L, T: 20°C, temas süresi:2 sa).....	74
Şekil 5.15 pH'ın etkisi; Ni(II) biyosorpsiyon (zeolit) kapasitesi ve % giderim verimi (Şartlar; Ni(II), Co:75 mg/L, pH:3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, Xo:10 g/L, T: 10°C, temas süresi:2 sa).....	75
Şekil 5.16 pH'ın etkisi; E.RED biyosorpsiyon (modifiye aktif çamur) kapasitesi ve % giderim verimi (Şartlar; Ni(II), Co:75 mg/L, pH:3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, Xo:10 g/L, T: 10°C, temas süresi:2 sa).....	75
Şekil 5.17 Başlangıçtaki kirletici derişiminin etkisi; M.RED adsorpsiyon kapasitesi, (Şartlar; için pH: 5.0, 5.0, 6.0, Xo: 10 g/L, temas süresi: 2 sa, T:20°C).....	77
Şekil 5.18 Başlangıçtaki kirletici derişiminin etkisi; M.RED'nin % giderim verimi (Şartlar; için pH: 5.0, 5.0, 6.0, Xo: 10 g/L, temas süresi: 2 sa, T:20°C).....	78

Şekil 5.19 Başlangıçtaki kirlenici derişiminin etkisi; Ni(II)'nin adsorpsiyon (zeolit) kapasitesi ve % verimi (Şartlar; pH: 6.0, Xo:10 g/L, temas süresi: 2 sa, T: 20°C).....	78
Şekil 5.20 Başlangıçtaki kirlenici derişiminin etkisi; E.RED'nin % giderim verimi ve kapasitesi (Şartlar; pH: 5.0, Xo:10 g/L, temas süresi: 2 sa, T: 20°C).....	79
Şekil 5.21 Adsorbent/Biyosorbent derişiminin etkisi; M.RED'nin adsorpsiyon (zeolit) kapasitesi, (Şartlar; M.RED için pH: 5.0, Co: 100mg/L, temas süresi: 2 sa, T: 20°C).....	80
Şekil 5.22 Adsorbent/Biyosorbent derişiminin etkisi; M.RED'nin % giderim verimi (Şartlar; M.RED için pH: 5.0, Co: 100mg/L, temas süresi: 2 sa T: 20°C).....	81
Şekil 5.23 Adsorbent/Biyosorbent derişiminin etkisi; Ni(II)'in adsorpsiyon (zeolit) kapasitesi ve % giderim verimi (Şartlar; için pH: 6.0, Co:100mg/L, temas süresi: 2 sa, T: 20°C).....	82
Şekil 5.24 Adsorbent/Biyosorbent derişiminin etkisi; E.RED'in % giderim verimi ve biyosorpsiyon kapasitesi (Şartlar; pH: 5.0, Co:100mg/L, temas süresi: 2 sa, T: 20°C).....	82
Şekil 5.25 Temas süresinin etkisi; M.RED'in adsorpsiyon kapasitesi (Şartlar; pH: 5.0, 5.0, 6.0, Xo:10 g/L, Co:100 mg/L, T: 20°C).....	84
Şekil 5.26 Temas süresinin etkisi; M.RED'in % giderim verimi (Şartlar; pH: 5.0, 5.0, 6.0, Xo:10 g/L, Co:100 mg/L, T: 20°C).....	84
Şekil 5.27 Temas süresinin etkisi; Ni(II) adsorpsiyon (zeolit) kapasitesi ve % verimi (Şartlar; pH: 6.0, Xo:10 g/L, Co: 100mg/L, T: 20°C).....	85
Şekil 5.28 Temas süresinin etkisi; E.RED'in modifiye aktif çamurla % giderim verimi ve biyosorpsiyon kapasitesi (Şartlar; pH: 5.0, Xo:10 g/L Co:100mg/L, T: 20°C).....	85
Şekil 5.29 Sıcaklık değişiminin adsorpsiyona/biyosorpsiyona etkisi; M.RED'in adsorpsiyon kapasitesi, (Şartlar; pH:5.0, 5.0, 6.0, Xo: 10 g/L, Co:100 mg/L, temas süresi:60 dk).....	87
Şekil 5.30 Sıcaklık değişiminin adsorpsiyona/biyosorpsiyona etkisi; M.RED'in % giderim verimi (Şartlar; için pH:5.0, 5.0, 6.0, Xo: 10 g/L, Co: 100 mg/L, temas süresi: 60 dk).....	87
Şekil 5.31 Sıcaklık değişiminin adsorpsiyona/biyosorpsiyona etkisi; Ni(II)'nin adsorpsiyon (zeolit) kapasitesi ve % verimi,(Şartlar; pH: 6.0, Xo:10 g/L Co:100mg/L, temas süresi: 60 dk).....	88
Şekil 5.32 Sıcaklık değişiminin adsorpsiyona/biyosorpsiyona etkisi;E.RED'nin % giderim verimi ve kapasitesi (Şartlar; pH: 5.0, Xo:10 g/L Co:100 mg/L, temas süresi: 60 dk).....	88
Şekil 5.33 M.RED boyasının aktif çamura biyosorpsiyonunda elde edilen Langmuir İzotermi.....	90
Şekil 5.34 M.RED boyasının aktif çamura biyosorpsiyonunda elde edilen Freundlich İzotermi.....	90
Şekil 5.35 M.RED boyasının zeolite adsorpsiyonunda elde edilen Langmuir İzotermi.....	91
Şekil 5.36 M.RED boyasının zeolite adsorpsiyonunda elde edilen Freundlich İzotermi.....	91

Şekil 5.37 M.RED boyasının anaerobik çamura adsorpsiyonunda elde edilen Langmuir İzotermi.....	92
Şekil 5.38 M.RED boyasının anaerobik çamura biyosorpsiyonunda elde edilen Freundlich İzotermi.....	92
Şekil 5.39 Ni(II) iyonlarının anaerobik çamura biyosorpsiyonunda elde edilen Langmuir İzotermi.....	93
Şekil 5.40 Ni(II) iyonlarının anaerobik çamura biyosorpsiyonunda elde edilen Freundlich İzotermi.....	93
Şekil 5.41 E.RED boyasının modifiye aktif çamura biyosorpsiyonunda elde edilen Langmuir İzotermi.....	94
Şekil 5.42 E.RED boyasının modifiye aktif çamura biyosorpsiyonunda elde edilen Freundlich İzotermi.....	94
Şekil 5.43 M.RED'in aktif çamura biyosorpsiyonunda elde edilen yalancı ikinci (Pseudo) derece kinetik model grafiği (Şartlar: pH:5.0, X_0 :10 g/L, C_0 : 100 mg/L).....	97
Şekil 5.44 M.RED'in zeolite adsorpsiyonunda elde edilen yalancı ikinci (Pseudo) derece kinetik model grafiği (Şartlar: pH:5.0, X_0 :10 g/L, C_0 : 100 mg/L).....	98
Şekil 5.45 M.RED'in anaerobik çamura biyosorpsiyonunda elde edilen yalancı ikinci (Pseudo) derece kinetik model grafiği (Şartlar: pH:6.0, X_0 :10 g/L, C_0 : 100 mg/L).....	98
Şekil 5.46 M.RED'in zeolit, aktif ve anaerobik çamura biyosorpsiyonunda elde edilen Weber-Morris grafiği (Şartlar: pH:5.0, 5.0, 6.0, X_0 :10 g/L, C_0 : 100 mg/L).....	99
Şekil 5.47 Ni(II)-zeolit adsorpsiyonu, E.RED'in modifiye aktif çamura biyosorpsiyonunda elde edilen Weber-Morris grafiği (Şartlar: pH:Ni(II)6.0, E.RED;5.0, X_0 :10 g/L, C_0 : 100 mg/L).....	100
Şekil 5.48 Ni(II) iyonlarının zeolite adsorpsiyonunda elde edilen yalancı ikinci (Pseudo) derece kinetik model grafiği (Şartlar: pH: 6.0, X_0 :1 g/L, C_0 : 100 mg/L).....	100
Şekil 5.49 E.RED boyasının anaerobik çamura biyosorpsiyonunda elde edilen yalancı ikinci (Pseudo) derece kinetik model grafiği (Şartlar: pH: 5.0, X_0 : 1 g/L, C_0 : 100 mg/L).....	101
Şekil 5.50 M.RED boyasının aktif çamur adsorpsiyonunda 20°C-40°C sıcaklık aralığı için Van't Hoff grafiği (Şartlar pH:5.0, X_0 :10g/L, C_0 :100 mg/L).....	102
Şekil 5.51 M.RED boyasının zeolit adsorpsiyonunda 20°C-50°C sıcaklık aralığı için Van't Hoff grafiği (Şartlar pH:5.0, X_0 :10g/L, C_0 :100 mg/L)....	102
Şekil 5.52 M.RED iyonlarının anaerobik çamur adsorpsiyonunda 20°C-50°C sıcaklık aralığı için Van't Hoff grafiği (Şartlar pH:6.0, X_0 :10g/L, C_0 :100 mg/L).....	103
Şekil 5.53 Ni(II) iyonunun zeolite adsorpsiyonunda 20°C-50°C sıcaklık aralığı için Van't Hoff grafiği (Şartlar pH:6.0, X_0 :10g/L, C_0 :100 mg/L).....	104
Şekil 5.54 E.RED boyasının modifiye aktif çamur adsorpsiyonunda 20°C-50°C sıcaklık aralığı için Van't Hoff grafiği (Şartlar pH:5.0, X_0 :10g/L, C_0 :100 mg/L).....	105
Şekil 5.55 M.RED, E.RED ve Ni(II) için Desorpsiyon % Verim Değerleri.....	108
Şekil 5.56 Doğal Aktif Çamur için pH_{PZC} ($pH_{PZC}=7,57$).....	109

Şekil 5.57 Doğal Zeolit için pH_{PZC} ($pH_{PZC}=7,774$).....	109
Şekil 5.58 Doğal Anaerobik Çamur için pH_{PZC} ($pH_{PZC}=8,211$).....	110
Şekil 5.59. M.Red-Aktif Çamur Deneysel ve Tahmin Edilen Değerler Arasındaki Korelasyon.....	115
Şekil 5.60. pH-Giriş Konsantrasyonu Grafiği (A-B).....	115
Şekil 5.61 pH-Zaman Grafiği (A-C).....	116
Şekil 5.62. pH-Dozaj Grafiği (A-D).....	116
Şekil 5.63. Giriş Konsantrasyonu – Zaman Grafiği (B-C).....	117
Şekil 5.64. Giriş Konsantrasyonu – Dozaj Grafiği (B-D).....	117
Şekil 5.65. Zaman- Dozaj Grafiği (C-D).....	118
Şekil 5.66. Deneysel ve Tahmin Edilen Değerler Arasındaki Korelasyon.....	122
Şekil 5.67. pH-Giriş Konsantrasyonu Grafiği (A-B).....	122
Şekil 5.68 pH-Zaman Grafiği (A-C).....	123
Şekil 5.69. pH-Dozaj Grafiği (A-D).....	123
Şekil 5.70. Giriş Konsantrasyonu – Zaman Grafiği (B-C).....	124
Şekil 5.71. Giriş Konsantrasyonu – Dozaj Grafiği (B-D).....	124
Şekil 5.72. Zaman- Dozaj Grafiği (C-D).....	125
Şekil 5.73. M.RED-Anaerobik Çamur Deneysel ve Tahmin Edilen Değerler Arasındaki Korelasyon.....	129
Şekil 5.74. pH-Giriş Konsantrasyonu Grafiği (A-B).....	129
Şekil 5.75. pH-Zaman Grafiği (A-C).....	130
Şekil 5.76. pH-Dozaj Grafiği (A-D).....	130
Şekil 5.77. Giriş Konsantrasyonu – Zaman Grafiği (B-C).....	131
Şekil 5.78. Giriş Konsantrasyonu – Dozaj Grafiği (B-D).....	131
Şekil 5.79. Zaman-Dozaj Grafiği (C-D).....	132
Şekil 5.80. Deneysel ve Tahmin Edilen Değerler Arasındaki Korelasyon.....	136
Şekil 5.81. pH-Giriş Konsantrasyonu Grafiği (A-B).....	136
Şekil 5.82. pH-Zaman Grafiği (A-C).....	137
Şekil 5.83. pH-Dozaj Grafiği (A-D).....	137
Şekil 5.84. Giriş Konsantrasyonu – Zaman Grafiği (B-C).....	138
Şekil 5.85. Giriş Konsantrasyonu – Dozaj Grafiği (B-D).....	138
Şekil 5.86. Zaman-Dozaj Grafiği (C-D).....	139
Şekil 5.87. E.Red-Modifiye Aktif Çamur Deneysel ve Tahmin Edilen Değerler Arasındaki Korelasyon.....	143
Şekil 5.88. pH-Giriş Konsantrasyonu Grafiği (A-B).....	143
Şekil 5.89. pH-Zaman Grafiği (A-C).....	144
Şekil 5.90. pH-Dozaj Grafiği (A-D).....	144
Şekil 5.91. Giriş Konsantrasyonu – Zaman Grafiği (B-C).....	145
Şekil 5.92. Giriş Konsantrasyonu – Dozaj Grafiği (B-D).....	145
Şekil 5.93. Zaman-Dozaj Grafiği (C-D).....	146

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1. Basic Red 46'nın özellikleri.....	17
Çizelge 2.2 Değişik ara yüzeylerde oluşan adsorpsiyon türleri (Weber,1972).....	19
Çizelge 3.1 R_L Değerleri ve İzoterm Tipleri.....	44
Çizelge 5.1 Adsorbent için FT-IR-spektrumunda gözlemlenen ana fonksiyonel gruplar (Laurent et al, 2009).....	67
Çizelge 5.2 M.RED ve farklı adsorbent için optimum pH'lar.....	73
Çizelge 5.3 E.RED ve Ni(II) için optimum pH'lar.....	73
Çizelge 5.4 M.RED ve farklı adsorbentler için optimum konsantrasyonlar(Co)...	77
Çizelge 5.5 E.RED ve Ni(II) için optimum konsantrasyonlar(Co).....	77
Çizelge 5.6 M.RED için optimum dozajlar.....	80
Çizelge 5.7 E.RED ve Ni(II) için optimum dozajlar.....	80
Çizelge 5.8 M.RED için optimum temas süreleri.....	83
Çizelge 5.9 Ni(II)ve E.RED için optimum temas süreleri.....	83
Çizelge 5.10 M.RED için optimum sıcaklıklar.....	86
Çizelge 5.11 Ni(II) ve E.RED için optimum sıcaklıklar.....	86
Çizelge 5.12 M.RED'in Farklı Adsorbentler için Langmuir, Freundlich ve D-R izoterm Sabitleri.....	96
Çizelge 5.13 Ni(II)'in Zeolitle Adsorpsiyonu için Langmuir, Freundlich ve D-R izoterm Sabitleri.....	96
Çizelge 5.14 E.RED'in Modifiye Aktif Çamurunla Biyosorpsiyonu için Langmuir, Freundlich ve D-R izoterm Sabitleri.....	96
Çizelge 5.15 M.RED boyasının adsorpsiyonunda elde edilen yalancı ikinci (Pseudo) derece kinetik model adsorpsiyon sabitleri. $q_{deneyysel}$ (mg/g), $k_{2,ad}$, q_{teorik} (mg/g) h (mg/g.dk).....	99
Çizelge 5.16 Ni(II) ve E.RED boyasının adsorpsiyonunda elde edilen yalancı ikinci (Pseudo) derece kinetik model biyosorpsiyon sabitleri $q_{deneyysel}$ (mg/g).....	101
Çizelge 5.17 M.RED boyasının adsorpsiyonunda, 20°C-40°C sıcaklık aralıkları için Termodinamik Parametreler.....	104
Çizelge 5.18 Ni(II) ve E.RED boyasının adsorpsiyonunda, 20°C-40°C sıcaklık aralıkları için Termodinamik Parametreler.....	105
Çizelge 5.19 M.RED-Aktif çamur Desorpsiyon çalışması.....	106
Çizelge 5.20 M.RED-Zeolit Desorpsiyon çalışması.....	106
Çizelge 5.21 M.RED-Anaerobik Çamur Desorpsiyon çalışması.....	107
Çizelge 5.22 Ni(II)-Zeolit Desorpsiyon çalışması.....	107
Çizelge 5.23 E.RED-Modifiye Aktif Çamur Desorpsiyon çalışması.....	107
Çizelge 5.24 M.RED boyar maddesinin farklı adsorbentlerde biyosorpsiyonuna iyonik şiddet etkisi.....	111
Çizelge 5.25 Ni(II) iyonları ile E.RED boyar maddesinin biyosorpsiyonuna iyonik şiddet etkisi.....	111
Çizelge 5.26. M.RED-Aktif Çamur İçin Bağımsız Değişkenlerin Deneyisel Aralık ve Düzeyleri.....	112

Çizelge 5.27. Box-Behnken Tasarım Matrisinin Kodlanmış ve Doğal Birimleriyle İfade Edilen Üç Bağımsız Değişkeni.....	113
Çizelge 5.28. M.RED Boyasının Aktif Çamurla Giderimi İçin Yanıt Yüzey Modeli(RSM) ile Varyans Analizi(ANOVA).....	114
Çizelge 5.29. M.RED-Zeolit İçin Bağımsız Değişkenlerin Deneysel Aralık ve Düzeyleri.....	119
Çizelge 5.30. Box-Behnken Tasarım Matrisinin Kodlanmış ve Doğal Birimleriyle İfade Edilen Üç Bağımsız Değişkeni.....	120
Çizelge 5.31. M.RED Boyasının Giderimi İçin Yanıt Yüzey Modeli(RSM) ile Varyans Analizi(ANOVA).....	121
Çizelge 5.32. M.RED-Anaerobik Çamur İçin Bağımsız Değişkenlerin Deneysel Aralık ve Düzeyleri.....	126
Çizelge 5.33. Box-Behnken Tasarım Matrisinin Kodlanmış ve Doğal Birimleriyle İfade Edilen üç Bağımsız Değişkeni.....	127
Çizelge 5.34. M.RED Boyasının Giderimi İçin Yanıt Yüzey Modeli(RSM) ile Varyans Analizi(ANOVA).....	128
Çizelge 5.35. Ni(II)-Zeolit İçin Bağımsız Değişkenlerin Deneysel Aralık ve Düzeyleri.....	133
Çizelge 5.36. Box-Behnken Tasarım Matrisinin Kodlanmış ve Doğal Birimleriyle İfade Edilen üç Bağımsız Değişkeni.....	134
Çizelge 5.37. Ni(II) İyonunun Giderimi İçin Yanıt Yüzey Modeli(RSM) ile Varyans Analizi(ANOVA).....	135
Çizelge 5.38. E.RED-Modifiye Aktif Çamur İçin Bağımsız Değişkenlerin Deneysel Aralık ve Düzeyleri.....	140
Çizelge 5.39. Box-Behnken Tasarım Matrisinin Kodlanmış ve Doğal Birimleriyle İfade Edilen üç Bağımsız Değişkeni.....	141
Çizelge 5.40. E.RED Boyasının Giderimi İçin Yanıt Yüzey Modeli(RSM) ile Varyans Analizi(ANOVA).....	142

SİMGELER DİZİNİ

b	Adsorpsiyon entalpisi ile ilgili adsorbatın adsorbente ilgili ve aralarındaki bağın kuvvetliliğini gösteren bir sabit, Langmuir sabiti (L/mg)
b_1	Birinci bileşene ait adsorpsiyon sabiti
b_{11}	İkinci bileşene ait adsorpsiyon sabiti
C_b	Kırılma noktası konsantrasyonu (mg/L)
$C_{ad,den}$	Dengede, biyosorplanan kirletici madde derişimi (mg/L)
$C_{ad,den1}$	Dengede, birinci kirletici maddenin biyosorplanan derişimi (mg/L)
$C_{ad,den11}$	Dengede, ikinci kirletici maddenin biyosorplanan derişimi (mg/L)
C_{den}	Dengede, adsorplanmadan çözeltide kalan adsorplanan boyarmadde derişimi (mg/L)
C_{den1}	Birinci bileşenin, dengede adsorplanmadan çözeltide kalan derişimi (mg birinci bileşen/L çözelti)
C_{den11}	İkinci bileşenin, dengede, adsorplanmadan çözeltide kalan derişimi (mg ikinci bileşen/L çözelti)
C_e	Adsorpsiyon sonrasında çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)
C_a	Adsorbent tarafından tutulan madde konsantrasyonu (mg/L)
C_o	Kirletici maddenin başlangıçtaki derişimi (mg/L)
C_{o1}	Birinci kirletici maddenin başlangıçtaki derişimi (mg/L)
C_{o11}	İkinci kirletici maddenin başlangıçtaki derişimi (mg/L)
C_1	Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan adsorbat (g/L)
D	Yatak Derinliği (cm)
E	Sorpsiyon enerjisi (kJ/mol)
K_F	Deneysel olarak hesaplanır. Adsorpsiyon kapasitesi (L/g)
K	Tanecik içi difüzyon modeli hız sabitidir (mg/g.dak ^{0.5})
k	İkinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dk)
$k_{1,ad}$	Lagergren adsorpsiyon hız sabiti (dk ⁻¹)
$k_{2,ad}$	Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dk)
K_c	Denge sabiti
m	Adsorban miktarı (g)
n	Adsorpsiyon yoğunluğu (birimsiz)
q_{den}	Dengede, birim adsorbent kütlesi tarafından adsorplanan boyarmadde miktarı (mg/g)
q_{den1}	Birinci bileşenin, dengede, birim adsorplayıcı başına adsorplanan miktarı (mg adsorplanan birinci bileşen/g adsorbent)
q_e	Birim adsorbent üzerine toplanan madde miktarı (mg/g)
q_{cq}	Hesaplanan, adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)
q_k	Kolondaki boyarmadde veya metal iyonu biyobirikim kapasitesi mg kirletici/gk.mo)
q_t	t anında biyosorplanan metal iyonun miktarı (mg/g)
Q^0	Yüzeyde tam bir tek tabaka oluşturmak için, adsorbentin birim kütlesi başına adsorplanan bileşen miktarı (mg/g)
Q^0	Adsorpsiyon gram adsorbent üzerine adsorplanmış adsorbat miktarı ($Q_0=0$)(g/g)
Q^1	Adsorpsiyon sonrası adsorbent üzerine adsorplanmış adsorbat miktarı (q_c)(g/g)

1-GİRİŞ

Günümüzde insan sağlığını etkileyen en önemli problemlerin başında çevre kirliliği yer almaktadır. Endüstriyel prosesler neticesinde oluşan kirleticiler daha karmaşık hale gelmekte ve insan sağlığını tehdit etmektedir. İnsanlarının ve gelecek nesillerin hiç şüphesiz vazgeçilmez ihtiyacı ve yaşam kaynağı sudur. Ancak, günümüz sanayilerinde üretim prosesi sonucu olarak atık sular oluşmakta ve bunlar bir seri arıtma işleminden geçerek alıcı ortamlara deşarj edilmektedir. Çevre bilimciler ve mühendisler devamlı olarak atık suların arıtılmasında en uygun süreçlerin geliştirilmesi amaçlı çalışmalar yürütmektedirler. Bu çalışmaların amacı, alıcı ortamları dolayısıyla da insan sağlığını korumaktır. Araştırmacılar, arıtma yöntemlerinde pahalı sistemler yerine alternatif, ucuz ama etkili yöntemler arayışına da girmiştir. Atık sulardan kirleticileri gidermek için kullanılan yöntemlerden biri olan adsorpsiyon işlemin de kullanılan ve maliyeti yüksek olan aktif karbona alternatif olarak da birçok materyal araştırılmaktadır.

Günümüz spesifik kirleticilerinden biri de sentetik boyar maddelerdir. Boyar maddeler, tekstil sektöründe yaygın olarak kullanılmakta ve düşük miktarlarda bile kullanımı renkli atık su oluşturmaktadır. Boyar maddelerin, çevre üzerinde ki olumsuz etkilerini engellemek için alıcı ortamlara deşarj edilmeden önce atık sulardan giderilmesi gerekir. Boyar maddelerin giderilmesinde en yaygın kullanılan yöntem adsorpsiyon olup kullanımda düşük maliyetli adsorbent arayışı ön plana çıkmaktadır.

Genellikle endüstriyel atıklardan çevreye sızan ağır metaller ve endüstrinin niteliğine göre oluşan atık sulardaki renk parametresi çok önemli kirlilik unsurlarıdır. Doğal ve yapay yollarla ortama katılan ağır metaller kolayca birikip çevrede çok kompleks yapılar oluşturmaları nedeniyle tehlikeli kirleticiler olarak tanımlanmaktadırlar. Benzer şekilde boyarmaddeler gerek estetik açıdan, gerekse de toksisite açısından önemli kirleticilerdendir. Özellikle tekstil endüstrisi atıksuları her iki kirleticili bileşen açısından alıcı ortamda tehdit oluşturmaktadır. Bu nedenlerden dolayı, endüstriyel atıksulardan ağırmetal ve renk parametrelerinin giderilmesi önem kazanmıştır. Bu kapsamda günümüzde fiziksel, kimyasal, biyolojik arıtma prosesleri kullanılmaktadır. Renk giderimi için; membran filtrasyon, koagülasyon/flokülasyon, sorpsiyon ve iyon değiştirme, elektroliz, ileri oksidasyon prosesleri, bakteriyel parçalanma, aerobik ve anaerobik

prosesler tercih edilmektedir. Ancak fiziksel ve kimyasal tekniklerin maliyeti yüksek olduğundan ve oluşan çamur problemlere yol açacağından biyolojik sistemler daha uygun kullanılmaktadır. Benzer şekilde boyarmaddelerin bir kısmı gibi ağırmetaller biyolojik olarak bozunamadıklarından, kimyasal çöktürme, koagülasyon/flokülasyon, flotasyon, iyon değişimi, adsorpsiyon, biyosorpsiyon, membran filtrasyonu gibi fizikokimyasal proseslerden bazılarıdır. Kullanılan bu metotların çoğunda çok fazla kimyasal kullanılması, yani maliyetin yüksek olması alternatif ucuz proseslerin kullanılması yönünde çalışmalara yönelilmiştir. Adsorpsiyon/biyosorpsiyon prosesleri; atık materyallerin ve doğal malzemelerin düşük fiyatlı adsorbent/biyosorbent olarak kullanılması ile ticari aktif karbona alternatif olarak düşünülmektedir.

Bu tez kapsamında adsorbent olarak Türkiye’de oldukça fazla bulunan zeolit minerali ve biyosorbent olarak farklı mikroorganizma gruplarını bünyesinde tutan, gözenekli bir yapıya sahip olan atıksu arıtma tesislerinden kolaylıkla temin edilen anaerobik çamur(biosolid); ağırmetal ve boyar maddelerin sulu çözeltilerin gideriminde araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar, grafik ve çizelgeler halinde sunulmuştur.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Atıksular

2.1.1. Atıksular ve Atıksuların Genel Özellikleri

Atıksu; evsel, endüstriyel, tarımsal ve diğer kullanımlar sonucunda kirlenmiş veya özellikleri kısmen ya da tamamen değişmiş sular ile maden ocakları ve cevher hazırlama tesislerinden kaynaklanan sular ve yapılaşmış kaplamalı ve kaplamasız şehir bölgelerinden cadde, otopark ve benzeri alanlardan yağışların yüzey veya yüzey altı akışa dönüşmesi sonucunda oluşan sular olarak tanımlanabilir (Su Kirliliği Yönetmeliği, 1988). Atıksuların, su kirliliğindeki en doğal tanımı ise, su ortamının doğal dengesinin bozulması şeklindedir.

Atıksuların özellikleri, fiziksel, kimyasal ve biyolojik olmak üzere başlıca üç kısımda incelenmektedir (Aksu, 1998; Atımtay ve Yetiş, 1992; Weber, 1972; Metcalf ve Eddy, 1991; Sağ, 1993; Açikel, 1996).

1) Fiziksel Özellikler

Atıksuyun fiziksel özellikleri; suyun sıcaklığı, pH'ı suyun kokusu ve tadı, renk ve bulanıklığı, suda bulunan toplam katı madde derişimidir. Sıcaklık ve pH, nehirlerdeki ve göllerdeki biyolojik aktiviteyi etkileyen önemli parametrelerdendir. Sıcaklık, gazların sudaki çözünürlüğünü değiştirir. Ayrıca suyun yoğunluğu, viskozitesi, yüzey gerilimi de sıcaklıkla değişim göstermektedir. Koku ve tad, suyun estetik değerini etkilemektedir. Diğer kirlletici parametrelerin ve aerobik/anaerobik ortamların varlığının göstergelerinden biridir. Renk ve bulanıklık, suyun ışık geçirgenliğini ve buna bağlı olarak organizma gelişimini etkiler. Suyun estetik özelliklerini değiştirir. Toplam katılar ise, suda bulunan çözünmüş ve çözünmemiş katıların göstergesidir (Deniz, 2010).

2) Kimyasal Özellikler

Atıksuyun kimyasal özelliklerini, azotlu ve fosforlu maddeler, ağır metaller, radyoaktif maddeler, yağ ve gres, deterjanlar ve pestisitler belirlemektedir. Bunlar, suyun yoğunluğunu, tadım, osmotik basıncını, iletkenliğini, tuzluluğunu

ve suda yaşayan canlıların yaşamını olumsuz yönde etkilemektedir. Kimyasal kirleticiler üç grupta toplanabilirler (Deniz, 2010).

a) Değişebilenler: Biyolojik olarak parçalanabilen organik kirleticilerdir. Yerleşim alanlarından gelen atıksularda bulunan organik maddeler çoğunlukla biyolojik bozunmaya uğrayan maddeler olup, proteinler (yüksek molekül ağırlıklı polimerler), karbonhidratlar (şeker, nişasta, selüloz) ve lipidler (sıvı ve katı yağlar) olmak üzere üç grupta toplanırlar. Atıksularda bulunan organik maddeler, BOI (biyolojik oksijen ihtiyacı) ve KOI (kimyasal oksijen ihtiyacı) cinsinden ifade edilmektedirler (Deniz, 2010).

b) Bozulmadan Kalanlar: Klorür gibi inorganik bileşiklerde zamanla parçalanma görülmez. Derişimleri alıcı ortamda zamanla artarken yağmur suyu ile azalır.

c) Kalıcılar: Zamanla biyolojik birikime yol açan cıva, arsenik, bakır, nikel, kadmiyum, krom, kurşun gibi ağır metaller, tarım ilaçları gibi organik maddeler ve yan uzun ömürlü radyoaktif maddelerdir.

3) Biyolojik Özellikler

Atıksuyun biyolojik özelliklerini ise, patojenik bakteri ve virüsler ile atıksuda ve atıksu artımında etken halde bulunan halleri ve protozoalar gibi diğer mikroorganizmalar belirlemektedir (Deniz, 2010).

2.1.2. Su Kalite Kriterleri ile Atıksu Standartları

Su kirliliğini önlemek için yapılacak girişimlerde ilk yapılması gereken kirlilik standartlarının belirlenmesidir. Standart belirlemedeki amaç; su ortamlarında çeşitli kirleticilerin konsantrasyonları için üst limitlerin saptanmasıdır. Su kirliliği kontrolünün etkin bir biçimde yürütülebilmesi için özellikle tüm suların kullanım amaçlarına göre sınıflandırılması ve bu sınırlandırmaya uygun düşecek şekilde kirlilik sınırlarının belirlenmesi gerekmektedir. Bu sınırlar; kriterler, amaçlar ve standartlar çerçevesinde belirlenmektedir. Kriterler, herhangi bir amaç için kullanılacak olan suyun o amaca uygun olup olmadığını, o suda bulunabilecek kirleticilerle unsurların insan ve canlı yaşamı üzerindeki etkilerini, hangi konsantrasyonlarda ve hangi koşullar altında ne tür zararların meydana gelebileceğini belirleyen bilgilerdir. Kalite kriterini saptamak için gerekli olan

parametre sayısı ve bu parametrelerin alt ve üst limitleri, suyun kullanılacağı amaca göre belirlenir. Standartlar ise, kullanıldıktan sonra çevreye bırakılacak suyun özelliklerinin detaylı tanımıdır (Su Kirliliği Yönetmeliği, 1988).

2.2. Ağır Metaller

2.2.1. Ağır Metaller ve Çevresel Önemi

Ağır metal kirliliği içeren atıksular, BOI değeri düşük, genellikle asidik, suda yaşayan ve bu suyu kullanan canlılar için zehirleyici nitelikte, kendi kendine temizlenme ve arıtmada etken mikroorganizmaları dahi öldürebilen özellikte inorganik karakterli sulardır. Kirliliğe sebep olan kursun, krom, civa, kadminyum, bakır, demir, nikel, çinko gibi ağır metal iyonları ile radyoaktif elementleri içeren çeşitli endüstrilerin atıksuları deniz, göl ve akarsu gibi yüzey sularını kirleten en önemli kaynak haline gelmiştir (Al- Asheh vd., 2003; D.S.İ, 1980).

Doğal ve yapay yollardan ağır metallerin sulardaki birikimi başlıca çevresel sorunların arasına girmiştir. Ancak doğal ortamlarda bu maddelerin, genellikle eser miktarlarda bulunmaları, dolayısıyla ölçümlerinde görülen hata payının yanı sıra eser miktardaki bu kirleticilerin fiziksel, kimyasal ve biyolojik süreçlerdeki dolanım yolunun da ayrıntılı olarak bilinmemesi nedeniyle, bu metallerin doğadaki dolanım hızları güçlüğüle saplanabilmektedir (Şengül ve Müezzinoğlu, 2001).

Ağır metaller genelde protein molekülleri ile kuvvetli bağlar oluşturma eğilimindedirler ve birçok durumda enzim-metal kompleksini oluşturmaktadırlar. Bununla birlikte, ağır metallerin civa, kursun vb. gibi olanları organizma için gerekli olan eser elementlerle rekabet içinde olup bu eser elementlerin yerini almakta, eser elementlerin de bakır, çinko gibi bazılarının yüksek konsantrasyonları belirli proteinlerin işlevlerini durdurmakta ya da bozabilmektedir. Örneğin; civa ve kursun sinir sistemindeki belirli enzimler ile kuvvetli olarak birleşmekte ve sinir sisteminde bozukluklar oluşturmaktadır. Ayrıca civa, özel bir protein ile birleşerek DNA'nın fonksiyonlarını islemez hale getirmektedir (Bayhan, 1996).

İnorganik maddeler, vücutla karaciğer ve böbrekte birikme eğilimi göstermektedirler. Baryum, sularda 1 mg/L sınırını aşarsa canlılarda böbrek ve

dolaşım bozukluklarına sebep olmaktadır. Bakırın düşük miktarları sağlığa zararlı değildir. Ancak içme suyunda istenmeyen tat oluşturur. Aşır bakır birikimi ise karaciğerde tahribata sebep olmaktadır. Krom kalıcı birikim yapan kirleticilerdendir. Balık ve sulardaki canlılar için çok düşük derisizlerde bile zehir etkisi göstermektedir. İnsan vücudunda ise akciğerlerde birikerek kansere sebep olmaktadır. Kusun; hava, su, toprak yolu ile solunumla ve besinlere karışarak biyolojik sistemi etkiler, böbrek ve beyin bozukluklarına sebep olur. Nikel ve kobaltın ise kansere sebep olabileceği düşünölmektedir (şengöl vd., 2001; Aksu vd., 1994).

Ağır metal kirliliği içeren atıksu kaynakları baslıca üç grupta toplanmaktadır (Aksu, 1998; D.S.İ. 1980; Mctcalf ve Eddy, 1991).

Maden Endüstrisi

Kömür ve diğer maden ocaklarının çalıştırılabilmesi için, madenden çıkarılarak atılması gereken asidik maden drenaj suları yüksek derişimlerde kalsiyum, magnezyum, demir ve düşük derişimlerde alüminyum, mangan ve diğer ağır metal iyonlarını içermektedir. Bakır, çinko, kursun, krom, gümüş, altın, nikel, uranyum gibi madenleri içeren cevherlerin topraktan çıkarılması, temizlenmesi, öğütölmesi ve saflaştırılması esnasında oldukça fazla su kullanılmakta ve bu sular yüksek derişimlerde adı geçen metal iyonlarını içermektedir (Deniz, 2010).

Metal Endüstrisi

Basta demir-çelik endüstrisi olmak üzere, bakır, çinko, krom endüstrileri, metal kaplama, metal isleme gibi endüstrilerin çeşitli fiziksel ve kimyasal proseslerinde fazla miktarda su kullanılmakta ve bu endüstrilerin atıksuları da bu metal iyonlarını içermektedir (Deniz, 2010).

Sanayi Tesisleri

Sanayi tesisleri atıksuları, en fazla ağır metal kirliliği ve zehirliliği içeren atıksulardır. Otomotiv fabrikaları, elektrik, elektronik, mutfak ve ev eşyaları üreten sanayi tesisleri, boru, kapsöl, tüfek, makina ve boya endüstrilerinin atıksuları bu gruba girmektedir.

2.2.2. Atıksulardan Ağır Metal Giderim Yöntemleri

Ağır metal içeren atıksuların arıtımı, genelde işletmenin kapasitesine, atıksu debisi ve karakteristiklerine, prosese, arıtma tesisine, kullanılan kimyasallara bağlı olmakla birlikte, içmekle kimyasal olarak metal iyonunun çökelebilen bir bileşiği şekline dönüştürülmesi ilkesine dayanır. Çöktürmede, başlıca indirgeme-çökeltme, yükseltgeme-çökeltme ve nötralizasyon-çökeltme yöntemleri kullanılmaktadır. Ağır metal kirliliği içeren atıksuların arıtımında kullanılan diğer yöntemler arasında ise iyon değiştirme, adsorpsiyon ve elektrokoagülasyon sayılabilmektedir (Gurnham, 1965; Atımtay ve Yetiş, 1992).

a) İndirgeme-Çökeltme Yöntemi

Bu yöntemle yüksek değerlikli metal, çökelebilen bir bileşiği şekline indirgendikten sonra nötralize edilir. Reaktifin aşırı metal çökeltir ve istenilen metal ortamdan ayrılmış olur. Bu yöntem özellikle kromlu atıkların arıtımında kullanılmaktadır.

b) Yükseltgeme-Çökeltme Yöntemi

Bu yöntemle indirgenmiş metal, kararlı, yükseltgenmiş ve çözünmeyen şekillerine dönüştürülür. Bu tür bir arıtma prosesinde birbirini takip eden üç basamak vardır: Bu basamaklar havalandırma, sedimantasyon ve filtrasyondur. Atıksu, havalandırma havuzunda yükseltgenme tamamlanıncaya kadar tutulduktan sonra bir filtre ile yükseltgenmiş metal sudan ayrılır. Kolay yükseltgenmeyen metaller için havalandırma yeterli olmadığından bu prosese kimyasal yükseltgeme basamağı da eklenir. Bu yöntem özellikle demir ve mangan içeren atıksular için kullanılmaktadır (Deniz, 2010).

c) Nötralizasyon-Çökeltme Yöntemi

Bakır, çinko, nikel, demir, krom gibi ağır metal içeren atıksularda ortama kireç, soda ve/veya sodyum hidroksit katılarak ortam nötralize edilir. Metaller, hidroksitleri şeklinde çöktürülerek atıksudan uzaklaştırılır.

d) İyon Değiştirme Yöntemi

İyon değiştirme yöntemi metal iyonlarının elektrostatik kuvvetlerle fonksiyonel grup halinde katı yüzeyinde tutularak ortamdaki farklı türdeki iyonlarla yer değiştirmesi ilkesine dayanır. Bu amaçla en çok iyon değiştirici reçineler kullanılmaktadır (Deniz, 2010).

e) Adsorpsiyon

Atıksudaki ağır metal iyonları, seçici olarak bir katı adsorbent yüzeyindeki aktif gruplara çeşitli fiziksel ve kimyasal bağlarla tutunarak atıksudan ayrılırlar. Aktif karbon içerdiği büyük yüzey alanı ve poroz yapısından dolayı ağır metal iyonlarının adsorpsiyonunda etkin olarak kullanılan bir adsorbenttir. Ancak aktif karbonun yüksek maliyeti ve rejenerasyonunun zor olmasından dolayı, son yıllarda araştırmacılar, araştırmalarını daha ucuz ve etken adsorbentlerin araştırılması üzerine yoğunlaştırmışlardır. Ağır metal kirliliğinin giderilmesinde kurutulmuş veya çeşitli şekillerde inaktive edilmiş alg, maya, küf mantarı gibi mikroorganizmaların adsorbent olarak kullanılması (biyosorpsiyon) son yılların en çok araştırılan konularından birisidir. Ayrıca uçucu kül, çeşitli silikatlar, zeolit, bentonit, anaerobik çamur, atık aktif çamur, çeşitli tarımsal atıklar (odun talaşı, pirinç kabuğu, pancar küspesi, vb.) da ağır metal kirliliğinin gideriminde araştırılan adsorbentlerdendir (Calace vd., 2003; Ho vd, 2004).

f) Elektrokoagülasyon

Atıksularda, koagüle edilen partiküller atıksu içerisinde bulunan mikro koloidal partikülleri ve iyonları da kendilerine doğru çekerek adsorbe etmektedir. Oluşan yumaklar çökelmekte ve elektroflotasyonda oluşan gazlar yardımıyla su yüzeyine kaldırılabilir. Bu yöntem renk, ağır metal, KOI, TOC ve AKM'nin tekstil atıksularından giderilmesinde kullanılmaktadır (Can, 2002).

2.2.3. Nikel

Nikel gümüş-beyaz bir metaldir, oldukça sert olup, periyodik cetvelde geçiş metalleri arasında yer alır. Yer kabuğunun belli başlı elementlerinden olan nikel doğada çoğunlukla demirle birlikte olmak üzere sülfürler, arsenürler ve silikatlar şeklinde bulunur. Önemli nikel mineralleri arasında nikelin (NiAs), kloantit (NiAs_2), pendlandit (Fe, NiS), millerit (NiS), annabergit $\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, garnierit $(\text{Ni,Mg})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ sayılabilir. İşletilebilir limit tenörler lateritik yataklar için %1 Ni, sülfid yataklar için %0,2-0,3 Ni dir. Co/Ni oranlarının 1/30 olması durumunda aynı yataktan kobalt üretimi de yapılabilir (İpek, 2008).

Nikel tarihi M.Ö.20 yılına kadar dayanmaktadır. Hatta bazı eski Çin dökümanlarında, beyaz nikelin genelde gümüş ile karıştırılması sebebiyle bu bilgi kesin değildir. Nikel içeren mineraller cama yeşil renk vermek için de

kullanılmıştır. 1751’de Baron Axel Fredeik Cronstedt bakır nikelitten ayırmaya çalışırken nikeli de elde etmiştir (İpek, 2008).

2.3.3.1. Nikelin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Nikel yüzey merkezi kübik yapıya sahip metaldir. Nikelin yoğunluğu 8,9 g/cm³, atom numarası 28, atom ağırlığı 58.69 g/mol olup erime sıcaklığı 1455 °C olan bir metaldir. Bu malzeme 1000 °C’ ye kadar mekanik özelliklerini koruyabilmektedir ayrıca demir ve kobalt gibi ferromanyetik özellikler gösterir. Nikelin sertliği, düşük karbonlu çeliklere benzer olup yumuşak bir metaldir, diğer metallerle karşılaştırıldığında bazı üstün özelliklere göstermektedir. Nikel yüksek aşınma direnci, yüksek korozyon direnci, yüksek sıcaklıklardaki sürünme direnci iyi olup demir ve kobalt gibi ferromanyetik özellikleri göstermektedir (İpek, 2008).

Saf nikel genelde sülfürlü cevherlerden kavurma ve indirgeme işlemleri ile kazanılmaktadır. Cevherden demir, kobalt ve bakır gibi metal ve metal olmayan katkılar bulunmaktadır. Saf nikel, üretimi esnasında eritme fırınlarından kaynaklanan az miktarda kükürt içermektedir. Nikel içerisindeki kükürt, çeliklerdekine benzer bir davranış gösterip sülfür olarak tane sınırlarında çökeldiğinden, yapıyı gevrekletirmektedir. Ancak gevrekliğe neden olan sülfürler mikro yapı incelemelerle ayırt edilemeyecek düzeylerde dir. Nikel içerisine % 0,05 Mn ilave edilerek MnS çökeltilerinin dağılımı sağlanarak gevrek davranış gösteren bir yapı oluşturarak nikelin mikro yapısı süreklilik kazanmakta ve daha sünek bir davranış göstermektedir (İpek, 2008).

2.3.3.2. Nikelin Kullanım Alanları

Nikel cevheri, başlıca paslanmaz ve alaşım çeliği üretiminde, demirsiz alaşımlarda, elektro kaplamada kullanılır. Nikelin uç ürünleri ise uçak, gemi ve kara taşıtlarının korozyona maruz parçalarının üretiminde, kimya sanayinde, elektrikli aletlerde, petrol sanayinde ve mutfak aletleri yapımında kullanılır ayrıca cama yeşil renk vermek amacıyla da kullanım alanı bulan nikel, bozuk para üretiminde ve dekoratif gümüş yerine kullanılmaktadır. Nikel (III) oksit ise birçok nikel-kadmiyum, nikel-demir ve nikel-metal hidrit şarj edilebilir pilde katot olarak da kullanılır (İpek, 2008).

2.3. Tekstil Endüstrisi ve Boyar Maddeler

2.3.1. Tekstil Endüstrisine Genel Bakış

Tekstil endüstrisi kategorisi tabii ve fabrikasyon elyafları kullanarak kumaş ve diğer tekstil ürünleri üreten tesisleri kapsar. Doğal elyaflar arasında pamuk, keten, yün, ipek, mohair ve kıllar, fabrikasyon elyaflar arasında reyon, kazein, asetat selüloz ester, naylon, polyester, akrilik ve vinil bulunur (Deniz, 2010).

1. Pamuklu Tekstil

Pamuk elyafı, iplik yapımı, dokuma hazırlık ve ürünlerin terbiyesi olarak üç aşamada işlenir. İplik yapımı, açma temizleme, tarama, çekme, eğirme, bobinleme gibi işlemleri kapsar. Bu işlemler çoğunlukla kuru işlemlerdir. Dokuma hazırlık işlemleri, bobin ve çile hazırlaması, çözgüler, tahar, haşıllama ve dokuma işlemlerini kapsar ve bu işlemlerde genelde kuru yapılan işlemlerdir. Terbiye işlemlerinde önemli miktarda su kullanımı vardır. Bu işlemler haşıl sökme, yıkama, pişirme, merserizasyon, kasar, boyama ve apre işlemleridir. Boyama işleminde genelde reaktif naftol, direkt, kükürtlü ve indigo çeşitli boya tipleri kullanılır (Deniz, 2010).

2. Yünlü Tekstil

Pamuklu tekstil ile aynı aşamalarda gerçekleştirilen yünlü tekstil işlemlerinde en önemli fark yünün yıkanmasıdır. Çok kirli, yağlı atık oluşturan bu işlem ayrı bir alt kategoridir. Terbiye işlemleri sırasında karbonizasyon, dinkleme, yıkama, boyama ve apre işlemleri gerçekleştirilir. Boyamada başlıca asit, metalize ve mordant boyalar kullanılır, sonra sıcak asit metalize ve mordant boyalar kullanılır, sonra sıcak su veya kimyasallar ile fiksaj yapılır (Deniz, 2010).

3. Sentetik Tekstil

Selülozik ve organik polimerlerin elyafları pamuk ve yünlülerle ile karıştırılarak veya ayrı olarak iplik hazırlama, haşıl sökme, boyama ve apre işlemlerinden geçer. Boyamada asit, bazık, dispers, naftol gibi boyalar kullanılır (Tünay ve Kapdaşlı, 1996).

2.3.2. Boyar Maddelerin Genel Özellikleri ve Sınıflandırılması

Boyar maddeler; bir materyale kendiliğinden veya uygun reaksiyon maddeleri sayesinde afinitesi olan ve birlikte işlem gördükleri cisme renklilik kazandıran kimyasal maddelerdir (Akın, 2006). Boyar madde molekülleri, kromojen gruplarını içerirler. Kromojen gruplar ise kromfor adı verilen grupları içeren aromatik yapılardır. Kromofor renk veren anlamına gelmektedir (Balcı, 2007).

Boyar maddeler; tekstil, deri, kâğıt, kozmetik, ilaç ve gıda gibi endüstrilerde oldukça fazla kullanılmaktadırlar. Son yıllarda doğal boyar maddelere oranla sentetik boyar maddeler daha çok kullanılmaya başlanmıştır. Bunun nedeni de, kullanımının kolay, ucuz ve doğal boyar maddelerle karşılaştırıldığında renklerinin dayanıklı ve çeşitli olmasıdır (Deniz, 2010).

Boyar maddeler içerdikleri sentetik organik pigmentlerin kompleks kimyasal yapılarından dolayı biyolojik parçalanmaya dayanıklıdır ve uzun yıllar bozunmadan kalabilirler. Bazı azo boyalar anaerobik parçalanmaya uğramasına rağmen parçalanma sırasında aromatik aminler oluştuğundan dolayı çevre üzerinde oldukça olumsuz etkiler oluşturabilmektedirler (Banal vd. 1996; Fu ve Viraraghavan, 2001; Robinson vd., 2001; Brown ve Devitoli, 1993; Aksu, 2005).

Ayrıca boyalı atıksular; asit veya bazları, tuzları, sürfaktanları, çözünmüş ve askıda katı maddeleri ve boya prosesinden ya da diğer atıksu kaynaklarından gelen ağır metaller gibi diğer toksik bileşenleri de içerebilirler (Mishra ve Tripathy, 1993; Banat vd., 1996; Fu ve Viraraghavan, 2001; Robinson vd., 2001; Aksu, 2005).

Doğal bir su ortamına karışmaları halinde ise kimyasal yapılarından dolayı ışığın suya girişini engelledikleri için ortamdaki canlı hayatını olumsuz etkileyerek ekolojik dengenin bozulmasına neden olurlar (McKay, 1979). Boyar madde içeren atık suların doğrudan olarak alıcı ortama verilmesinin kontrolsüz anaerobik şartlarda toksik ve kanserojenik aromatik aminlerin oluşması gibi önemli bir çevresel etkisi ile birlikte çok düşük konsantrasyonları dahi estetik problemlere yol açar (Kapdan ve Kargı, 1998).

Boyar maddeler; genel olarak çözünürlük, kimyasal yapı, boyama özellikleri, kullanım yerleri gibi çeşitli özellikler göz önüne alınarak

sınıflandırılmaktadırlar (Akın, 2006). Genel olarak boyar maddeler uygulama alanlarına göre üç gruba incelenmektedir (Mishra ve Tripathy, 1993):

- 1) Katyonik boyar maddeler: Bazik boyar maddeler
- 2) Anyonik boyar maddeler: Direkt, asil ve reaktif boyar maddeler
- 3) İyonik olmayan boyar maddeler: Dispers boyar maddeler

1) Katyonik Boyar Maddeler (Bazik Boyar Maddeler)

Bazik boyar maddeler, pozitif yük taşıyıcı olarak N ve S atomlarını içerirler. Organik bazların hidroklorürleri şeklinde olup, katyonik grubu renkli kısımda taşırlar. Yapılarından dolayı proton alan olarak etki ettiklerinden anyonik grup içeren liflerle bağlanırlar. Genellikle modifiye poliakrilik benzeri sentetik kumaşları kısmen de yün ve pamuk elyafın boyanmasında kullanılırlar. Bu boyalar renk sınıflaması içerisinde listelenen tüm boyaların %5'ini oluşturmaktadır. Bazik boyaların renkleri oldukça yoğundur ve çok düşük konsantrasyonlarda bile gözle görülebilirler Ancak yas haslıkları ve ışık haslıkları düşüktür (Seventekin, 1988; Aksu, 2005; Mishra ve Tripathy. 1993).

2) Anyonik Boyar Maddeler

a) Direkt Boyar Maddeler

Direkt boyar maddeler anyonik boyar maddeler olup çözücü grup olarak $-SO_3Na$ grubu içermektedirler. Sudaki çözünürlükleri fazla olduğundan düşük yaş haslıklarına sahiptirler (Erkurt, 2006).

b) Asidik Boyar Maddeler

Asidik boyar maddeler genellikle yün, ipek, poliamid, kağıt, deri ve besin maddelerinin boyanmasında kullanılırlar. Moleküllerinde bir veya birden fazla $-SO_3H$ sülfonik asit grubu veya $COOH$ karboksilik asit grubu bulunmaktadır (Başer ve İnancı, 1990).

c) Reaktif Boyar Maddeler

Reaktif boyar maddeler diğer bütün boyar maddelerden farklı olarak lif makro molekülleriyle reaksiyona girebilen ve liflere gerçek kovalent bağlarla bağlanabilen ve yüksek ölçüde suda çözünebilir anyonik boyar maddelerdir (Mavruz, 2004). Gerçek kovalent bağ nedeniyle elyaf üzerine kuvvetle tutunurlar. Karakteristikleri küçük ve basit molekül yapılarına sahip olmalarıdır. Molekül

ağırlıkları genellikle 69-221 g/mol civarındadır. Küçük partikül özelliği elyafa hızlı bir şekilde nüfuz etmesini sağlar. Basit yapılarının sonucu olarak spektrumlarında çok dar ve yüksek pikler gösterir. En çok mavi, kırmızı, oranj ve sarı renklerin eldesi için kullanılırlar.

Reaktif boyalar, öncelikle selüloz esaslı lifler (pamuk, viskon, keten vb.) için geliştirilmiştir. Boyarmadde grubu olarak azo grubu içeren reaktif boyarmaddeler aşındırma baskılarda uygundur. Reaktif boyarmaddeler Türkiye’de en fazla tüketilen boyarmaddelerdir. Pamuklu dokuma ve pamuklu örme kumaşların %80’i reaktif boyarmaddelerle renklendirilmektedir (Deniz, 2010).

Yüksek reaktifliğe sahip reaktif boyarmaddeler, vinilsülfon, diklorotriazin, difloroprimidin veya dikloroprimidin reaktif grubu içeren reaktif boyarmaddelerdir. Bu tip boyarmaddelerle 50-60°C gibi düşük sıcaklıklarda boyama işlemi gerçekleştirilebilir. Düşük reaktifliğe sahip reaktif boyarmaddeler ise monoklorotriazin ve trikloroprimidin gibi reaktif gruplar içeren reaktif boyarmaddelerdir. Bu tip boyarmaddelerle yüksek sıcaklıklarda (80-85°C) boyama işlemi gerçekleştirilir. Yüksek reaktifliğe sahip reaktif boyarmaddelerle, düşük reaktifliğe sahip boyarmaddelere oranla daha hızlı boyama sağlanır ve aynı zamanda kimyasal madde ve enerji tüketimi daha azdır. Düşük reaktifliğe sahip reaktif boyarmaddelerle boyama işleminde ise hidroliz tehlikesinin daha az olması nedeniyle boyarmadde kaybı daha azdır (Deniz, 2010).

3) İyonik Olmayan Boyar Maddeler (Dispers Boyar Maddeler)

Bu tür boyar maddelerin %60’ı azo ve %25’i antrokinon bileşikleridir. Sentetik elyaf ile asetat ipeğini boyayabilen dispersiyon boyarmaddeleri suda bilinen anlamda çözünmezler. Elyafın boyanması boyarmaddenin sulu süspansiyonları içinde yapılmaktadır (Akın, 2006).

2.3.3. Atıksulardan Boyar Madde Giderim Yöntemleri

Boyar madde içeren atıksulardan renk giderimi için kullanılan genel bir yöntem yoktur. Atıksuyun çeşidine göre kullanılacak yöntem de değişiklik göstermektedir. Bu yöntemler biyolojik, fiziksel ve kimyasal yöntemler olarak sıralanabilir (Deniz, 2010).

1) Biyolojik Yöntemler

a) Aerobik Arıtma

Boyar madde içeren atık suların aerobik olarak arıtılmasında kullanılan klasik aktif çamur sistemlerinde birçok boya bileşiği biyolojik olarak indirgenmeye karşı dirençlidirler. Bu nedenle, atık suda çözünmüş halde bulunan bazı, direkt ve bazı azo boyar maddeler mikroorganizmalar tarafından indirgenememektedir. Ancak bakteri üzerine boyar maddelerin bir kısmı adsorbe olup giderilebilmektedir. Fakat bu durum fiziksel bir durumdur. Azo boyar maddelerin mikrobiyal parçalanmaya karşı dirençli olmasının nedeni, renklerinin solmamasını sağlayacak şekilde üretilmelerindendir. Böylece boyar maddenin ürün üzerindeki kalıcılığı artmış olmaktadır (Willmott vd., 1998).

b) Anaerobik Arıtım

Boyar maddelerin anaerobik parçalanması, özellikle aerobik ortamda parçalanamayan reaktif azo boyar maddelerde etkili olmaktadır. Anaerobik olarak renk gideriminin olabilmesi için fazladan karbon kaynağına ihtiyaç vardır. İlave karbonun metan ve karbondioksit dönüşmesi neticesinde elektronlar açığa çıkmaktadır. Bu elektronlar son elektron alıcısı olarak reaktif boyayı kullanırlar ve azo bağının indirgenmesini sağlarlar. Bu işlem oksijenin varlığında gerçekleşmemektedir. Bu nedenle aerobik procesten önce anaerobik şartlarda azo bağının kırılması sağlanmalıdır (Robinson vd., 2001).

2) Kimyasal Yöntemler

a) Oksidasyon

Kolay uygulanabilirliği açısından kimyasal yöntemler arasında en çok kullanılan yöntemdir. Klor, klordioksit, ozon ve hidrojen peroksit gibi farklı oksidantlar kullanılabilir (Akın, 2006). Hidrojen peroksit, sahip olduğu stabil saf yapısından dolayı kullanılmadan önce aktifleştirilmesi gerekmektedir (Slokar ve Marechal, 1998).

Hidrojen peroksit kuvvetli bir oksitleyici olan hidroksil radikallerinin oluşumunu sağlar. Hidroksil radikalleri organik maddeyi okside ederek oldukça reaktif ve oksitlenebilir organik radikallerin oluşumunu sağlamaktadır (Zepp, 1992).

Ozonla oksidasyon, atıksulardan renk gideriminde uygun bir yöntem gibi görünmekle birlikte oldukça pahalı bir arıtma yöntemidir. Özellikle tekstil endüstrisinde fazla miktarda su kullanıldığı göz önüne alındığında sistemin gerek ilk yatırım gerekse işletme maliyetinin oldukça fazla olduğu belirlenmiştir. Buna ek olarak ozon rengin tamamını uzaklaştırmakta pek başarılı olamamaktadır. Öte yandan bir baksa problem ise boyarmaddelerin ozon tarafından parçalanmasıyla birlikte ortaya çıkan ürünlerin canlılar üzerinde olumsuz etkiler yaratmasıdır (Akın, 2006). Boya içeren atıksuların ozonla oksidasyonunda, hız sınırlayıcı basamak ozonun gaz fazından atıksuya olan kütle transferidir. Ozonun önemli bir avantajı ise, ozonun gaz durumunda uygulanabilir olması ve dolayısıyla diğer bazı yöntemlerin aksine atık çamurun oluşmamasıdır (Wu ve Wang, 2001).

Boyar madde içeren atıksuların oksidasyon yöntemlerinden biri de klorlu bileşiklerle oksidasyon yöntemidir. Bu yöntem de, klorun boya molekülünün amino grubuna etki etmesi sonucunda boya molekülünün azo bağının kırılması sağlanır (Slokar ve Marechal, 1998).

b) Kimyasal Çöktürme

Boyar maddelerin kimyasal arıtım yöntemlerinden biri de kimyasal flokleştirme ve çöktürme yöntemidir. Bu yöntemde atık suya ilave edilen bazı kimyasallar ($Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$, $FeSO_4$) ile çözünmüş ve kolloidal halde bulunan maddeler, yumaklaştırma ve çökeltme ile sudan ayrılırlar. Ancak kimyasal çöktürme, kullanılan koagülantlar nedeniyle çıkış suyunda fazla miktarda atık çamur oluşturması gibi bir dezavantaja sahiptir (Lin ve Liu, 1994).

c) Elektrokimyasal Yöntemler

Sistem genel olarak alüminyum ya da demir bileşiklerinin flokleştirici bileşiklerini oluşturmada bir demir ya da alüminyum elektrot kullanılması esasına dayanır. Bu oluşan floklar kendi başına çökebileceği gibi, ortama inorganik maddelerin eklenmesiyle birlikte daha iyi bir çökeltme verimi sağlanmaktadır (Akın, 2006).

3) Fiziksel yöntemler

a) Membran Filtre

Membran filtrasyonu ile atık sulardan boyar maddeleri gidermek mümkündür. Bu yöntem sıcaklığa ve mikrobiyal aktiviteye karşı direnç gösterir. Bu durum bir avantaj olarak ortaya çıkmaktadır. Ayrıca membran sistemlerinin, arıtmadan çıkan suyun yeniden kullanılması ve bazı boyar maddelerin geri kazanımı gibi avantajları da bulunmaktadır. Ters osmoz membranları % 90'nın üzerinde verim gösterirler. Ancak yüksek osmotik basınç farklılığı ters osmoz uygulamalarını sınırlamaktadır ve membranda yoğunlaşan maddenin uzaklaştırılması problemiyle karşılaşmaktadır (Machenbach, 1998; Akın, 2006).

b) Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, tekstil endüstrisi atıksularından renk gideriminde en çok kullanılan yöntemlerden biridir ve granüler ya da toz haldeki aktif karbon da en çok kullanılan yüksek verimli adsorbentlerdendir (Akın, 2006).

c) Koagülasyon – Flokülasyon

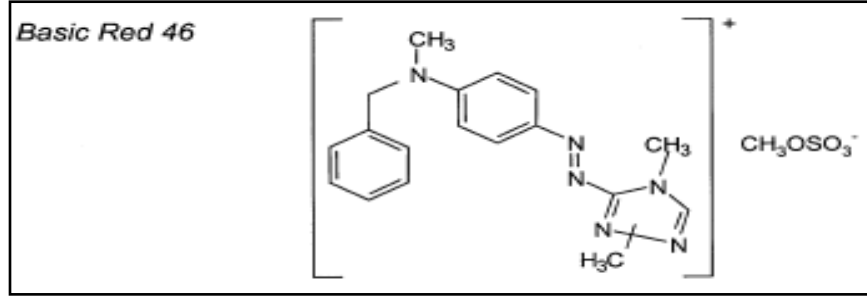
Boyar maddelerin yapılarında, son zamanlarda meydana gelen değişimler nedeniyle kireç, magnezyum ve demir tuzları gibi inorganik koagülantlar ile boyar maddelerin uzaklaştırılması zorlaşmaktadır. Bu amaçla organik polimerler kullanılmaya başlanmıştır. Bu organik polimerler inorganik maddelere göre daha iyi renk giderim verimi ve daha az çamur oluşumu sağlamasına rağmen polimer kullanımı tam bir renk giderimi sağlayamamaktadır. Katyonik boyar maddeler kimyasal yapılarından dolayı son derece zayıf koagüle olmaktadır. Asit, direkt, mordan ve reaktif boyar maddeler ise koagüle olmakla birlikte oluşan floklaşma kalitesi zayıf olup, ortama flokülant ilave edilse bile çökeltme verimini pek arttırmamaktadır. Bu bakımdan bu boyar maddelerin gideriminde koagülasyon ve flokülasyon yöntemi uygun değildir. Ancak dispers ve sülfür boyar maddeleri çok iyi koagüle olmakta ve bundan dolayı da son derece kolay çökmekle olup buna bağlı olarak da renk giderimi tam olarak sağlanmaktadır (Akın, 2006).

2.3.4. Everzol Red (E.RED)

Deneylerde tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan azo grubuna ait reaktif boya olan eversol red kullanılmıştır. Bu reaktif boya anyonik özellikte olup, azo boya grubundandır. Everzol Red dalga boyu $\lambda_{max} = 540$ nm dir.

2.3.5. Maxilon Red BR-46 (M.RED)

Deneyleerde tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan katyonik boya olan maxilon red (basic red-46) kullanılmıştır. Maxilon Red GRL(basic red 46) dalga boyu $\lambda_{\max} = 530$ nm dir.



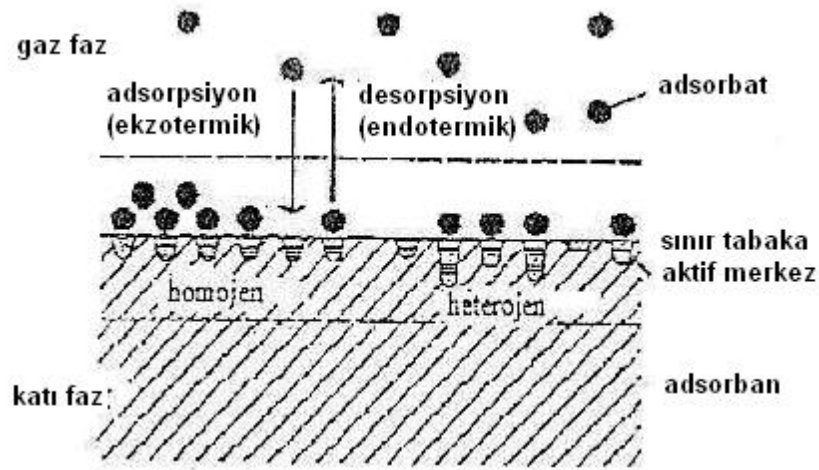
Şekil 2.1. Basic Red 46'nın molekül yapısı

Çizelge 2.1. Basic Red 46'nın özellikleri

Renk İndeksi	Basic Red 46
Tipi	Katyonik
Sülfonik grup	-
Azo grup	1
$\lambda_{\max}$	530
pH aralığı	(2-12)
*Moleküler ağırlık (g/mol)	322
*Genişlik (nm)	1,3
*Derinlik (nm)	0.74
*Kalınlık (nm)	0.63
* Ortak zıt iyonlar içermemektedir.	

2.4. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, bir fazdaki bir tür (iyonlar, atomlar) derşiminin diğeri bir fazda veya iki faz arasındaki ara yüzeyde (sıvı-sıvı, gaz-sıvı, sıvı-katı gibi heterojen ve homojen fazlar) artması ya da yoğunlaşması olarak tanımlanabilir. Adsorpsiyon olayında ara yüzeyde tutulan maddeye adsorbat (adsorplanan), bu yüzeye sahip faza adsorban adsorplayıcı) denir. Adsorbatın adsorpsiyon gerçekleştirmiş bu yüzeyden başka bir faza alınması/geçmesi adsorpsiyonun tersi bir süreç olan desorpsiyon olarak adlandırılır. Desorpsiyon olayı, kimyasal olarak adsorplanan maddelerden daha çok fiziksel olarak adsorplanan maddeler için daha uygundur. Adsorpsiyon/desorpsiyon süreçleri Şekil 2.2’de şematik olarak özetlenmiştir.



Şekil 2.2 Katı faz üzerinde adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri (Deniz, 2010)

Adsorpsiyonun yürütücü gücü sürecin fiziksel veya kimyasal olmasıyla ilgilidir. Örneğin, bir katı yüzeye fiziksel adsorpsiyonla katı fazı oluşturan ve örgü içinde yer alan atom, molekül veya iyonlar (örgü elementleri) çekim kuvvetlerince dengelenirken bu faz yüzeyindeki örgü elementleri dengelenmemiş kuvvetlere sahiptir. Bu yüzeylerde de dengenin sağlanması yüzeye temas halindeki diğeri fazda (katı, sıvı veya gaz) bulunan örneğin bir çözeltideki çözünmüş türü katı yüzeyine çekerler ve bunun sonucu olarak yüzey kuvvetleri dengelenmiş olur (Metcalf ve Eddy, 1972; Weber, 1972). Adsorpsiyon işlemlerinin birçok alanda önemi vardır. Değişik ara yüzeylerde olan adsorpsiyonlar ve kullanıldıkları alanlar Gregg’den alınan Çizelge 2.2’de görülmektedir.

Çizelge 2.2 Değişik ara yüzeylerde oluşan adsorpsiyon türleri (Weber, 1972).

Ara yüzey	Ara yüzeyde oluşan olaylar
Katı-gaz	Gaz adsorpsiyonu, süblimleşme, sürtünme, katıların bozunması, katılarla gazların kimyasal tepkimesi, kataliz
Katı-sıvı	Çözünmüşlerin adsorpsiyonu, elektrolit işlemleri, katıların sıvılarda çözünme hızları, suya karşı korunma, minerallerin yüzdürtülmesi
Katı –Katı	Katılar arası tepkimeler, adezyon, kohezyon, alaşımların direnci, sürtünme
Sıvı-gaz	Buharlaşma, damıtma, yüzey gerilimi, köpük, sis
Sıvı-sıvı	Emülsiyonlar

2.4.1. Adsorpsiyon Türleri

Adsorplayan madde yüzeyi ile adsorplanan kimyasal arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak gerçekleşen üç tür adsorpsiyon işlemi tanımlanmaktadır.

2.4.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Katı yüzey ile adsorplanan madde molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri sonucu oluşan adsorpsiyon olayıdır. Adsorpsiyon sonucu yoğuşma enerjisinden biraz fazla ısı açığa çıkar. Fiziksel adsorpsiyon sırasında atom, molekül ya da iyon şeklindeki adsorplanan tanecikler ile katı yüzeyi arasında uzun mesafeli fakat zayıf olan Van der Waals çekim kuvvetleri etkindir. Fiziksel adsorpsiyonda gaz ya da sıvı moleküllerinin katı yüzeyine Van der Waals kuvvetleriyle tutunması çok tabakalı olabilmektedir. Adsorplanan madde, katının kristal örgüsü içine girmez ve çözünmez, fakat yüzeyi tamamen kaplar. Tüm fiziksel adsorpsiyonlar ekzotermiktirler. Adsorplayan adsorplanan ikilisinin türüne bağlı olmayan fiziksel adsorpsiyon, tersinir bir olaydır; yani adsorpsiyon meydana geldikten sonra desorpsiyonda meydana gelir. Düşük sıcaklıklarda gerçekleştiğinden, sıcaklık arttıkça adsorpsiyon hızı azalır (Akin, 2006; Gürbüz,2006).

2.4.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Adsorplanan madde ile katı yüzey arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi ile oluşan adsorpsiyondur. Kimyasal adsorpsiyon sırasında tanecikleri

ile yüzey arasında genellikle kovalent bağlı bir kimyasal bağ oluşmaktadır. Çoğu kimyasal adsorpsiyonlar ekzodermik olduğu halde hidrojen gazının cam üzerinde tutulması gibi bazı kimyasal adsorpsiyonlar endotermik olabilmektedir. Kimyasal adsorpsiyon yalnızca tek tabakalı olarak gerçekleşmektedir. Adsorplayan-adsorplanan ikilisinin türüne bağlı olarak kimyasal adsorpsiyon, tersinmez bir olaydır. Yüksek sıcaklıklarda gerçekleştiğinden, sıcaklık arttıkça adsorpsiyon hızı da artmaktadır (Akın, 2006).

2.4.1.3. İyonik Adsorpsiyon

İyonik adsorpsiyon, bir iyonun seçimli olarak katı yüzeyine tutunmasında elektrostatik çekim kuvvetlerinin etken olması ile açıklanır. Belirli katılar ve elektrolit bir çözelti arasındaki iyonların tersinir değişime iyon değişimi adı verilir. İyon değişimi olayı adsorpsiyondan daha kompleks olsa da genel teknikler ve elde edilen sonuçlar adsorpsiyonla çok benzerdir (Deniz, 2010).

2.4.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

- Adsorpsiyona etki eden faktörler şunlardır (Kayacan, 2007).
- Adsorbanın yüzey alanı
- Adsorbanın gözenek büyüklüğü
- Adsorbatın çözünürlüğü
- Adsorbatın molekül büyüklüğü
- Adsorbatın iyon yükü
- Çözeltinin pH değeri
- Sıcaklık
- Çözelti karışımları
- Yüzey gerilimi
- Basınç
- Adsorbatın diğer özellikleri

2.4.2.1. Adsorbanın Yüzey Alanı

Kimyasal bir reaksiyonda yüzey alanı büyüklüğünün reaksiyonu olumlu yönde artırdığı söylenebilir. Burada da adsorbanın yüzey alanının büyük olması demek,

onun adsorbat ile temasının daha fazla olması demektir. Dolayısıyla adsorbanın yüzey alanı büyüdükçe adsorpsiyon da artar.

2.4.2.2. Adsorbanın Gözenek Büyüklüğü

Adsorpsiyondaki temel mantık adsorbatı, adsorban üzerine almaktır. Adsorbanın gözenek büyüklüğünün artması demek adsorbat moleküllerinin bu gözeneklere tutunabilme şanslarının artması yani adsorpsiyonun artması demektir.

2.4.2.3. Adsorbatın Çözünürlüğü

Bir çözeltideki maddenin adsorpsiyonu, çözünürlüğü ile ters orantılıdır. Çözücü çözünen bağı ne kadar güçlü olursa, adsorbatı çözeltiden ayırmak zorlaşacağından (Lundelius kuralı) adsorpsiyon o kadar düşük olur.

2.4.2.4. Adsorbatın Molekül Büyüklüğü

Adsorpsiyon oranı parça içine difüzyon aşaması ile kontrollü bir süreçte, adsorpsiyon adsorbatın molekül kütlesi küçüldüğü oranda artan hızda gerçekleşir.

2.4.2.5. Adsorbatın İyon Yükü

Yükü adsorpsiyon yüzey yükü ile aynı olan iyonların adsorplanma miktarı elektrostatik etkileşim nedeniyle iyon yükü artıkça azalır.

2.4.2.6. Çözeltinin pH Değeri

Hidronyum ve hidroksil iyonları kuvvetle adsorbe olduklarından dolayı diğer iyonların adsorpsiyonu çözelti pH'ından etkilenir. Ayrıca asidik veya bazik bileşiklerin iyonizasyon derecesi de adsorpsiyonu etkilemektedir.

2.4.2.7. Sıcaklık

Adsorpsiyon işlemi genellikle ısıveren bir tepkime biçiminde gerçekleşmektedir. Bu nedenle azalan sıcaklık ile adsorpsiyon büyüklüğü artar. Açığa çıkan ısının genellikle fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma veya kristalizasyon ısıları mertebesinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon ısıları mertebesinde olduğu bilinmektedir.

2.4.2.8. Yüzey Gerilimi

Adsorpsiyon, yüzey tepkimeleri ve bunlarla ilgili kuvvetlerle (faz sınırları ya da yüzey sınırları gibi) bağlantılıdır. Yüzey gerilimi azaltılabileceği ölçüde bu tip kuvvetlerin etkileri azaltılarak adsorpsiyonun daha kolay gerçekleşmesi sağlanabilir. Yüzey geriliminin azaltılmasıyla adsorpsiyon genişletmiş olacaktır. Gerilimi azaltmak için sıvı fazı oluşturan moleküller arası bağların koparılması ve bu moleküllerde diğer faz arasındaki bağların oluşması sağlanmalıdır.

2.4.2.9. Basınç

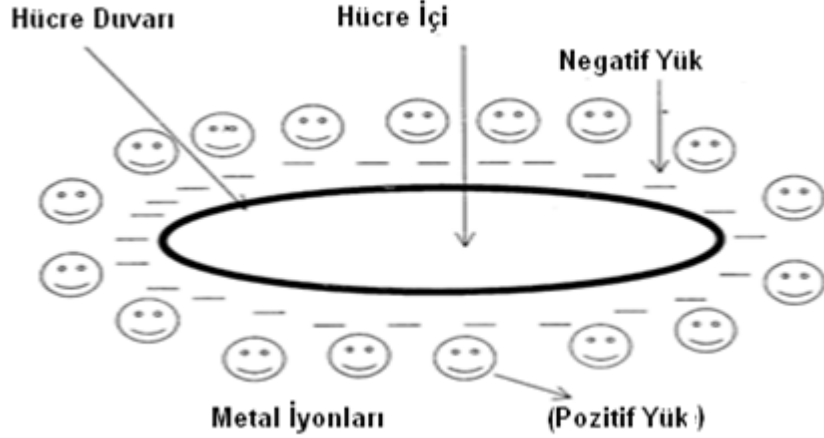
Gazların adsorpsiyonunda, adsorpsiyon miktarı artan basınçla doğru orantılı olarak artar. Çözeltilerden adsorpsiyonda da gazlardaki kadar etkin olmamasına karşın aynı kural geçerlidir.

2.4.2.10. Adsorbatın Diğer Özellikleri

Adsorbatın hidrofilik ya da hidrofobik olması da adsorpsiyonu etkiler. Suda çözünebilen (hidrofilik) bir madde, suda daha az çözünen (hidrofobik) diğer bir maddeye göre daha az adsorbe olacaktır. Buna ek olarak, çözeltideki moleküllerin lipofobik (çözelti sevmeme) karakteri veya katıya olan yüksek ilgileri de adsorpsiyonu olumlu yönde etkiler.

2.5. Biyosorpsiyon

Bir çözeltiden biokütle ile biyolojik olarak parçalanamayan metal ve boya gibi kirliliklerin uzaklaştırılmasında kullanılan tekniktir. Örneğin metal iyonları biyosorpsiyon mekanizması aşağıdaki Şekil 2.3’de verilmektedir.



Şekil 2.3 Metal iyonları biyosorpsiyonu mekanizması (İleri, 2000)

Biyosorpsiyon olayı kompleks bir mekanizmaya sahiptir. Genelde adsorpsiyon, iyon değiştirme, kompleksasyon ve mikro çökeltme olaylarına dayanmakta olup, hızlı ve tersinir olaydır.

İki basamaklı biyosorpsiyon mekanizması:

- 1. Fiziksel Biyosorpsiyon:** İyon değişimi, mikro çökeltme; yüzeyde; hızlı; 3-10 dakika
- 2. Kimyasal +Biyolojik Biyosorpsiyon:** Difüzyon, kompleksasyon; içeriye doğru; yavaş; >10 dakika

Ağır metallerin mikroorganizma biyosorpsiyonunu birçok faktör etkilemektedir. Bu faktörler mikroorganizmanın yüzey özellikleri, film difüzyonu, film kalınlığı, çözeltinin sıcaklığı, pH, başlangıç metal iyon derişimi, karıştırma hızı, mikroorganizma derişimi gibi parametreleri içerir. Biyosorpsiyon olayında özellikle pH kritik bir parametredir.

Biyosorpsiyon; biyolojik parçalanmadan farklı olarak özellikle hücre duvarında gerçekleşen bağımsız proseslerin sayısını göstermek için kullanılır (fiziksel-kimyasal adsorpsiyon, elektro statik etkileşim iyon değişimi, kompleksleme, mikro çökeltim) (Deniz, 2010).

Ham materyaller (deniz otları) ve endüstriyel işletmelerden gelen atıklar (fermantasyon atıkları, aktif çamur proses atıkları) hem yaşayan hem de ölü biokütleler (biomas) (alg, mantar, maya) zararlı organikleri atıksudan uzaklaştırmak için kullanılır (Aksu, 2005).

Biyosorpsiyon, değişik şekillerde (kimyasal işlem, ısısal vb.) inaktive edilmiş mikroorganizmalarla adsorpsiyon olarak tanımlanır (Aksu, 1998). Biyosorpsiyon aslında fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon, iyon değişimi, koordinasyon, kompleksleşme, mikro çökeltme vb. gibi birçok pasif giderim proseslerini adlandırmakta kullanılan ortak bir terimdir (Aksu, 2005).

Fiziksel ve kimyasal yöntemlere göre biyosorpsiyonun bazı avantajları da aşağıda özetlenmiştir (Deniz, 2010).

- Biyosorbent olarak kullanılacak çamurun atıksu arıtma tesisinden kolaylıkla elde edilebilmesi
- Oldukça ucuz, kolay elde edilebilen ve tekrar kullanılabilen biyosorbentlerin
- Kullanılması Kullanılan biyosorbentlerin büyük yüzey alanları nedeniyle biyosorpsiyon kapasitelerinin yüksek olması
- Metal iyonlarının seçimli adsorpsiyonu
- Geniş aralıktaki çevresel koşulların (pH, iyonik kuvvet, sıcaklık) işletmeye uygunluğu

2.5.1. Organik Kirleticilerin Gideriminde Biyosorpsiyon Uygulamaları

Genel olarak biyosorpsiyon mekanizması boya, fenol, pestisit gibi organik kirleticilerin gideriminde kullanılır. Sentetik boya malzemeleri, organik kirleticilerin bir grubudur. Boyahanelerde, tekstil, kağıt ve matbaa endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadırlar.

Boyalar, özellikle güneş ışığını azalttığı için sucul yasadaki fotosentetik aktiveye etkilidir ve aromatikler, metaller, kloridlerin vb. bulunması yüzünden bazı sucul yasama toksik etki yapabilmektedirler. Boyalar genellikle, çok stabil olan ve biyolojik olarak parçalanmaları zor olan sentetik kökenli ve kompleks aromatik moleküllerdir (Mishra ve Tripathy, 1993 ve Fu ve Viraraghavan, 2001)

Boyalar klasik arıtma sistemlerinden etkilenmeden geçme eğilimi gösterirler. Bu nedenle, bunların giderimi oldukça önemlidir.

Bakteri, mantar ve algi içeren mikroorganizmaların geniş türleri; anaerobik, aerobik ve ardışık anaerobik-aerobik arıtma prosesleri ile boyaların gideriminde kullanılır (Banat ve dig., 1996).

Sınıflandırılması yapılan boyaların (asidik, bazik, disperse, metal-kompleks, reaktif) boya gideriminde mikroorganizmaların kabiliyeti, sistem tarafından arıtılacak atıksuyun türünün incelenmesinde önemlidir. Tekstil atıksuyunun bileşimi farklıdır ve organikler, nütrientler, tuzlar, sülfür bileşikleri, toksikleri ve boyayı içerir ve boya azaltma proseslerinde bu bileşenlerin herhangi birinin inhibisyon etkisi araştırılmıştır.

Organik kirleticilerin diğer bir grubu olan fenollerin düşük konsantrasyonları organizmalara tehlikeli olduklarından öncelikli kirleticiler olarak dikkate alınırlar ve fenollerin çoğu insan sağlığı için zararlı olduğundan tehlikeli kirleticiler olarak sınıflandırılırlar. 0,005 mg/L konsantrasyonunda fenolle kirletilmiş olan içme suyunun önemli tat ve diğer sorunları bulunur. Fenolle kirletilmiş suyu tüketen insanlarda; ölüme yol açan ve kılcal damarlara zarar veren şiddetli ağrılara neden olur. Fenol içeren sular, suyun klorla dezenfeksiyonu sırasında klorofenollerini oluşturur. Nitrofenoller, klorofenoller gibi fenol ve fenolik bileşenleri içeren en önemli kirletici kaynakları; kağıt, kağıt hamuru endüstrileri, tahta koruyucu kimyasallar, eczacılık, çözücüler, boyalar, pestisitler, petrol, demir-çelik ve kok kömürü endüstrilerinden atıksulara gelir (Ramalho ve dig., 2002).

Atık sulardan fenolün giderimi için günümüzde geçerli olan yöntemler; mikrobiyal parçalanma, askıda katılarla adsorpsiyon, kimyasal oksidasyon, derin enjeksiyon, yakma, ayırma ve ısıdır.

Bitki koruma ve hayvan sağlığı kadar tarım için, pestisitlerin üretimi ve uygulanmasının artmasıyla toprak, yeraltı ve yüzey sularının kirliliği ortaya çıkmıştır ki o içme suyu ve besinlerdeki ortamlardan ya da doğrudan maruz kalma yüzünden hem çevre hem de insan sağlığı ciddi riskler içermektedir.

Pestisitlerin bazılarının sürelî, toksik, mutojenik, kanserojenik ve tümorojenik oldukları belirtilmiştir. Pestisitlerin birçok sınıflandırılması yapılabilir. En önemlisi ongonoklorid ve ongonofosfor bileşiklerdir. Ongonoklorid pestisitleri arasında en önemli ve genel kirleticiler diklorodifeniltrikloro etan ve metabolizması (DDTs), poliklorinot bifenil (PCBs), heksakloroheksan izomerleri (HCHs), serbest klor bileşikleri (CHLs), dieldrin vb.dir. Pestisitler geniş bir oran kapsadıkları için pestisit giderimi için tek bir yöntem üretmek muhtemelen zordur. Fotokimyasal ya da kimyasal arıtmalar

sulardan sentetik organoklorid pestisitlerin giderimi için etkisizdir ve tehlikeli son ürünlere yol açar. Diğer yandan, ileri atıksu prosesleri ve askıda katılarla adsorpsiyon çok etkilidir ve suda çözünmeyen organik pestisitlerin giderimi için uygundur. Adsorpsiyon, sucul ortamdan giderim için, tüm bu biyolojik parçalanmayan organikler için uygundur. Bu proseslerde aktif çamur en yaygın olarak kullanılan adsorbenttir (Fu ve dig., 2001).

Alternatif olarak biyosorpsiyon sulu çözeltilerden kirliliklerin giderilmesidir. Bu da ölü mikrobiyal kütlelerle gerçekleştirilir. Bakteri, maya, fungi ve algin yüzey özellikleri çözeltilerden kirleticilerin adsorplanarak giderilmesidir. Biyosorpsiyon terimi metabolizmaya bağımsız prosestir (fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon, elektrostatik enjeksiyon, iyon değişimi, kompleksleştirme ve mikro çökeltme). Anaerobik ya da aerobik metabolizmalı oksidasyondan tercihen hücre duvarında tutunmaya bağlı bir prosestir. Biyosorpsiyon, yüksek seçicilikte ve verimde iyi giderim performansındadır (Gupta ve dig., 1990).

Adsorpsiyon süresince canlı biyomasın devamlılığını sürdürebilmek zordur. Çünkü mikroorganizmalara organik toksisitenin etkisi ve nütrientlerin sürekli sağlanması gerekir.

Biyosorpsiyonda ölü mikrobiyal hücrelerin kullanımı su arıtımı için daha avantajlıdır. Çünkü ölü organizmalar toksik atıklardan etkilenmezler, sürekli bir besin sağlama ihtiyacı yoktur, rejenere edilebilirler ve tekrar kullanılabilirler ya da depo edilebilirler. İşletimleri kolaydır ve rejenerasyonları basittir. Üstelik ölü hücreler canlı hücrelerden daha büyük ya da aynı ölçüde kirlletici birikimi gösterirler. Biyosorpsiyon genelde atıksularda ki ağır metallerin giderimi için kullanıldığı halde kirltilmiş doğal sular ve endüstriyel atıksularından organiklerin giderimi içinde dikkate alınmaktadır.

Biyosorpsiyon çalışmalarının büyük bir kısmı organiklerin özelliklerine göre kesikli sistemlerde yürütölmektedir. Bu prosesler oldukça basittir.

Rutin olarak filtrasyon santriföjlenerek laboratuarda uygulanır, ancak endüstriyel proseslerde bu uygun değildir. Bu yüzden sürekli karıştırmalı tank reaktörleri, akışkan yatak, hareketli yatak ve paket yatak kolonları gibi sürekli sistemler kullanılmalıdır. Sürekli işletimler için en uygun düzen paket kolonlardır.

Genel olarak biyosorpsiyon mekanizması boya, fenol, pestisit gibi organik kirleticilerin gideriminde kullanılır. Bu çalışmada ağırlıklı olarak boyalar üzerinde durulmuştur.

2.5.2. Boyaların Biyosorpsiyonu

Bakteri, fungi ve maya içeren mikroorganizmaların büyük bir çoğunluğu boyaların genel dağılımının biyosorpsiyonu için kullanılır. Tekstil boyalarının kimyaları çok farklıdır ve bu yüzden mikroorganizmalarla partiküler boyanın kimyasal yapısına, mikrobiyal biyokütlenin spesifik kimyasına ve boya çözeltisi ya da atıksuyun özelliklerine bağlıdır.

2.5.3. Boyaların Biyosorpsiyonuna Etki Eden Faktörler

- pH
- Sıcaklık
- Tuzluluk
- Ağırmetal İyonlarının Etkisi
- Çalkalama Hızının Etkisi
- Partikül Büyüklüğünün Etkisi

pH: pH, sadece biyosorpsiyon kapasitesi için değil boyanın rengi ve bazı boyaların çözünürlüğü içinde oldukça önemli bir parametredir (Hu, 1992).

Hu, asidik ortamda *Aeromonas* sp ile 11 reaktif boyanın biyosorpsiyonu için optimum pH'ı bulmuştur. pH 3'den 11'e doğru arttıkça boya giderimi azalmıştır. Buna göre asidik pH aralıklarında (+) yüklü bakteriyel hücre duvarları ile boya anyonlarının işbirliği içinde olduğu, bu nedenle düşük pH'ı önermiştir.

Sıcaklık: Çeşitli tekstil boya çıkış suları, yüksek sıcaklıklarda boşaltılırlar, ki bu sıcaklık gelecekteki biokütle tarafından biyosorpsiyonun gerçek uygulamasında biyosorpsiyon kapasitesini etkileyen önemli dizayn parametrelerindendir (Banat ve dig., 1996).

Zhou ve Banks R. arrhizus ile humik asit biyosorpsiyonunda sıcaklığın etkisini araştırmışlardır. Düşük sıcaklıkta yüksek biyosorpsiyonun meydana geldiğini gözlemlemişlerdir (16-36 °C arasında). Onlar R. arrhizus ve humik asit arasındaki biyosorpsiyonu ekzotermik proses olarak belirlemişlerdir ve

mekanizma fiziksel adsorpsiyondur, düşük sıcaklıkta dominanttır (Zhou ve Banks, 1993).

Tuzluluk: Boya prosesleri tuzların büyük bir kısmını tüketirler. Boyalı atıksulardaki boya konsantrasyonu (ya da çözeltideki iyonik kuvvetler), biyosorpsiyon kapasite veriminde önemli faktörlerden biridir (Zhou ve Banks, 1991).

Ağır Metal İyonlarının Etkisi: Tekstil atıksuları, tekstil endüstrisinde kullanılan metal içerikli boyalar nedeniyle biyosorpsiyon hızını ve kapasitesini etkileyen bir faktördür. Metal iyonları, biyomas üzerinde boyanın biyosorpsiyonunu tevsik ederler ya da bağlanma alanları için boya molekülleriyle yarışır (Zhou ve Banks, 1993).

Çalkalama Hızının Etkisi: Kesikli biyosorpsiyon prosesinde yeterli karıştırma hızını sağlamak dış kütle transferi sağlamak için önemlidir ki biyosorpsiyonda karıştırma hızının etkisi araştırılmalıdır (Chu ve dig., 2002).

Partikül Büyüklüğünün Etkisi: Biyosorpsiyon kinetikleri, biyosorbentin yüzey alanı ile ilişkilidir ki buda partikül büyüklüğü demektir yani partikül büyüklüğü biyosorpsiyon kapasitesini etkileyen önemli bir faktördür (Chu ve dig., 2002).

2.6. Çalışmada Kullanılan Adsorbent/Biyosorbentler

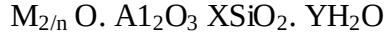
2.6.1. Zeolit

Zeolitler K, Na, Ca, Mg (potasyum, sodyum, kalsiyum, magnezyum) gibi alkali ve toprak alkali elementleri içeren sulu alüminosilikatlardır. Zeolit mineralleri birbirleriyle ilişkili katyonlar ve su molekülleri tarafından doldurulan ve birbirine bağlı boşlukların çevrelediği kafes sisteminde bir yapıya sahiptirler.

Zeolit; volkanik cam, kristalin ve kristalin olmayan killer, feldispat, feldispatoyid gibi birçok minerallerden oluşmaktadır (Çerikcioğlu, 1997). Zeolit grubu mineraller, doğal olarak meydana gelmiş olan 40’ dan fazla mineral türünü kapsamaktadır ve silikat içeren minerallerin en geniş grubu olma özelliğini taşımaktadır (Tsitsishvili vd, 1992). Zeolitlerin başlıca özellikleri, yüksek iyon değiştirme kapasitesi, yüzey soğurma, gözenekli kafes yapısına sahip olma, moleküler elek olma özellikleri, kristal yapısının bozunmadan su alıp vermeye

uygunluğu (dehidratasyon ve rehidratasyon), düşük yoğunluklu olmaları ve silis bileşimine sahiptirler (İleri, 1978; Çerikcioğlu, 1997).

Bir zeolit mineral tipinin kimyasal yapı bileşimi aşağıda verilmiştir:



Burada;

M; herhangi bir alkali (Na^+ , K^+) veya toprak alkali (Ca^{++} , Mg^{++} , Ba^{++} , Sr^{++}) katyonu

n; katyonun değeri

X; 2'den 10'a kadar değişebilen sayılar

Y; 2'den 7'ye kadar değişebilen sayılardır (Tsitsishvili vd, 1992).

Zeolitlerin başlıca fiziksel ve kimyasal özellikleri olan; iyon değişikliği yapabilme adsorpsiyon ve buna bağlı moleküler elek yapısı, silis içeriği, ayrıca tortul zeolitlerde açık renkli olma, hafiflik, küçük kristallerin gözenek yapısı zeolitlerin çok çeşitli endüstriyel alanlarda kullanılmalarına neden olmuştur.

Son yıllarda önemli bir endüstriyel hammadde durumuna gelen doğal zeolitlerin bu özelliklerin yanı sıra kullandıkları alanlar; kirlilik kontrolü, enerji, tarım hayvancılık, maden-metalürji ve diğer alanlar olmak üzere 5 ana bölümde toplanabilir (DPT Raporu, 1996).

Bu yüksek lisans tezinin asıl konusunu oluşturan zeolitlerin atıksu arıtımındaki uygulamaları ise endüstriyel atıksulardan ağır metal iyonlarının giderilmesi ve tekstil atıksularından renk giderilmesi işlemleridir.

2.6.1.1. Zeolitlerin Özellikleri ve Mineralojisi

“Zeolit” kelime olarak “Kaynayan Taş” anlamındadır. Isıtıldığında patlayarak küçük parçalara ayrılması nedeni ile bu isim verilmiştir (DPT Raporu, 1996). Zeolitler K, Na, Ca, Mg (potasyum, sodyum, kalsiyum, magnezyum) gibi alkali ve toprak alkali elementleri içeren sulu alüminosilikatlardır. Kuvars ve feldispatlar gibi tektosilikat ailesinin üyesidirler ve SiO_4^{-4} tetra ederlerinin üç boyutlu dizilimi ile oluşurlar.

Zeolit mineralleri birbirleriyle ilişkili katyonlar ve su molekülleri tarafından doldurulan ve birbirine bağlı boşlukların çevrelediği kafes sisteminde bir yapıya sahiptirler.

Zeolit; volkanik cam, kristalin ve kristalin olmayan killer, feldispat, feldispatoyid ve hatta zeolitin kendisi gibi birçok minerallerden oluşmaktadır (Çerikcioğlu, 1997).

Zeolit grubu mineraller, doğal olarak meydana gelmiş olan 40'dan fazla türü kapsamaktadır ve silikat içeren minerallerin en geniş grubu olma özelliğini taşımaktadır (Tsitsishvili vd, 1992). Zeolitlerin oluşum ortamları üzerine yapılan ilk çalışmalar bunların tuzlu alkali göller, alkali topraklar, derin deniz tortulları, düşük sıcaklıkta açık hidrolojik ve jeotermal sistemlere bağlı olduğunu göstermiştir. Tortul kayalardaki zeolitlerin çoğu volkanojenik tortulların çökmesinden sonra volkanik camın gözenek suyu ile tepkimesi sonucu oluşurlar. Bunun dışında ender de olsa kil mineralleri, feldispatlar, feldispatoidler ve Al-Si jelleri de uygun koşullarda zeolitlere dönüşebilirler (İleri, 1978).

1960'lerden önce, zeolit mineralleri asıl olarak bazalt, andezit ve diğer volkanik kayalarda, hidrotermal damar ve oyuklarda bulunmaktaydı. Bu şekilde yerleşmiş zeolitlerde çok iyi sekillenmiş kristaller oluşmaktadır. Ancak bu oyuk ve boşlukların çok küçük boyutta olmaları, burada bulunan zeolitlerin kaynak olarak kullanımını engellemektedir. Bilinen tüm zeolitler, hidrotermal oyuk ve boşluklarda bulunmuştur. Ancak sonraki yıllarda ilk olarak Japonya'da daha sonra U.S.A ve Avrupa ülkelerinde zeolitlerin geniş dağılımının asıl sedimanter kayalarda olduğu saptanmıştır. Bulunan bu zeolitler, tabaka halindedir ve ilk bulunanlardan önemli ölçüde farklılık göstermektedir (Tsitsishvili vd, 1992).

Araştırmalar sonucunda zeolitlerin başlıca özelliklerinin yüksek iyon değiştirme kapasitesi, yüzeye soğurma, gözenekli kafes yapısında olmaları, moleküler elek olma özellikleri, kristal yapısının bozunmadan su alıp vermeye uygunluğu (dehidratasyon ve rehidratasyon), düşük yoğunluklu olmaları ve silis bileşimine sahip olmaları olduğu belirlenmiştir (İleri, 1978; Çerikcioğlu, 1997).

2.6.1.2. Zeolitlerin Kristal Kimyası

Zeolitler, kristal yapıları bozunmadan su alıp verme ve iyon değişimi özelliğine sahip, boşlukları su molekülleri ve iyonlar tarafından doldurulan alüminyum silikat bir iskelet yapısına sahiptirler.

Zeolit çatısının esas yapı bloğu tetrahedrandır. Merkezi, dikey olarak dört oksijen atomu ile bir silisyum veya alüminyum atomu tarafından oluşturulmuştur.

Bu dörtyüzlülerin merkezinde Si^+ iyonları yer alır. Eğer her bir dörtyüzlünün merkezi katyon olarak yalnızca Si^{+4} ihtiva ederse yapı elektriksel olarak nötraldır ve silisyum oksijen oranı $\text{Si/O}=2/1$ şeklindedir. Çünkü oksijen iyonu -2 değerlikli olduğundan bir silisyum iyonu kendisini çevreleyen dört oksijen iyonunun ancak -4 değerliliğini karşılar. Böylece her oksijen iyonunun -1 değerliği kalır ve bu da başka bir silisyum iyonu ile birleşir (Kuleyin, 1999). Genelde zeolit yapılarında Si^{+4} bazen Al^{+3} iyonu ile yer değiştirmiş durumda olmaktadır. Bu durum yapıda yük bozukluğuna neden olur.

Yük dengesi yapının herhangi bir yerinde Na^+ , Ca^+ , K^+ vs. gibi iki veya tek değerlikli katyon bulundurularak korunur.

Kanallardaki katyonlar kolaylıkla yer değiştirebilirler ve bundan dolayı “yer değişebilir” ya da “extra çatı” katyonları olarak isimlendirilirler.

Na-Al Silikat Kristal Sistemi Kimyasal Bileşimi

Zeolitlerin dörtyüzlü kafes sistemleri kararlı bir yapı göstermektedir. Bu kararlılık zeolitlere sulu koşullar altındaki minerallerden farklı bir özellik kazandırmaktadır (Gottardi, 1978).

2.6.1.3. Zeolitlerin Fiziksel Özellikleri

Volkanik kayalarda, bunların damar ve oyuklarında, höylandit, stilbit, analsim, natrolit, sabazit ve diğer zeolitlerin tek kristalleri bulunmaktadır. Boyutları genelde birkaç santimetredir, bazen 15-20 cm'ye ulaşmaktadır. Zeolitlerin boşluk boyutları ve kanal bağlantıları gibi kristal yapı geometrileri, önemli fiziksel özelliklerini oluşturmaktadır. Zeolitler iki kristalin birleşmesi ile tanımlanırlar. Bazı zeolitler çapraz şekillenmiş ikizler şeklinde görülür. Bu ikiz yapı genellikle sabazit kristallerinde görülmektedir. Eriyonit gibi Natrolit grubu mineraller ise iğne ve diken biçiminde dağılmış kümelerden oluşur. Mordenitler ise, karmasık, lifli ve kaim kümelere sahiptirler.

Zeolitler, düşük kırılma indisleri ile tanımlanmaktadır. Örnekler, genellikle renksiz veya beyaz, bazen demirhidroksitler gibi safsızlıkların bulunmasına bağlı olarak sarı, kahverengi veya kırmızı olabilirler. İyon değiştirmiş bileşimlerin rengi (Ag, Ni, Ca, vs.), numunenin su ile bileşik meydana getirme derecesine bağlıdır. Birçok kobalt zeolit suyu verdiği durumda mavi,

tekrar suyu aldığında ise leylak rengi veya kırmızı renktedir (Tsitsishvili vd, 1992).

Zeolitlerin en önemli özelliklerinden biri de bal petegine benzeyen mikro gözenekli bir yapıya sahip olmalarıdır. Mikro pencerelerle birleşerek bir boşluk veya kanal sistemi oluşturan bu mikro gözenekler, normal oda sıcaklığında su ile dolu durumdadır. Zeolitik su olarak adlandırılan bu su, zeolitler ısıtıldığında yapıdan uzaklaşır. Genellikle, 350°C-400°C’de ısıtılarak buharlaştırılan suyun kristal yapıda bıraktığı boşluklar, bu boşluklara sığabilecek büyüklükteki gaz veya sıvı molekülleri ile doldurulabilir (Flanigen ve Mumpton, 1981). Zeolitler, diğer mikro gözenekli yüzey soğuruculardan (silika jel, aktif karbon ve alumina gibi) farklı olarak, homojen bir mikropencere veya kanal giriş çapına sahiptir. Bu nedenle, bir gaz veya sıvı karışımından sadece bu pencerelerden geçebilecek büyüklükteki moleküller adsorplanır, daha büyük olanlar zeolit yapısının dışında kalır. İşte bu özelliklerinden dolayı, zeolitlere, “moleküler elek” adı verilir (Flanigen ve Mumpton, 1981).

Bir gaz veya sıvı ile temas eden dehidrate zeolitın gözenekleri bu moleküllerce hızla doldurulur ve gözenekler tümüyle dolduğunda adsorpsiyon olayı durur. Bu olay, diğer adsorbentlerden farklı olarak, adsorbe edilen gazların çok düşük kısmi basınçlarında bile mümkündür (Çerikcioglu, 1997). Diğer bir önemli özelliği de, adsorplama kapasitelerinin diğer adsorbentlere göre sıcaklıkla daha az değişmesi ve yüksek sıcaklıklarda bile önemli adsorplama kapasitelerine sahip olmalarıdır (Ülkü ve Turgut, 1991). Zeolitlerin adsorbent olarak kullanılmaları genelde iki ana grupta toplanabilir. Bunların birincisi arıtma, ikincisi ise ayırma işlemleridir (Kuleyin, 1999). Zeolitlerde adsorpsiyon olayı bir yüzeye tutunmadan çok, mikro gözeneklerin doldurulması biçiminde düşünülmelidir (Çerikcioglu, 1997).

2.6.1.4. Zeolitlerin Adsorpsiyon Özellikleri

Atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutunmasına adsorpsiyon, tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon, katıya adsorplayıcı, katı yüzeyinde tutunan maddeye ise adsorplanan adı verilir. Zeolit kristalinin dış yüzeyine tutunan zeolit miktarı, kristal yapı içerisindeki gözenekleri dolduran molekül miktarının yaklaşık %1’i kadardır. Zeolitlerde adsorpsiyon ve iyon

değişiminde önemli yapısal özelliklerden birisi olan gözenek boyutu zeolit türlerine göre farklı değerlerde olmaktadır. Örneğin Analsim'de gözenek boyutu 2.6Å iken, Mordenit'te en çok 7.0Å civarındadır. Analsim'de bulunan bu küçük gözenekler sadece su gibi küçük moleküllerin çok yavaş olarak adsorplanmasında olanak sağlar. Gözenek boyutları yaklaşık 4Å civarında olan Eriyonit ve Sabazit ise n-parafinleri adsorplanırken, izoparafinler adsorplanamazlar (Ülkü ve Turgut, 1991).

2.6.1.5. Zeolitlerin Kullanım Alanları

Zeolitlerin endüstriyel alanlarda kullanılabildiği 1940'lı yıllarda ortaya konulmasına rağmen tali mineral olarak volkanik kayaların boşluk ve çatlaklarında bulunduğu bilinmesi kullanımlarını sınırlamıştır. Ancak 1950'li yıllardan sonra denizel ve göl sel türlerinde zeolit içerdiklerinin saptanmasıyla, doğal Zeolitlerin kullanım alanları hızla genişlemiştir.

Zeolitlerin başlıca fiziksel ve kimyasal özellikleri olan; iyon değişikliği yapabilme adsorpsiyon ve buna bağlı moleküler elek yapısı, silis içeriği, ayrıca tortul zeolitlerde açık renkli olma, hafiflik, küçük kristallerin gözenek yapısı zeolitlerin çok çeşitli endüstriyel alanlarda kullanılmalarına neden olmuştur.

2.6.1.6. Tekstil Atıksularından Doğal Zeolit Kullanılarak Renk Giderimi

Tekstil atıksuları genellikle gri renkli veya boyamada kullanılan esas boyanın rengindedir. BOI, toplam çözünmüş madde, alkalinite ve sıcaklık değerleri yüksektir.

Ayrıca elyaftan ekstrakte olan doğal kirleticiler ve elyaftan islenmesinde kullanılan kimyasal maddeleri de içermektedir. Bu yüksek renkli bileşikler atıksuyu estetik olarak kötüleştirerek, normal hayat için gerekli olan çözünmüş oksijen miktarını da azaltmaktadır. Boyaların bir kısmı bazı mikroorganizmalar için toksik etkiye sahip olup inhibisyona sebep olabilmektedir (Armağan ve diğ., 2003). Tekstil endüstrisi atıksularında son işlemler ve kumaş boyama proseslerinden kaynaklanan büyük miktarda boyarmadde bulunmaktadır. Boyamada ayırimsaya karşı çok dayanıklı boyaların kullanılması istendiğinden, oluşan boyahane atıksuları da biyolojik ayrışmaya karşı dirençlidir ve çok zor

ayırışabilmektedir. Bu boyarmaddelerden reaktif boyaların kullanımı giderek artmaktadır.

Reaktif boyarmaddeler çözünmüş formda olup kimyasal koagülasyon/flokülasyon ve biyolojik arıtma gibi konvansiyonel metotlarla giderilmeleri kolay değildir.

Düşük bakım bedeli, yüksek verimi ve işletme kolaylığı nedeniyle adsorpsiyon, atıksulardan renk giderim için uygulanan en etkili tekniklerden birisidir. Aktif karbon ve reçineler konsantre atıksulardan kirleticilerin giderilmesinde en iyi adsorban olarak kullanılmıştır (McKay, 1979). Tekstil endüstrisi atıksularından adsorpsiyon ile renk gideriminde aktif karbon yaygın olarak kullanılmasına rağmen, bu ilsem pahalı bir uygulamadır ve rejenerasyona ihtiyaç duymaktadır. (McKay, 1979). Bu nedenle birçok araştırmacı, montmorillonite ve sepiyolit /metil yeşili, doğal zeolit/ bazik boya, turba, jift, nano ölçekli modifiye silika, diyatoma silikası (Al-Qodah, 2006), zeolit ve sepiyolit gibi daha ekonomik adsorban ile çalışmalar yapmıştır. Özdemir ve Turan'nin (2007), *“Sabit Yataklı Modifiye Zeolit Kolon Reaktörde Tekstil Atıksuyundan Renk Giderimi ve Zeolit Yatağın Rejenerasyonu”* başlıklı çalışmalarında, sabit yataklı modifiye zeolit kolon reaktörde gerçek tekstil atıksularından adsorpsiyon işlemiyle renk giderimi araştırılmıştır. Reaktif boyarmaddelerin kullanıldığı bir tekstil endüstrisi boyahane çıkısından alınan atıksudan, doğal minerallerden zeolit kullanılarak adsorpsiyonla renk giderimi incelenmiştir. Adsorpsiyon kapasitesini arttırmak için doğal zeolit yüzeyi, tipik kuaterner amin yüzey aktif maddesi hegzadesil trimetil amonyum bromür (HTAB) ile modifiye edilmiştir. Adsorpsiyon çalışmaları modifiye zeolit kullanılan sabit yataklı kolon reaktörde yürütülmüştür. Renk giderim veriminde modifiye orijinal zeolit, rejenerasyon sonunda yeniden modifiye edilmiş zeolitten daha iyi performans göstermiştir. Zeolitin adsorpsiyon kapasitesi, atıksu besleme debisine bağlı olarak belirli bir çalışma süresi sonunda azalmaktadır.

Armağan ve diğ.'nin, *“Boyar Maddelerin Doğal Kil Mineraller Kullanılarak Adsorpsiyonu: Katı Konsantrasyonu ve Temas Süresinin Etkisi”* başlıklı çalışmada, tekstil endüstrisinde boyama işleminde kullanılan ve piyasa adı Everzol Black B, Everzol Yellow 3RS H/C, Everzol Red 3BS olan reaktif boyar maddelerin doğal kil minerallerinden zeolit kullanılarak adsorpsiyonu

incelenmiştir. Deneylerde; pH, karıştırma süresi, katı konsantrasyonu ve boya konsantrasyonları belli başlı parametreler olarak ele alınmıştır. Bu kapsamda zeolit ile boya maddelerinin adsorpsiyonu mekanizmasını ortaya koymak amacıyla, katı konsantrasyonu ve temas süresinin adsorpsiyona olan etkileri de incelenmiştir. Zeolitin Everzol Yellow 3RS H/C ve Everzol Black B'nin zeolit üzerinde % 35 oranında absorblandığı anlaşılmaktadır. Bu oran Everzol Red 3BS için ise % 25 olmaktadır. Zeolitin pH'nın 7.8 değerine kadar yatay devam eden adsorpsiyon yoğunluğu daha sonra artmaya başlamaktadır. Literatürde yukarda verilen örnekler dışında son yıllarda da zeolitle renk giderim çalışmaları devam etmektedir

2.6.1.7. Endüstriyel Atıksulardan Ağır Metal İyonlarının Giderimi

Endüstriyel atıksular içerdikleri ağır metal iyonları ile günümüzde en önemli çevre sorunlarından birini oluşturmaktadır. Ağır metal kirliliği içeren atıksular, genellikle BOI değeri düşük ve asidik sulardır. Atıksuların alıcı ortama ulaşması sucul yaşamı etkilemekte ve su kaynaklarının içme suyu amaçlı kullanılması durumunda ise pahalı arıtma tekniklerinin uygulanmasını gerekli kılmaktadır. Atıksularda ağır metal bulunması evsel nitelikli atıksuların arıtma verimini etkilemekte ve oluşacak çamurun özellikle tarımsal amaçlı kullanımını imkânsız hale getirmektedir. Bu nedenle ağır metal içeren endüstriyel atıksuların kanalizasyon sistemine deşarjı büyük önem arz etmektedir. Yüksek konsantrasyonda ağır metal içeren endüstriyel atıksuların arıtımında nötralizasyon ve kimyasal çökeltim, adsorpsiyon, sorpsiyon, iyon değiştirme, ters ozmoz, buharlaştırma ve membran yöntemleri uygulanabilmektedir (Marques vd, 1999; Patterson, 1977). Mikroorganizmaların biosorban olarak ağır metal gideriminde kullanımı yüksek performans ve düşük sorban maliyetleri nedeniyle cazip alternatif olarak görülmektedir. Beyaz çürükçül mantarlar üzerine Pb^{+2} , Cd^{+2} , Ni^{+2} , Cr^{+3} ve Cu^{+2} ağır metallerinin biyosorpsiyon çalışmasında, Pb^{+2} 'un en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu gözlenmiştir. Mikroalg, deniz yosunu, sucul bryophytes ve diğer bazı su bitkileri metal kirliliğinin değerlendirilmesinde sadece bio-indikatör olarak değil aynı zamanda metallerin ve organiklerin gideriminde başarıyla uygulanmıştır.

Metal son işlemleri, madencilik ve mineral isleme, kömür madenciliği ve petrol rafinerisi gibi çoğu endüstrilerin proses ve atıksuları, ağır metal içermektedir. Atık ve proses sularından değerli metalleri geri kazanma teknolojisi daha ekonomik üretim amacıyla son yıllarda yoğun olarak araştırılmakta ve geliştirilmektedir. İyon değiştirme, değiştiricinin metale karşı seçiciliğe sahip olması ve diğer iyon konsantrasyonlarının düşük olması durumunda ekonomik bir yöntem olarak değerlendirilmektedir. Metalin geri kazanımının ekonomikliği yüksek seçicilikte özel reçinelerin kullanımı ile sağlanmaktadır. Ağır metalin geri kazanımının ekonomik olmadığı ve kimyasal özellikleri nedeniyle kolaylıkla ayırlamadığı atıksularda doğal zeolit gibi seçici katyon değiştiricilerin kullanılması uygun olmaktadır. Ouki ve Kavannagh (1999), yaptığı çalışmada klinoptilolit ve sabazit ile ağır metal gideriminde % 99'a ulaşan arıtma verimleri elde etmiştir ve bu çalışmada zeolit türlerinin ağır metaller için seçicilik sıralamasını Klinoptilolit için $Pb > Cu > Cd > Zn > Cr > Co > Ni$ olarak vermiştir.

Son elli yılda zeolit çalışmaları oldukça yoğun olarak devam etmesine rağmen doğal zeolit kullanımı son yıllarda önem kazanmıştır. Doğal zeolitler, sulardan iyon değiştirme ile katyonları uzaklaştırmaktadır. Klinoptilolit zeoliti Pb^{+2} , Zn^{+2} , Cd^{+2} , Ni^{+2} , Fe^{+2} ve Mn^{+2} gibi ağır metal iyonlarına karşı oldukça yüksek kapasitede seçiciliğe sahiptir. Klinoptilolit zeoliti ülkemizde özellikle Ege Bölgesinde Bigadiç ve Gördes yörelerinden çıkarılmaktadır. İyon değiştirici olarak kullanılabilen zeolit, sentetik iyon değiştiricilerle kıyaslandığında ekonomik bir doğal maddedir.

Türkman ve dig.'nin (2001), "*Doğal Zeolitlerle Atıksulardan Kursun Giderimi*" başlıklı çalışmalarında, Manisa kentinden getirilen iyon değiştirici klinoptilolit zeolitinin, endüstriyel atıksulardan kursun uzaklaştırma kapasitesi belirlenmeye çalışılmıştır. Deneysel çalışmada 1.0-2.0 mm boyutundaki zeolit, aktive edilerek ve aktive edilmeden kullanılmış ve kursun giderme verimleri saptanmıştır. Zeolit örnekleri 1 M NaCl çözeltisi ile 2 mL/dk akış hızında aktive edilmiştir. İyon değiştirme çalışması; kesikli deney düzeneğinde, farklı karıştırma zamanları, karıştırma hızları ve Pb^{+2} konsantrasyonları için sentetik su ve kursun çinko madeni isleme tesisi ham atıksu numunelerinde sürekli akılsı kolonda yapılmıştır. Deneysel çalışma sonucunda aktive edilmiş zeolitle daha yüksek arıtma verimi elde edilmiştir. Ülkemizde bulunan zeolitlerin endüstriyel atıksu

arıtımında özellikle metal gideriminde bir potansiyel olabileceği anlaşılmaktadır. Zeolitin aktivasyonu ile giderme verimi artışı % 15'e ulaşmaktadır. NaCl ile aktivasyon kolay uygulanabilir ve ekonomik bir işlemdir. Aktive edilmiş zeolit çalışmasında 30 dakika temas süresinde en yüksek giderme verimi sağlanmıştır. Bu çalışmada sonuçlarına göre daha uzun temas süreleri gerekli görülmemektedir. Optimum verimin belirlenmesi çalışmasında yüksek karıştırma hızlarında daha yüksek arıtma verimleri elde edilmiştir. Klinoptilolit zeoliti ülkemizde özellikle Ege Bölgesinde (Gördes, Bigadiç) bulunmaktadır. Diğer iyon değiştiricilerle kıyaslandığında oldukça ekonomik bir malzeme olduğu görülmektedir. Atıksulardan kromun uzaklaştırılmasında çöktürme, iyon değişimi, solvent ekstraksiyonu ve adsorpsiyon yöntemlerinden yararlanılmaktadır. Atıksulardan kromun çöktürme yoluyla uzaklaştırılması konusunda çeşitli çalışmalar olmakla birlikte adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırma konusunda çok fazla bir çalışma bulunmamaktadır. Adsorpsiyon yöntemi giderek önem kazanmakta ve gaz ayırma, nem giderme, koku giderme, renk giderme vb. işlemler yanında endüstriyel atıksulardan bazı ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında da kullanılmaktadır. Toprak ve diğ.'nin (2000), "*Aktifleştirilmiş Klinoptilolit ile Deri Sanayii Atık Sularından, Kromun Giderilmesi*" konulu çalışmalarında, Balıkesir-Bigadiç klinoptilolitlerinin asit aktivasyonunu takiben deri sanayi atık sularındaki kromun uzaklaştırılmasında kullanılabilirliği araştırılmıştır. Deneylerde Uğur-Gül Dericilik Napa-Süet-Deri Fabrikası'ndan kromluma işleminden sonra oluşan atıksu kullanılmıştır. Sülfürik ve nitrik asitlerle optimum koşullarda aktive edilmiş klinoptilolit örnekleriyle atıksulardan krom iyonlarının giderimi amacıyla adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Atıksuyun krom derişimi azaldıkça birim klinoptilolit krom iyonlarının adsorplama kapasitesinde azalma meydana gelmektedir. Metilen mavisi adsorpsiyonu dikkate alınarak H₂SO₄, HNO₃ ve HCl kullanılarak aktive edilmiş klinoptilolit örnekleri ile (Toprak ve Girgin, 1999) yapılan krom adsorpsiyonu deneylerinde en uygun pH 1,35 olarak belirlenmiş ve aktive edilmiş klinoptilolit söz konusu ortamda en fazla miktarda bulunan Cr₂O₂⁻⁷ iyonlarını adsorplama eğiliminde olduğu anlaşılmıştır. Kurama ve diğ.'nin (1995), "*Doğal Klinoptilolit İyon Değişim Özellikleri Pb⁺², Cu⁺², Cd⁺², Hg⁺² / Na⁺ Dengesi*" başlıklı çalışmalarında, daha önce yapılan jeolojik araştırmalarla; zengin klinoptilolit rezervine sahip olduğu saptanan Bigadiç bölgesi zeolitlerinin

ağır metal iyonları; Pb^{+2} , Cu^{+2} , Cd^{+2} , Hg^{+2} ile iyon değişim potansiyelleri incelenmiştir. Pb^{+2} , Cu^{+2} , Cd^{+2} , Hg^{+} iyonları ile çalışılan bu araştırmada, klinoptilolitin Pb^{+2} iyonları için yüksek seçicilik gösterdiği belirlenmiştir. Değişim izotermi dikkate alındığında değişim seçiciliği;



Literatürde yukarıda verilen örnekler dışında son yıllarda da zeolitle ağır metal giderim çalışmaları devam etmektedir

2.6.2. Anaerobik Çamur ve Biosorbent Olarak Kullanımı

Son yıllarda ucuz ve etkili biyosorbentler (tarımsal ve endüstriyel atıklar, arıtma çamurları, bakteri, alg, maya, mantar vb mikroorganizma grupları), doğal inorganik adsorbentler gibi çeşitli araştırmacılar tarafından yaygın olarak çalışılmıştır. Bu tez çalışmasında kullanılan anaerobik çamur ile ilgili literatürde (renk ve ağır metal giderimi) çalışmalar mevcuttur (Forgacs ve diğ., 2004; Hawari ve diğ, 2006; Wang ve diğ., 2006; Sarioğlu ve diğ., 2010; Otero ve diğ, 2003; Hullebush ve diğ, 2005; Caner ve diğ, 2009).

Anaerobik biyometaryeller genellikle yukarı akışlı anaerobik çamur yatağı (UASB) proseslerinden ve anaerobik çürütücülerden alınan örneklerle değişik kirleticilerin gideriminde kullanılmaktadır. Biyosorpsiyon dışında canlı mikroorganizma grupları içeren anaerobik çamurla çalışmalar da literatürde mevcuttur (Sarioğlu ve Bişgin, 2007; Sarioğlu ve diğ. 2007; Sarioğlu ve diğ, 2010). Biyometaryal olarak kullanmadan önce birçok biyomastan farklı olarak anaerobik çamur için immobilizasyon gerekli değildir. Yüksek asidik ve bazik durumlarda anaerobik çamurun yapısal bozulumu zordur. Bu avantajlarından dolayı diğer biyosorbentlere göre daha tercihli kullanılır.

Anaerobik granüller oldukça iyi aglomerasyon özelliğine sahip olup iyi çökelme özelliğinde olan kompakt ve porlu yapıdaki mikroorganizmalarına sahiptir. Genellikle granül çamurun yapısında bakteri ve protozoa bulunmaktadır. Temel olarak archae bakteri (methan bakterileri) ve yağlar içerir. Doğal anaerobik çamur dışında değişik kimyasallarla şartlandırılmış anaerobik çamurun kirletici gideriminde kullanıldığı çalışmalar da mevcuttur (Hawari ve diğ, 2006). Örneğin Ca iyonları ile şartlandırılmış ve anaerobik çamur Cu(II) biyosorpsiyon kapasitesini arttırmıştır ($q_{Cu(II)}$: 55 mg/g bulunmuştur). Ağır metal

biyosorpsiyonu dışında (Hullebush ve diğ 2005; Tokcaer ve Yetiş, 2006; Hawari ve diğ, 2006) boyar maddelerin gideriminde (Wang ve diğ, 2006; Caner ve diğ, 2009) çalışılmıştır. Literatürde özellikle katyonik boyaların (MB, Rhodamine B) biyosorpsiyon kapasitesi yüksekken anyonik boyaların (Eosin Y, Burazol Blue ED) biyosorpsiyon kapasiteleri düşük bulunmuştur. Bu durum literatürde anaerobik çamurun yüzey özelliklerine dayandırılmaktadır.

2.6.3. Aktif Çamur ve Biosorbent Olarak Kullanımı

Aktif çamur, atıksularda çözünmüş ve asıltı katı olarak bulunan organik maddeleri havalandırılmalı ortamda yükseltgeyerek kendi enerji ve sentez gereksinimlerini karşılayan ve böylece kirliliği uzaklaştıran topaklaşma eğilimindeki mikroorganizma gruplarıdır. Aktif çamur, birçok aerobik mikroorganizmanın birlikte yaşadığı bir karışımdır. Arıtılan atıksuyun niteliği, kullanılan biyolojik arıtma sistemi ve çalışma koşullarına göre çok geniş bir dağılım gösteren bu mikroorganizma karışımı genelde dört ana sınıfta toplanır. Bunlar, topaklaşmayı sağlayan mikroorganizmalar, saprofitler, diğer canlılarla beslenen organizmalar ve zararlı organizmalardır (Akın, 2006).

Genel olarak aktif çamur karışımında bulunan bakteriler; *Pseudomonas*, *Zoogloea*, *Achromobacter*, *Flavobacterium*, *Nocardia*, *Bdellovibrio*, *Mycobacterium*, *Nitrosomonas*, ve *Nitrobacter*'dir. Bunlara ek olarak *Sphaerotilus*, *Beggiatoa*, *Thiotrix* ve *Leucothrix* gibi filamentli bakteriler de bulunmaktadır. Bakterilerle birlikte protozoa ve rotiferler flokları oluşturmaktadırlar.

Biyolojik arıtma tesislerinden bol ve ucuz bir şekilde temin edilebilmesi ve içerdiği mikroorganizma türleri sayesinde yüksek biyosorpsiyon kapasitesine sahip olması nedeniyle aktif çamur, biyosorbent olarak geniş ölçüde kullanım alanı bulmaktadır.

Aktif çamuru oluşturan organizma çeşitleri, atık suyun fiziksel ve kimyasal özelliklerine ve çevre şartlarına göre değiştiğinden dolayı, aktif çamurun sabit bir yapı formülü, şekli ve karakteristiği yoktur. Bu durum aktif çamur ile yapılan çalışmaların en büyük handikabıdır. Yapılan araştırmalara göre kuru aktif çamurun yüzey alanının 40–140 m²/g aralığında olduğu belirlenmiştir (Başbüyük ve Forster, 2003).

2.6.4. Aktif Çamurun Modifikasyonu

Adsorpsiyon deneylerinden elde edilen neticelerden katyonik olan M.RED BR-46 boyasının hem doğal zeolit, hem de aktif çamur ve anaerobik çamurla bir adsorpsiyon/biyosorpsiyon kapasitesine sahip olduğu tespit edilmiştir. Ancak reaktif bir boya olan E.RED'in ise her biri için adsorpsiyon/biyosorpsiyon kapasiteleri çok düşük çıkmıştır. Bu yüzden aktif çamur yüzeyi modifiye edilerek biyosorbent olarak kullanılmıştır.

Bu nedenle aktif çamur yüzeyinin katyonik yüzey aktif bir madde olan HTAB (hekza desil trimetil amonyum bromür) ile modifiye edilmesiyle adsorplama/biyosorplama kapasitesinin artacağı anlaşılmıştır. Bir amin bileşiği olan HTAB %99 saflık derecesine sahip moleküler ağırlığı 346,46 gramdır. HTAB sigma adlı firmadan temin edilmiştir.

3. DENEY SİSTEMİNİN MATEMATİKSEL TANIMLANMASI

3.1. Kesikli Sistemlerde Biyosorpsiyon Deneyleri

3.1.1. Biyosorpsiyon Verimi

Biyosorpsiyon verimi, dengede biyosorbentin biyosorpladığı kirletici derişiminin (metal iyonu ya da boyar madde derişimi), başlangıç kirletici derişimine oranı olarak Eşitlik 3.1 ile tanımlanmıştır (Güler, 2010):

$$\% Ads = [(Cad, den) / Co] \times 100 \quad [3-1]$$

3.1.2. Toplam Biyosorpsiyon Verimi

Toplam biyosorpsiyon verimi ise, ikili metal iyonu ya da boyar madde karışımlarında, dengede, biyosorbentin biyosorpladığı her bir metal iyonu ya da boyar madde derişimleri toplamının, metal iyonu ya da boyar maddenin başlangıç derişimlerinin toplamına oranı olarak Eşitlik 3.2 ile tanımlanmıştır (Güler, 2010):

$$\% Ads_{top} = \frac{Cad, den_1 + Cad, den_{11}}{Co_1 + Co_{11}} \times 100 \quad [3-2]$$

3.1.3. Adsorpsiyon Dengesi ve Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon bir denge prosesidir ve adsorplananın çözeltide kalan derişimi ile katı yüzeye tutunan derişimi arasında dinamik bir dengeye oluşana kadar devam eder. Dengenin bu durumunda adsorplananın katı ve sıvı fazları arasında belirli bir dağılım vardır. Adsorpsiyon dengesini belirtmek için sabit sıcaklıkta dengedeki çözeltide kalan adsorplanan derişimine karşı, adsorbentin birim ağırlığında adsorplanan miktarı grafiğe geçirilir ve adsorpsiyon izotermi adı verilen eğriler elde edilir. Genel olarak, adsorbentin birim ağırlığına adsorplanan madde miktarı artan derişimle artar. Fakat bu artış doğrusal değildir (Güler, 2010).

Adsorpsiyonun denge durumunu açıklığa kavuşturmak için çok sayıda adsorpsiyon izoterm modelleri geliştirilmiştir. Langmuir, Freundlich modelleri en yaygın olarak kullanılan modellerdir (Weber, 1972).

3.1.3.1. Tek Bileşenli Sistemlerde Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon/biyosorpsiyon ve ön prosesini tanımlamak için birçok matematiksel model kullanılmıştır. Freundlich, Langmuir ve BET modelleri en yaygın kullanılan izoterm modelleridir. BET izotermi çok tabakalı adsorpsiyonu temsil ederken Langmuir izotermi tek tabakalı adsorpsiyonu temsil eder (Wang ve diğ., 2004). Bu tez kapsamında deney sonuçları Langmuir ve Freundlich izotermine uyarlandığından bunlarla ilgili teorik bilgi aşağıda verilmiştir.

1) Langmuir İzotermi

Langmuir izotermi, adsorbent yüzeyinde adsorplayıcı noktaların olduğunu farz eder. Langmuir izotermi tek tabakalı adsorpsiyonu kabul eden ve belli kirletici derişiminde yüzeyin doygunluğa eriştiğini varsayan teorik bir modeldir (Yener ve Aksu, 1999). Bunun yanında, tüm adsorpsiyon alanları adsorplanan moleküllere karşı eşit miktarda çekim uygular ve adsorbe olan bir molekül bitişik alandaki bir başka molekül ile herhangi bir etkileşim içinde olmaz. Bu izoterm adsorpsiyonun tersinir olduğunu kabul eder (Wang ve diğ., 2004).

Langmuir izoterminde adsorpsiyon, adsorplanan maddenin başlangıç konsantrasyonu ile birlikte doğrusal olarak artar. Denge halinde maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşılmış ve yüzey tek tabakayla kaplanmış olur. Bu durumdan itibaren adsorbe edilen adsorbat miktarı sabitlenir. Langmuir izoterminde adsorpsiyon enerjisi tüm yüzey boyunca üniformdur. Adsorpsiyon hızı, adsorplanacak madde konsantrasyonu ve yüzey üzerinde bulunan boş adsorpsiyon alanları ile doğru orantılıdır. Desorpsiyon hızı ise yüzeydeki adsorplanmış molekül sayısı ile doğru orantılıdır.

Langmuir izotermi aşağıdaki koşullar kabul edilerek türetilmiştir (Reynolds ve Richards, 1996).

1. Adsorpsiyon için kullanılabilir sınırlı bir alan vardır.
2. Yüzey üzerine adsorplanan kirletici madde sadece bir molekül tabakası kalınlığındadır. Adsorpsiyon tersinirdir bir denge koşulu sağlanır (Wang ve diğ., 2004).

Langmuir modeli Eşitlik 3.3 ile ifade edilmiştir (Güler, 2010):

$$q_{den} = \frac{Q^o C_{den}}{1 + b C_{den}} \quad [3.3]$$

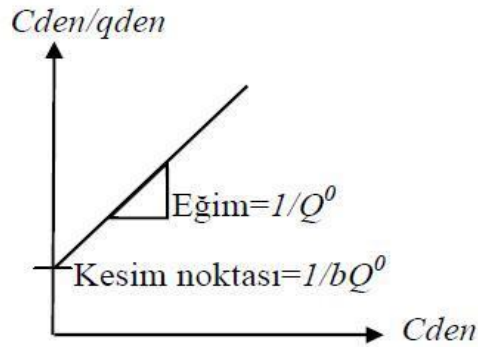
Eşitlik 3.3’de verilen q_{den} , Eşitlik 3.4 ile tanımlanır:

$$q_{den} = \frac{C_o - C_{den}}{X} \quad [3-4]$$

Eşitlik 3.3’ün doğrusallaştırılmasıyla Eşitlik 3.5 elde edilmiştir:

$$\frac{C_{den}}{q_{den}} = \frac{C_{den}}{Q^o} + \frac{1}{b Q^o} \quad [3-5]$$

C_{den}/q_{den} ’e karşı C_{den} grafiğinin eğimi $1/Q^o$ ’ı, y eksenini kesim noktası $1/bQ^o$ ’ı verir. Q^o ve b ’nin büyüklüğü yüksek adsorpsiyon kapasitesine işaret etmektedir (Şekil 3.1). Düşük konsantrasyonlarda BET modeli Langmuir modeline dönüşür (Wang ve dig., 2004).



Şekil 3.1 Langmuir İzotermi (Benefield vd., 1982)

Özellikle tek tabakalı adsorpsiyonun meydana geldiği heterojen adsorpsiyon sistemlerinde bu izoterm denge durumunu net olarak açıklayamaz. Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için boyutsuz R_L (dağılma) sabiti hesaplanır (Eşitlik.3.6) ve bu sahilin 0 ile 1 arasında değerler alması elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder (Aksu ve Yener, 2001; Başibüyük ve Forster. 2003) (Çizelge 3.1).

$$R_L = \frac{1}{1+bC_o} \quad [3.6]$$

Çizelge 3.1 R_L Değerleri ve İzoterm Tipleri

R_L Değerleri	İzoterm Tipi
$R_L > 1$	Elverişli Olmayan
$R_L = 1$	Lineer
$0 < R_L < 1$	Elverişli
$R_L = 0$	Tersinmez

2) Freundlich İzotermi

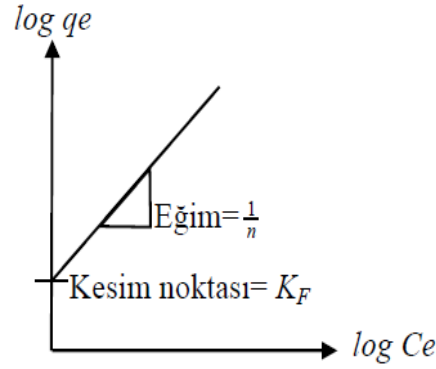
Freundlich, adsorpsiyon prosesini ifade eden bir ampirik denklem geliştirmiştir. Freundlich'e göre bir adsorbentin yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon alanları heterojendir yani farklı türdeki adsorpsiyon alanlarından teşkil edilmiştir (Eşitlik 3.7) (Güler, 2010).

$$qe = k_F Ce^{\frac{1}{n}} \quad [3.7]$$

Freundlich izoterm denkleminde eşitliğin her iki tarafının da logaritması alınarak doğrusal hale gelirdir (Eşitlik 3.8).

$$\log qe = \log k_F + \frac{1}{n} \log Ce \quad [3.8]$$

$\log qe$ 'nin $\log Ce$ 'ye karşı değişiminin grafiklendirilmesiyle oluşan doğrunun y eksenini kesim noktası $\log K_F/S$ yi ve eğimi de $1/n$ 'i vermektedir. $n > 1$ değeri adsorpsiyon işleminin elverişli olduğunu göstermektedir (Şekil 3.2) (Chiou ve Li, 2002).



Şekil 3.2 Ferundlich İzotermi (Benefield vd, 1982)

Özel durumlarda *Temkin*, *Dubinin-Radushkevich* ve *Toth* gibi bazı izotermelerde kullanılmaktadır (Kayacan, 2007).

3) D-R izotermi

Langmuir ve Freundlich izotermlerinden elde edilen sabitler, biyosorpsiyonun fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında herhangi bir bilgi vermez. Fakat Dubinin ve Radushkevich (1947), tarafından geliştirilen D-R izotermi ile hesaplanan ortalama adsorpsiyon enerjisi (E), sorpsiyonun fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında bilgi vermektedir (Ceyhan ve Baybaş, 2001).

Bu izoterm Langmuir ve Freundlich eşitliklerinden daha geneldir. Çünkü bu izoterm; sabit bir bağlama potansiyeli veya enerjinin homojen dağıldığını esas almaz. Bu izotermde tutulma bölgelerinin enerjilerinin Gauss dağılımı gibi olduğu kabul edilir. İyonik türler ilk önce enerji olarak en uygun bölgelere bağlanırlar. Çok tabakalı biyosorpsiyon da bu bağlanan iyonlar üzerinde gerçekleşir. D-R izotermi, aynı tip gözenekli yapılarla gerçekleşen sorpsiyon işlemlerini açıklamaktadır. Bu yönüyle, Langmuir izotermi ile benzeşim göstermektedir. D-R izotermi aşağıda Eşitlik 3.9 ile ifade edilmektedir (Sarı vd., 2008; Malik vd., 2005; Dubinin vd., 1947).

$$q_d = q_{D-R} e^{-(\beta E^2)} \quad [3.9]$$

Sorplanan miktar (q_d ; mol/g), maksimum sorpsiyon kapasitesi (q_{D-R} ; mol/g), ortalama adsorpsiyon enerjisi (E) ile ilgili aktivite katsayısı (β ; mol²/J²)

ve Polanyi potansiyelinin (ϵ) fonksiyonudur. Polanyi potansiyeli (ϵ) ise, Eşitlik 3.10 kullanılarak hesaplanmaktadır (Sarı vd., 2008).

$$\epsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_d}\right) \quad [3.10]$$

Modelin deneysel verilerle çizilen $q_d-\epsilon^2$ grafiğinden maksimum tutma kapasitesi q_{D-R} ve β hesaplanabilir. Adsorpsiyon enerjisi (E ; kJ/mol) ise Eşitlik 3.11 ile hesaplanmaktadır (Sarı vd., 2008).

$$E = \frac{1}{\sqrt{-2\beta}} \quad [3.11]$$

Adsorpsiyon enerjisi E değerinin 8-16 kJ/mol değerleri arasında yer alması, sorpsiyonun ağırlıklı olarak kimyasal bir süreç olan iyon değişimi mekanizması üzerinden gerçekleştiği anlamına gelmektedir. E değerinin 8 kJ/mol'den daha düşük olması durumunda, tutulmanın mekanizması fiziksel etkileşmeler ile açıklanabilir. E değerinin 16 kJ/mol'den daha büyük olması durumunda ise tutulmanın mekanizması kimyasal etkileşmeler ile açıklanmaktadır (Tabakçı, 2006; Sawalha vd., 2006; Çabuk vd., 2007).

3.1.3.2. İki Bileşenli Sistemlerde Adsorpsiyon İzotermeleri

1) İki Bileşenli Langmuir İzotermi

İki bileşenli sistemlerde adsorpsiyon izotermelerinin matematiksel olarak tanımlanmasında ise, çok bileşenli sistemler için türetilmiş Langmuir ve Freundlich eşitliklerinin iki bileşenli sistemler için basitleştirilmiş şekilleri kullanılmaktadır. Bunlardan Langmuir izoterm eşitliği Eşitlik 3.12 ile verilmektedir (Alp, 2007).

$$C_{den1} = \frac{Q^o b_1 \frac{C_{den1}}{\alpha}}{1 + b_1 \frac{C_{den}}{\alpha} + b_{11} \frac{C_{den11}}{\beta}} \quad [3.12]$$

2) İki Bileşenli Freundlich İzotermi

Eşitlik 3.13’de ise iki bileşenli sistemler için türetilmiş Freundlich izoterm eşitliği sunulmuştur.

$$q_{den1} = \frac{k_{F1}(C_{den1})^{\left(\frac{1}{n} + \chi\right)}}{(C_{den1})^{\chi} + y(C_{den11})^{\chi}} \quad [3.13]$$

Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modelleri matematiksel olarak seyreltik çözeltilerden adsorpsiyonu karakterize ettiklerinden dolayı ortalama derişim aralıklarında adsorpsiyon verileri her iki izoterme de uygunluk göstermektedir (Bellot ve Condoret, 1993).

3.1.4. Adsorpsiyon Kinetiğı

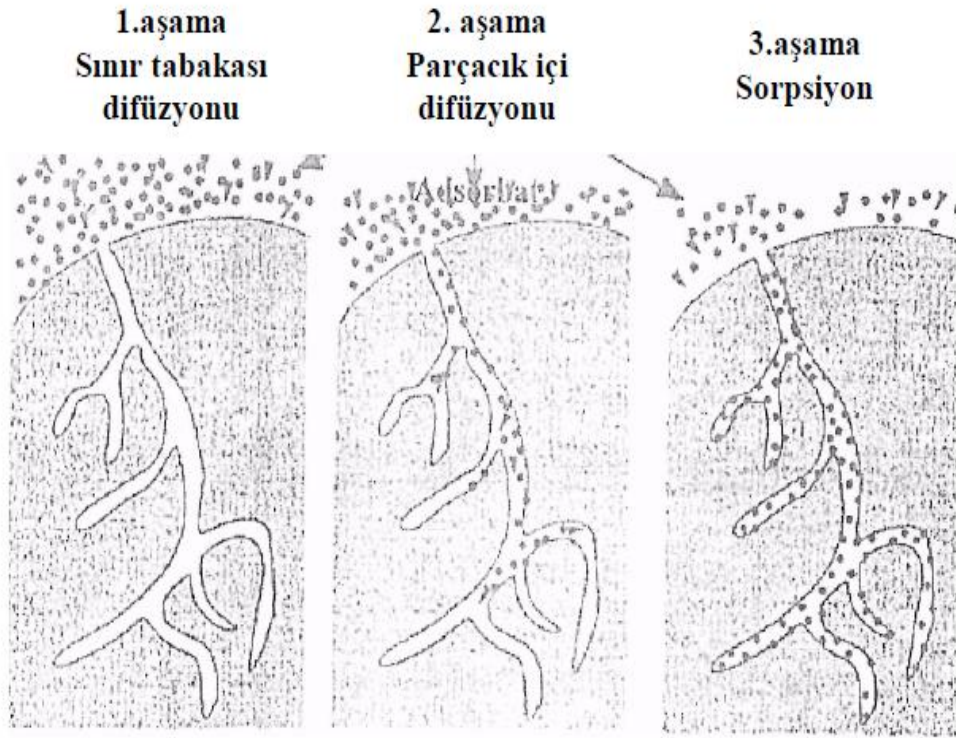
Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile adsorbent ile adsorbentin temas süresi tespit edilir. Adsorpsiyon basamaklarının daha iyi anlaşılabilmesi için adsorpsiyon kinetiğinin araştırılması önemlidir (Ho ve McKay, 1999). Bir çözeltide bulunan adsorbatın adsorbent tarafından adsorplanması 4 temel aşamada gerçekleşmektedir (Şekil 3.3) (Sawyer ve McCarty. 1978; Chu ve Chen, 2002; Keskinan vd., 2003):

1. Film tabakası difüzyonu (Bulk solution transport): Adsorbat, adsorbenti kapsayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur. Adsorpsiyon işlemi sırasında belirli bir hızla karıştırma işlemi yapıldığından bu aşama göz önünde bulundurulmaz.

2. Sınır tabakası difüzyonu (Film mass transfer/boundary layer diffusion): Film tabakasına gelen adsorbat buradaki durgun kısımdan ilerleyerek adsorbentin por yapısına doğru ilerler.

3. Parçacık içi difüzyon (intraparticle diffusion): Bu asama da adsorbat adsorbentin gözenek boşluklarında hareket ederek tutunacağı yüzeye doğru ilerler.

4. Sorpsiyon: Bu aşamada adsorbant adsorbentin gözenek yüzeyine tutunur.



Şekil 3.3 Adsorpsiyon Mekanizması (Aeresol & Particulate Research Lab.)

Eğer adsorbentin bulunduğu faz hareketsiz ise, birinci basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilmektedir. Bu nedenle, eğer akışkan hareket ettirilirse, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artacaktır. Son basamak ölçülemeyecek kadar hızlı olduğundan ve ilk basamak da iyi bir karıştırma olduğu düşünülerek adsorpsiyon hızına aksi bir etki yapmayacakları için 2. ve 3. basamak hız belirleyicidir (Başbüyük ve Forster, 2003; Chu ve Chen, 2002; Keskin vd., 2003). Sınır tabakası difüzyonu adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında, parçacık içi difüzyon ise adsorpsiyon işleminin geri kalan daha uzun bir süresinde meydana geldiği için, adsorpsiyon hızını tam olarak etkileyen basamağın parçacık içi difüzyon olduğu söylenebilir (Başbüyük ve Forster, 2003).

Sulu çözeltilerden adsorpsiyon/biyosorpsiyon mekanizmasının belirlenmesi, kütle transferi ve adsorpsiyon hızı gibi potansiyel hız kontrol

basamaklarının belirlenmesi için deneysel verilere uygulanan kinetik ifadeler geliştirilmiştir.

Adsorpsiyon/biyosorpsiyon üzerindeki kütle aktarım mekanizmasının nasıl gerçekleştiğini araştırmak için Sınır Tabaka Difüzyon (dış kütle aktarımı) modeli ve Parçacık İçi Difüzyonu (Weber Morris modeli) ile adsorpsiyon/biyosorpsiyon basamaklarından hangisinin hız sınırlayıcı basamak olduğunu belirlemek için de Yalancı (Pseudo) birinci mertebe ve Yalancı (Pseudo) ikinci mertebe kinetik modeller aşağıda sunulmuştur (Sağ ve Kutsal.; 2000; Özdemir 2006). Adsorpsiyon dengeye ulaşmaya kadar geçen süre, denge süresi olarak tanımlanıp; bu süre deneysel çalımlar ile belirlenir. Birinci ve ikinci derece reaksiyon hız modelleri denge süresine kadar geçen adsorpsiyon/biyosorpsiyon hızını açıklamada kullanılabilir (Sağ ve Kutsal.; 2000; Şencan, 2006).

3.1.4.1. Sınır Tabaka Difüzyon Modeli (Boundary Layer Diffusion, Dış Kütle Aktarımı)

Ağır metal iyonlarının yüzeydeki derişimi C_s 'in, biyosorpsiyon prosesinin başlangıcında, $t = 0$ 'da tanecik içi difüzyonun ihmal edilebilir olduğu kabulüne dayanan model, Sınır Tabaka Difüzyon Modeli olarak adlandırılır. Metal iyonları ya da boya derişiminin zamana bağlı değişimi, sıvı-katı kütle aktarım katsayısı β_L 'ye eşitlik 3.14 ile bağlıdır (Deniz, 2010):

$$\frac{d_c}{d_t} = -B_L \cdot S(C - C_s) \quad [3.14]$$

Burada C , herhangi bir t anında çözünen derişimdir ve $t = 0$ anında $C = C_0$ 'dır. C_s tanecik yüzeyindeki sıvı faz çözünen derişimi ve S kütle aktarımı spesifik yüzey alanı olarak adlandırılmaktadır. Eşitlik 3.15, Eşitlik 3.14'ün sadeleştirilmiş halidir:

$$[d(C - C_0) / d_t]_{t \rightarrow 0} = -B_L \cdot S \quad [3.15]$$

Eşitlik 3.15'ye göre zamanın C/C_0 değişiminin $t = 0$ 'da eğriye çizilen teğetin eğimi $C=C_0$ 'dır. C_s verecektir.

Adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında sınır tabakası difüzyonunun etkisinin araştırmak için $-\log C/Co$ değerinin zamana (ilk 5-10 dk'lık kısım için) karşı grafiği çıkartılır. Oluşan eğrinin doğrusallığının 1'e yakınlık derecesi film difüzyonunun etkisinin bir ölçüsü olarak tanımlanır (Balcı, 2007).

3.1.4.2. Parçacık İçi Difüzyon (Intraparticle Diffusion) (Weber-Morris) Modeli

Dış kütle aktarımı, yüksek çalkalama hızları için dahi ihmal edilemez, ancak iyi karıştırılan kesikli bir sistemde taneciği çevreleyen sınır tabakası oldukça küçülmüş veya çalkalama hızı denge üzerinde etkin bir parametre değilse dış kütle aktarımı oldukça azalır. Bu durumda tanecik içi difüzyon hız belirleyici olabilir. Bu fikri açıklayan Weber-Morris eşitliği aşağıdaki şekilde yazılabilir (Eşitlik 3.16) (Deniz, 2010):

$$q = K * t^{\frac{1}{2}} \quad [3.16]$$

Bir çok proses için bu modele göre zamanın kareköküne karşı biyosorbent kütlesi başına giderim (q) miktarı grafiğe geçirildiğinde bir doğru elde edilecek ve bu doğrular orijinden geçiyorsa tanecik içi difüzyon hız sınırlayıcı basamak olarak kabul edilecektir. Tanecik içine difüzyon aslında yatışkın olmayan bir süreçtir ve K 'nın değeri çözünen molekülleri tanecik içindeki adsorpsiyon bölgelerine ilerledikçe zamanla azalır. Sulu çözeltilerden çözünenin biyosorpsiyonu için yüzey göçünün önemi daha azdır ve iç difüzyon direnci genellikle kütle aktarım prosesinde daha etkindir.

Birçok proses için bu modele göre zamanın kareköküne karşı biyosorbent kütlesi başına giderim (q) miktarı grafiğe geçirildiğinde, dış kütle aktarımını gösteren eğimli kısmın ardından tanecik içi difüzyona ait lineer kısım ve daha sonra denge ergisi gözlemlenmiştir (Garg vd., 2004; Sarkar vd., 2003; Singh ve Pant, 2004; Rengaraj vd., 2004; Choy vd., 1999).

3.1.4.3. Kinetik Modeller

Adsorpsiyon sistemlerinin reaksiyon derecelerini belirlemede birçok kinetik model kullanılmaktadır. Genel olarak kullanılan kinetik model Lagergren

tarafından geliştirilen birinci dereceden reaksiyon denklemidir (Ho ve Wang, 2004; Özdemir 2006; Sencan 2006). Reaksiyon denklemi aşağıda ifade edilmiştir (Eşitlik. 3.17):

$$\log \frac{q_e - q_1}{q_e} = - \frac{k_{1,ad} t}{2.303} \quad [3.17]$$

Yalancı birinci dereceden hız eşitliği pek çok durumda toplam adsorpsiyon/biyosorpsiyon süresi için geçerli değildir. Genellikle adsorpsiyon/biyosorpsiyon ilk 20-30 dakikası için uygulanabilir. (Babuşcu, 2007). Ho tarafından 1995 yılında geliştirilen yalancı ikinci dereceden hız denklemi hızın adsorbat konsantrasyonundan bağımsız, katı fazdaki adsorpsiyon kapasitesine ve zamana bağlı olduğunu göstermiştir (Kabak, 2008) (Eşitlik 3.15).

$$\frac{1}{q_t} = \left[\frac{1}{k_{2,ad} q_{eq}^2} \right] + \frac{1}{q_e} t \quad [3.18]$$

İkinci dereceden hız eşitliği (Eşitlik 3.16):

$$\frac{1}{(q_e - q_1)} = \frac{1}{q_e} + kl \quad [3.19]$$

$\log(q_e - q_l)$, t/q_t ve $1/(q_e - q_t)$ değerlerinin t 'ye karşı ayrı ayrı grafiğe dökülmesiyle $k_{1,ad}$, $k_{2,ad}$ ve k değerleri hesaplanır. Deneylerden elde edilen veriler, grafikler üzerinden değerlendirilerek adsorpsiyona en uygun olan izoterm ve adsorpsiyon hızının derecesi bulunur (Balcı, 2007).

3.1.5. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorbat, biyosorbent ile temas ettirildiğinde biyosorbentin adsorbatı hemen biyosorplanmaya başladığı, daha sonra biyosorplanma hızı yavaşlayarak belli bir süre sonunda sabit kaldığı gözlemlenmektedir, iki sistemde biyosorplanma hızı ile desorpsiyon hızı birbirine eşittir. Yani denge durumu söz konusudur. Biyosorbentteki adsorbat derişimi ile çözeltide bulunan adsorbat derişimi

dengededir ve bu da biyosorpsiyon prosesinin dengede tersinir bir sistem olduğunu göstermektedir. Böylece termodinamik çalışmalar, bu sistem için uygulanabilmektedir,

Biyosorpsiyon sırasındaki entalpi değişimi, entropi değişimi, serbest enerji değişimi ve denge sabiti belirlenerek biyosorpsiyon olayı termodinamik olarak incelenmektedir.

Biyosorpsiyonda adsorbat, birikim ile daha düzenli hale geçtiği için entropi azalır. Biyosorpsiyonun spontane (kendiliğinden olabilme) olması için Eşitlik.3.20’de ΔH^O ve ΔG^O değerlerinin negatif (ekzotermik) olması gerekir (Tünay ve Kabdaşlı, 1996; Dakiky vd., 2002; Nollet vd., 2003).

$$\Delta G^O = \Delta H^O - T\Delta S^O \quad [3.20]$$

Belirli bir sıcaklıkla yapılan adsorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerjisini bulmak için öncelikle denge sabiti olan K_c Eşitlik 3.18 yardımı ile hesaplanır (Dakiky vd., 2002; Nollet vd., 2003; Aksu. 2002).

$$K_c = \frac{C_a}{C_e} \quad [3.21]$$

Eşitlik 3.21 yardımı ile bulunan K_e , Eşitlik.3.22’da yerine konularak Gibbs serbest enerjisi bulunur (Dakiky vd.. 2002; Nollet vd., 2003).

$$\Delta G^O = -RT \ln K_e \quad [3.22]$$

$$\ln K_e = \frac{\Delta S^O - \Delta H}{R} \times \frac{1}{T} \quad [3.23]$$

Eşitlik 3.23 kullanılarak, $\ln K_e$ değerinin $1/T$ değerine karşı grafiğe geçirilmesiyle (Van’t Hoff) oluşan doğrunun eğimi ve kesini noktası ile ΔH^O ve ΔS^O hesaplanmaktadır.

ΔH^O ’nin pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik, ΔG^O ’in negatif değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu göstermektedir. Diğer bir ifadeyle adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliği entalpi ve Gibbs serbest enerjisinin negatif olması ile anlaşılmaktadır, ΔS^O ’ın pozitif değerleri ise

katı/çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışı ifade etmektedir (Nollet vd., 2003).

3.1.6. İzoterm Verilerinin Kullanımı

Adsorpsiyon izotermi, tek basamaklı kesikli adsorpsiyon sistemlerinin tasarımında kullanılmaktadır. Sisteme giren ve sistemden çıkan maddelere göre kütle eşitliği aşağıdaki şekilde yazılmaktadır (Eşitlik 3.24) (Deniz, 2010):

$$V(C_0 - C_1) = (Q_1 - Q_0) = WQ_1 \quad [3.24]$$

Eşitlik 3.24 düzenlenecek olursa, Q_1 yerine deneysel olarak bulunan ve adsorpsiyonu en iyi şekilde açıklayan izotermi q_e değeri yazılırsa Eşitlik 3.25 elde edilir (Deniz, 2010).

$$\frac{W}{V} = \frac{C_0 - C_1}{q_e} \equiv \frac{C_0 - C_e}{\frac{Q^0 b C_e}{1 + b C_e}} \equiv \frac{C_0 - C_e}{K_F C_e^{1/n}} \quad [3.25]$$

Eşitlik 3.25 yardımıyla belirli bir hacimdeki atık suda bulunan kirliliğin, istenilen derişime kadar düşürülmesi için gerekli adsorbent miktarı bulunabilir. Deneysel veriler sayesinde ön bir tahminde bulunarak tasarım yapılması kolaylaşır (Doğan ve Alkam, 2003).

3.2. Box-Behnken Modeli (Response Surface Methodology RSM)

Optimizasyon, prosesin belirlenen hedefler (yanıtlar) doğrultusunda, bağımsız değişkenlerin birbirleriyle olan etkileşimleri ve bu bağımsız değişkenlerin hedefe (yanıt) olan etkileri de göz önünde bulundurularak bir araya getirilip uygulanması işlemidir. Herhangi bir optimizasyon prosedürü, genellikle hedef fonksiyonu adı verilen önceden tanımlanmış kriterleri maksimize veya minimize etmek için karar (bağımsız) değişkenleri adı verilen belirlenen koşulların değiştirilmesini içerir (Banga vd., 2003)

Optimizasyon proses tasarımlarını verimli hale getirmek (üretimi ve kaliteyi iyileştirmek ve maliyeti minimize etmek) için kullanılmaktadır. Bilgisayar yazılımlarında matematiğin, sayısal analizin ve mühendisliğin uygulanması ile

son yirmi yılda optimizasyon teori ve tekniklerinde çok fazla ilerleme kaydedilmiştir.

Deneme setlerinden türetilen basit ampirik modellerin kullanıldığı Yanıt Yüzey Yöntemi (Response Surface Methodology), çevre bilimi ve teknolojisi alanında yaygın olarak kullanılan bir optimizasyon tekniğidir.

3.2.1. Yanıt Yüzey Yöntemi (RSM)

Yanıt yüzey yöntemi, “Denemelerin Optimum Koşullara Ulaşması” ismi ile 1951 yılında Box and Wilson tarafından geliştirilmiş ve tanımlanmıştır. İlk olarak kimya endüstrisine uygulanmıştır. Myers ve Montgomery (Myers vd., 1995) yanıt yüzey yöntemini, proseslerin geliştirilmesi ve optimizasyonu için gerekli istatistiksel ve matematiksel tekniklerin birlikte kullanıldığı bir yöntem olarak tanımlamıştır. Yanıt yüzey yöntemi, proses değişkenlerinin deneysel uzayını araştırmak için deneysel stratejileri, sistemin yanıtı ve üzerinde etkili olan bağımsız değişkenler arasındaki ilişkiyi belirlemek için kullanılan empirik modelleme tekniklerini ve proses değişkenlerinin sistemin yanıtında arzu edilen etkiyi gösterdiği seviyelerinin bulunması için kullanılan optimizasyon tekniklerini içermektedir (Eren, 2004). Genel olarak yanıt yüzey yöntemi 3 aşamadan (eleme denemeleri, bölge araştırması ve işlemin veya ürünün optimizasyonu) oluşmaktadır. Eleme denemeleri, daha az sayıda ve daha verimli esas deneme yapılmasına olanak sağlamaktadır. İkinci aşama olan bölge araştırmasında amaç, eleme denemeleri ile belirlenen bağımsız değişkenlerin sistemin yanıtında oluşturdukları değerlerin, optimum noktaya yakın sonuçlar verip vermediğini belirlemektir. Yanıt yüzey yönteminin üçüncü aşaması, işlem optimum noktaya yaklaşıldığında başlar. Gerçek yanıt fonksiyonu optimum nokta etrafında önemli bir eğrilik göstermektedir. Bu eğrilğin tahminlenmesinde lineer olmayan modeller, genellikle ikinci dereceden polinomial modeller, üssel modeller veya eksponensiyel modeller kullanılır. Uygun bir model elde edildikten sonra, bu model optimum noktanın araştırılmasında kullanılır (Koç ve Kaymak-Ertekin, 2009).

3.2.2. Yanıt Yüzey Modelinin Oluşturulması

Birçok yanıt yüzey yöntemi probleminde, yanıt ve bağımsız değişken arasındaki fonksiyonun matematiksel formu genellikle bilinmediğinden tahminlenmesi gerekmektedir. Sistemin yanıtı, bağımsız değişkenin bir lineer fonksiyonu olarak iyi bir uyum veriyorsa, birinci dereceden polinomiyal denklem, model olarak kullanılabilir. Eğer sistemin yanıt yüzeyinde bir eğrilik varsa, ikinci dereceden polinomiyal denklemler gibi daha yüksek dereceli polinomiyal denklemler kullanılmalıdır. Birinci dereceden polinomiyal modeller gerçek yanıt yüzeyindeki eğriliği tahminlemede yetersiz kalmaktadır. İkinci dereceden polinomiyal modellerin yanıt yüzey yönteminde yaygın olarak kullanımının pek çok nedeni vardır: Esnekliği nedeni ile çok çeşitli fonksiyonel formlar alabildiğinden gerçek yanıt fonksiyonun tahminlenmesinde kolaylık sağlamakta, katsayı değerleri karmaşık hesaplamalar olmadan en küçük kareler yöntemi kullanılarak tahminlenebilmekte ve optimum nokta matematiksel olarak kolayca belirlenebilmektedir. Yanıtların temsilde kübik veya daha yüksek dereceli polinomiyal modellerin de çok sık olmasada kullanıldıkları fakat biyolojik terimlerin açıklanmasında güçlüklerin olduğu rapor edilmiştir (Thompson , 1982).

Yanıt yüzey yöntemi uygulaması için üretilmiş çoğu paket program ikinci dereceden polinomiyal modeli kullanmaktadır. İkinci dereceden polinomiyal bir modelin sadece bir tane bölgesel minimum veya bölgesel maksimum noktası olduğu için optimizasyon çalışmasında ikinci dereceden polinomiyal bir model kullanımı kolay bir yaklaşımdır. Eğer ikinci dereceden bir modele uygun değilse yanıtın veya bağımsız değişkenlerin transformasyonu yapılarak veya bağımsız değişkenlerin aralıkları uygun bir şekilde değiştirilerek yanıtın eğiliminin bu model ile açıklanması sağlanmalıdır (Baş, 2007). Biyokimyasal proseslerde sıcaklığın etkisi simetrik veya simetrik olmayan çan şeklindeki eğrilerle açıklanabilmektedir. Özellikle simetrik olmayan eğriler için, sıcaklığın etkisini ikinci dereceden polinomiyal bir model ile açıklamak mümkün değildir.

3.2.3. Model Parametrelerinin Tahminlenmesi

Çok yaygın olarak kullanılan lineer regresyon analizi, bağımlı değişken (yanıt) ile bir veya daha fazla bağımsız değişken arasındaki ilişkiyi fonksiyonel olarak inceleyen istatistiksel bir tekniktir. Polinomiyal modeller gibi lineer olan herhangi bir model, oluşturduğu yanıt yüzeyin şekli ne olursa olsun lineer regresyon modelidir. Çoklu lineer regresyon modelinde, regresyon katsayıları en küçük kareler yöntemi kullanılarak tahminlenmektedir (Myers vd, 1995; Neter vd, 1990). En küçük kareler yönteminin uygulandığı, yanıt yüzeyin tahminlenmesinde kullanılan ikinci dereceden polinomiyal denklem Eşitlik (3.26)'deki gibidir. En

küçük kareler yöntemi uygulanırken; seçilen modelin matematiksel formunun uygun olduğu, dolayısıyla gerçek ortalama yanıtı temsil edebildiği, denemelerde rastgele hatanın (ε) birbirinden bağımsız normal dağılış gösterdiği, ayrıca beklenen değerinin ($E[\varepsilon]=0$), ve varyansının (σ^2) sabit ($Var[\varepsilon]=\sigma^2$), ($\varepsilon \sim N(0, \sigma^2)$) olduğu varsayılmıştır (Myers, 1995; Castillo, 2007). Rastgele hatanın (ε_i) normal dağılıma sahip olması katsayılar ve regresyon modelinin önemliliği üzerinde yapılan hipotez testlerinin geçerliliği açısından önemlidir. Rastgele hatanın (ε_i) birbirinden bağımsız ve varyansının sabit olması ise en iyi yansız (unbiased) tahminleyicilerinin elde edilmesini sağlamaktadır (Tunalı, 2000).

$$Y = \beta_0 + \sum \beta_i x_i + \sum \beta_{ii} x_i^2 + \sum \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon_i \quad (i=1,2,3,\dots, n) \quad [3.26]$$

Burada, n gözlem sayısını, m bağımsız değişken sayısını, y_i bağımlı değişkenin i 'inci gözlem değerini, x_{ij} i 'inci gözlemin j 'inci bağımsız değişkenini, β 'lar tahminlenecek model katsayılarını, ε_i ise i 'inci gözlemdeki rastgele hatayı ifade etmektedir.

3.2.4. Uygunluğunun Test Edilmesi

Regresyon modeli tahminlendikten sonra bu denklemin ilişkiyi ne derece açıkladığının ve bu denklemi kullanarak yapılacak tahminlerin ne derece hassas olacağının araştırılması gerekmektedir (İkiz vd, 2000). Yapılan varsayımlardan biri olan, seçilen modelin matematiksel formunun uygun olduğu, dolayısıyla gerçek ortalama yanıtı temsil edebildiği de test edilmelidir. Bu amaçla, varyasyon katsayısının (C.V) hesaplanması, regresyon analizine hipotez testlerinin uygulanması, hipotez testlerinin regresyon katsayılarına bireysel olarak uygulanması, regresyon katsayısının (R^2) ve düzeltilmiş regresyon katsayısının hesaplanması (R^2_{adj}), tahminlenmiş kalıntı hata kareler toplamının (PRESS) hesaplanması, yeterli tahminleme (adequite precision) değerinin hesaplanması, model uygunsuzluğunun test edilmesi (lack of fit testi) ve kalıntı analizi gibi farklı test yöntemleri uygulanmaktadır (Koç ve Kaymak-Ertekin, 2009).

3.2.5. Model Uygunsuzluğu (Lack of Fit) Testi

Yanıt yüzey yönteminde, tasarım edilmiş denemelerden alınan veriler, regresyon modeline fit ettirilmektedir. Elde edilen bu model gerçek yanıt fonksiyonuna sadece bir yaklaşım olduğu için, tahminlenen değerler ile deneysel veriler

arasındaki fark (kalıntı), sadece saf deneysel hatayı değil modelin matematiksel formunun uygunsuzluğundan kaynaklanan hatayı da içermektedir. Modelin matematiksel formunun uygunsuzluğundan kaynaklanan hataya, model uygunsuzluğu (Lack of fit) denmektedir. İdeal olarak, istatistiksel açıdan modelin matematiksel formunun uygunsuzluğunun (lack of fit) önemsiz ve regresyon modeli için önemli olması gerekmektedir (Myers vd, 1995; Castillo, 2007; Box vd, 2007).

3.2.6. Optimizasyon

Proseslerin optimizasyonunda genellikle sistemin performansını veya ürünün kalite kriterlerini belirleyen çok sayıda yanıtla eş zamanlı olarak çalışılır. Bu yanıtların bazılarının maksimum seviyede tutulması, bazılarının minimum seviyede tutulması, bazılarının da kabul edilebilir değerler veya hedef değer alması istenir. Birçok durumda, yanıtlar birbirleri ile rekabet halindedir, diğer bir ifadeyle bir yanıtın geliştirilmesi diğer bir yanıt üzerinde olumsuz bir etki oluşturabilir. Bu yüzden, optimizasyon çalışmalarında sistemi karakterize eden tüm yanıtların hep birlikte ele alınması gerekmektedir. Ancak bu durumda, optimizasyon oldukça karmaşık bir hal almaktadır. Bu problemi çözmek için farklı yaklaşımlar öne sürülmüştür. Tek yanıtli optimizasyon problemlerinin çözümü durağan noktaların hesaplanması ile yapılabilir. Durağan noktaların hesaplanması 2 yolla yapılır (Koç ve Kaymak-Ertekin, 2009):

a) Model içinde yer alan bağımsız değişkenlerin her biri için kısmi türevler alınarak sıfıra eşitlenir ve denklem sistemi çözülür. Her bağımsız değişken için elde edilen değerler modelde yerlerine konarak durağan noktalar için yanıt hesaplanır.

b) Matris yardımı ile de durağan noktaların hesaplanması yapılabilmektedir.

Çok yanıtli optimizasyon problemlerinin çözümünde: lineer olmayan programlama yaklaşımı, yanıtların izohips eğrileri çizilerek üst üste yerleştirilmesi (superimposing) ve desirability (istenilen hedefe ulaşma) fonksiyonu yaklaşımı gibi yaklaşımlar kullanılmaktadır.

Lineer olmayan programlama yaklaşımında çok yanıtli sistemlerin optimizasyonunda temel amaç olan, tüm yanıtlar arasında en iyi dengenin sağlanması karşılanamamaktadır (Castillo, 2007; Myers vd, 2004).

Yanıtların izohips eğrilerinin çizilerek üst üste yerleştirilmesi (superimposing), çok yanıtli optimizasyon problemlerinin çözümünde kullanılan diğer bir yaklaşımdır. Her bir izohips eğrisi, bir bağımsız değişken merkezdeyken, diğer iki değişkenin sonsuz sayıdaki kombinasyonlarını vermektedir. Katsayılarla bağlı olarak izohips eğrilerinin dairesel, eliptik ya da eğer şeklinde olması;

maksimum nokta, minimum nokta, (eyer noktası (saddle point)) durgun tepe ya da yükselen/azalan tepe koşullarını verebilmektedir (Koç ve Kaymak-Ertekin, 2009).

Yanıt yüzeyinin dairesel olması, değişkenler arasındaki etkileşimin ihmal edilebilir olduğunu, elips ya da eyer şeklindeki yüzeyler iç etkileşimin önemli olduğunu göstermektedir. En küçük elips ya da dairesel şekil ile sınırlandırılmış yüzey öngörülen en yüksek veya en düşük yanıtı belirtmektedir (Khuri vd, 1996). Ancak bu yaklaşım çok sayıda bağımlı ve bağımsız değişkenin (dört veya daha fazla) bir arada incelendiği durumlar için kullanışlılığını kaybetmektedir. Ayrıca, yanıtların çok farklı skalaya sahip olması aynı grafik üzerinde gösterilmelerini de zorlaştırmaktadır (Myers vd, 1995; Castillo, 2007; Khuri vd, 1996).

4. MATERİYAL ve METOD

4.1. Çözeltilerin Hazırlanması

Ağır metal çözeltilerinin hazırlanması: Ni(II) çözeltisi; Nikel klorür ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) kimyasalından gerekli miktarlar alınarak (4.0500 g) 1000 mg/L konsantrasyonunda 1L hacminde hazırlanmıştır. Farklı Ni(II) iyon derişimleri stok metal çözeltisinden gerekli seyreltmeler yapılarak elde edilmiştir.

Boya çözeltilerinin hazırlanması

Maxilon Red (M.RED) stok çözeltisinin hazırlanması: Maxilon Red boyasının çözeltisi, Maxilon Red boyasından gerekli miktarlar alınarak (1g) ve 1000 mg/L konsantrasyonunda 1 L hacminde hazırlanmıştır. Farklı Maxilon Red boya derişimleri stok boya çözeltisinden gerekli seyreltmeler yapılarak elde edilmiştir.

Eversol Red (E.RED) stok çözeltisinin hazırlanması: Eversol Red boyasının çözeltisi, Eversol Red boyasından gerekli miktarlar alınarak (1g) ve 1000 mg/L konsantrasyonunda 1 L hacminde hazırlanmıştır. Farklı Eversol Red boya derişimleri stok boya çözeltisinden gerekli seyreltmeler yapılarak elde edilmiştir.

Kimyasallar kullanılmadan önce nemlerinin giderilmesi için etüvde 110°C 'de 2 saat kurutulmuştur. Deneylerde kullanılan tüm çözeltiler distile su ile hazırlanmıştır. Hazırlanan tüm çözeltiler HCl ile pH:2 civarına indirerek karanlık ortamda saklanmıştır. Ayrıca; hazırlanan çözeltilerin pH ayarlamaları NaOH ve H_2SO_4 çözeltileri kullanılarak yapılmıştır.

Modifiye aktif çamurun hazırlanması (HTAB: hekza desil trimetil amonyum bromür)

Molekül ağırlığı 346.46 olan bir kuarternary amin olan HTAB (hekza desil trimetil amonyum bromür) anaerobik çamur yüzeyinin modifiye edilmesi için kullanılmıştır. Organik bileşiklerin modifiye edilmiş killer ile giderilmesine ait çalışmalar mevcuttur. Modifiye bentonit kullanılarak benzen toliene, etilenve oxylene giderilmesi; modifiye edilmiş katı mineraller kullanılarak benzen tolien ethylenenin adsorpsiyonu sıvı atıklardaki tetraklorometanın modifiye bentonit ile giderilmesi (Smit, 1990); modifiye bentonit kullanılarak nitrobenzen, aniline ve

naphtalaminin adsorpsiyonu (Zhu, 1997) bu çalışmalardan birkaçıdır. Ayrıca zeolit ile renk giderim çalışmalarında modifikasyon yapılmıştır (Armağan ve diğ., 2004). 0.02 M bir litrelik HTAB çözeltisi hazırlanmış içerisine 50 gram aktif çamur konularak 120 rpm de 2 saat 25 °C de karıştırıldı. Daha sonra 15 dakika santrifüjlenmiştir. Saf su ile 2 kez yıkandıktan sonra aynı koşullarda santrifüjlenip 2 saat 100°C de kurutulmuş ve biyosorpsiyon deneylerinde kullanılmıştır.

4.2. Kesikli Deneylerin Yürütülmesinde Kullanılan Cihazlar

Deneylerde, WTW-(Inolab) marka pH metre kullanılarak pH ölçümleri yapılmıştır. Tüm deneysel çalışma boyunca santrifüjleme işlemlerinde Hettich (EBA 21) marka santrifüj kullanılmıştır. Kesikli sistem çalışmaları Gerhard marka çalkalamalı inkübatörde sürdürülmüştür. Nikel iyon derişimlerinin tayinleri atomik absorpsiyon spektrofotometresi (GBC Avanta S) kullanılarak Nikel (II) için λ : 217.9 nm, absorbans değerleri okunarak tayin edilmiştir. Maxilon Red ve Eversol Red boyaalarının maksimum dalga boyları ise, Uv-spektrofotometre (CHEBIOS) ile λ_{max} : 530 nm ve 540 nm absorbans değerleri okunarak belirlenmiştir.

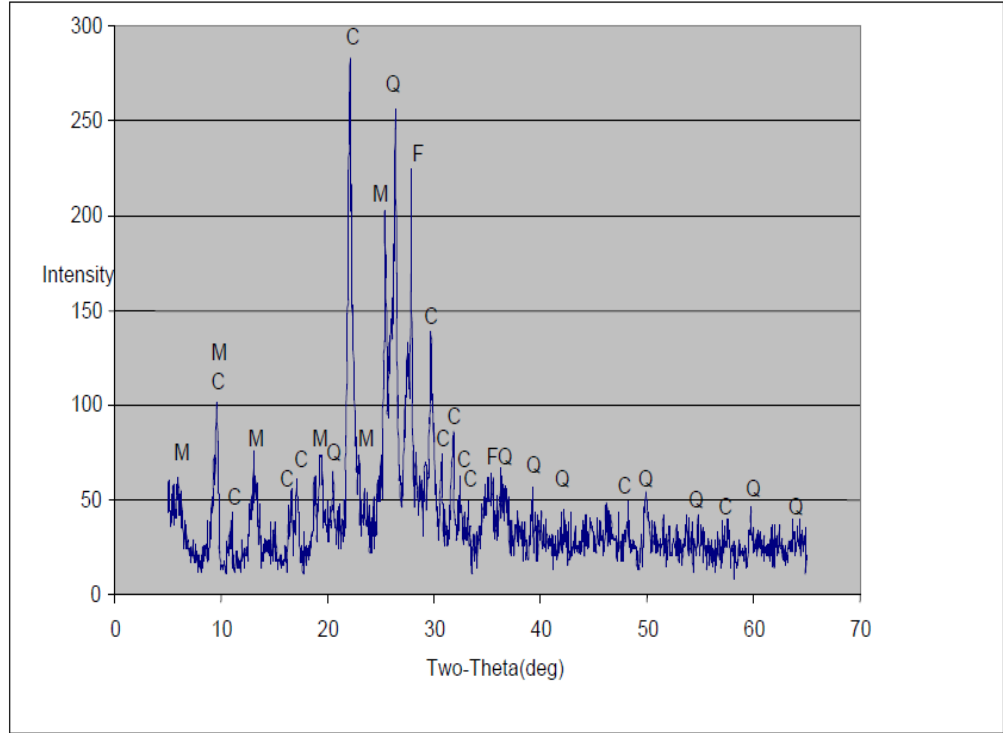
4.3. Adsorbent/Biyosorbent Seçimi

Adsorbent olarak zeolit, biyosorbent olarak anaerobik çamurun doğal hallerinin ve ön işlemden geçirilmiş hallerinin kullanılarak deneylerin yürütülmesi planlanmıştır. Bu amaçla, seçilen biyosorbentlerden biri olan aktif çamur (A.Ç), deneylerde kullanılmak üzere Cumhuriyet Üniversitesi Biyolojik Atıksu Arıtma Tesisinin aktif çamur ünitesinin geri devrinden alınmıştır. Adsorbent olarak kullanılan zeolit Sivas ilinin Yıldızeli İlçesinden alınmış olup, biyosorbent olarak kullanılacak olan anaerobik çamur Kayseri'deki atıksu arıtma tesisinin çamur çürütücü kısmından alınmıştır. Çamur çürütücüden alınan anaerobik çamur çökelmeye bırakılmıştır. Daha sonra 60°C'de etüvde 72 saat bekletilmiştir. Tam olarak kurumayan anaerobik çamur saf su ile birkaç kez yıkanmış ve ardından tekrar etüvde 60 °C'de sabit tartıma gelene kadar kurutulmuştur.

Sivas Yıldızeli Yöresi zeolit örnekleri klinoptilolit, mordanit, feldispat ve kuartz karışımlarından oluşmaktadır. Cumhuriyet Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümünde Rigaku D Max III C marka X-ray diffractometer (XRD)

ile minerolojik özellikleri belirlenmiştir. Ön denemeden geçirilen uygun boyuttaki 0.125 mikrometrenin altındaki zeolit örneklerinin XRD sonuçları Şekil 4.1’de verilmiştir (Deniz, 2010).

XRD analiz sonuçlarına göre örnekteki temel minerallerin klinoptililt ve mordenit olduğu görülmektedir. FT-IR spektro ölçümleri için Mattson 1000 FTIR spectrohotometer (UK) kullanıldı. Zeolit örneklerinin doğal ve optimum koşullarda adsorplandıktan sonraki boya ve ağırmetal için yapısal değişimi incelendi. Örneklerin peleti Pellets KBr ile hazırlandı.



C: Klinoptilolit M: Mordenit Q: Kuartz F: Feldispat

Şekil 4.1 X-ray diffraction (XRD) analizinin sonuçları

4.4. Zeolit, Aktif ve Anaerobik Çamurun Adsorpsiyon/Biyosorpsiyon İçin Hazırlanması

Çalışmalarda kullanılan zeolit farklı çaplara sahip eleklerden (125 mm, 355 mm, 500 mm) geçirilerek elenmiş ve deneylerde 125 mikrometrenin altında kalan zeolitler deneylerde adsorbent olarak kullanılacaktır. Biyosorbent olarak kullanılması kararlaştırılan aktif ve anaerobik çamur distile su ile yıkandıktan sonra etüvde 60°C’de sabit tartıma gelene kadar kurutulmuştur.

4.5. Kesikli Sistemlerde Yürütülen Adsorpsiyon/Biyosorpsiyon Çalışmaları

Kesikli sistem çalışmalarında tek bileşenli ağır metal, boya giderimine etki eden parametrelerin belirlenmesi için çalışmalar yürütülmüştür. Adsorpsiyon/Biyosorpsiyon deneyleri kesikli sistemde 250 mL'lik erlenlerle 100mL'lik hacimlerde çalışılmıştır. Kullanılan bu erlenlerin ağızları adsorpsiyon/biyosorpsiyon çözeltilerinin buharlaşmasını önlemek amacıyla alüminyum folyo ile kapatılmıştır. Deneyler, literatür incelenmesi sonucunda seçilen 130 rpm sabit karıştırma hızında çalkalamalı inkübatörde yürütülmüştür (Şekil 4.5). Deney sonunda çözeltilerden biyosorbentler 4000 rpm'de santrifüjlenerek uzaklaştırılmıştır. Çözeltide kalan metal iyonları atomik absorpsiyon spektrofotometresi ve boya derişimi de Uv-spektrofotometrede absorbans değerleri okunarak tayin edilmiştir.



Şekil 4.2 Kesikli sistem deney düzeneği

4.5.1. pH'ın Adsorpsiyon/Biyosorpsiyona Etkisi

Adsorpsiyon/Biyosorpsiyon prosesine pH'ın etkisini belirleyebilmek için 100mg/L konsantrasyonunda, 100 mL hacmindeki metal (Ni^{+2}) ve boya (M.RED ve E.RED) çözeltilerinin, başlangıç pH'ları 2, 3, 4, 5, 6, 7'ye ayarlanmıştır. 10g/L

adsorbent/biyosorbent (zeolit, anaerobik çamur) eklenerek, 2 saat temas süresinde oda sıcaklığında (20°C) çalkalamalı inkübatörde deneyler yürütülmüştür.

4.5.2. Başlangıç Kirletici Konsantrasyonunun Adsorpsiyon/ Biyosorpsiyona Etkisi

25-250 mg/L konsantrasyonunda ve 100 mL hacmindeki metal iyonları (Ni^{+2}) ve boyalar (M.RED ve E.RED) çözeltileri ile optimum pH'da, 10 g/L adsorbent/biyosorbent (zeolit/anaerobik/aktif çamur) eklenerek, 2 saat temas süresinde oda sıcaklığında (20°C) çalkalamalı inkübatörde çalışılmış ve izoterm verileri elde edilmiştir.

4.5.3. Adsorbent/Biyosorbent Miktarının Adsorpsiyon/Biyosorpsiyona Etkisi

Belirlenen başlangıç pH'larında ve yine belirlenen metal ve boya konsantrasyonlarında 100 mL hacminde hazırlanan çözeltilere farklı dozajlarda (2, 5, 10, 15, 20 g/L) adsorbent/biyosorbentler (zeolit, anaerobik çamur) ilave edilmiş ve 2 saat temas süresinde oda sıcaklığında (20°C) adsorbent/biyosorbent miktarının, adsorpsiyon/biyosorpsiyona etkisi incelenmiştir.

4.5.4. Temas Süresinin Adsorpsiyon/Biyosorpsiyona Etkisi

pH, başlangıç kirletici konsantrasyonu ve biyosorbent dozajı belirlendikten sonra temas süresinin etkisini ve kinetiğini belirlemek amacıyla farklı temas sürelerinde (15-30-60- 120-240-360-1440 dk) çalışmalar yürütülmüştür.

4.5.5. Sıcaklığın Adsorpsiyon/Biyosorpsiyona Etkisi

Tüm koşullar belirlendikten sonra, termodinamik çalışmalarda kullanılmak üzere farklı sıcaklıklarda (20-30-40-50 °C) kesikli sistemde çalışılmıştır.

4.6. Desorpsiyon Çalışmaları

Doğal halde bulunan ve ön işleminden geçirilmiş olan adsorbent/biyosorbent kesikli sistem çalışmalarında doygunluğa ulaştıktan sonra, HCl ve NaOH kimyasalları desorbent olarak kullanılmış ve kesikli sistem çalışmalarında belirlenen koşullarda biyosorbentlere desorpsiyon işlemi uygulanmıştır. 100 ml hacmindeki desorbent çözeltilerine Ni(II), M.RED ve E.RED ile doygunluğa ulaşmış olan biyosorbentler ilave edilmiş ve 15 dk, 90 dk ve 24 saat çalkalamalı inkübatörde temas ettirilmiştir. 15 dk, 90 dk ve 24 saat sonra çözeltiye geçen Ni(II), M.RED ve E.RED miktarları ölçülmüştür. Desorpsiyon oranı, Eşitlik 4.1 ile bulunmuştur (Gupta ve Rastogi, 2008; Deng vd., 2007).

$$\text{Desorpsiyon oranı (g/L)} = \frac{\text{Desorbe edilen metal iyon miktarı (mg/L)}}{\text{Adsorbe edilen metal iyon miktarı (mg/g)}} * 100 \quad [4.1]$$

4.7. İzoelektrik Noktanın Bulunması

Biyosorbentlerin pH_{PZC} noktalarının belirlenmesi amacıyla hazırlanan 0.1 M KNO_3 çözeltisi erlenlere 100 mL hacminde konulmuştur. Çözeltinin pH değerleri 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0, 9.0, 10.0, 11.0 ve 12.0 olacak şekilde HNO_3 ve NaOH ile ayarlanmıştır. Her erlene 10 g/L derişiminde biyosorbent konulmuş, 24 saat oda sıcaklığında dengeye ulaşana kadar bekletilmiştir. 24 saat sonunda erlenlerdeki çözelti pH değerleri ölçülmüş ve pH- ΔpH grafiğinden biyosorbentlerin pH_{PZC} noktaları bulunmuştur. Bu işlem, çalışmada kullanılan tüm biyosorbentler için tekrarlanmıştır.

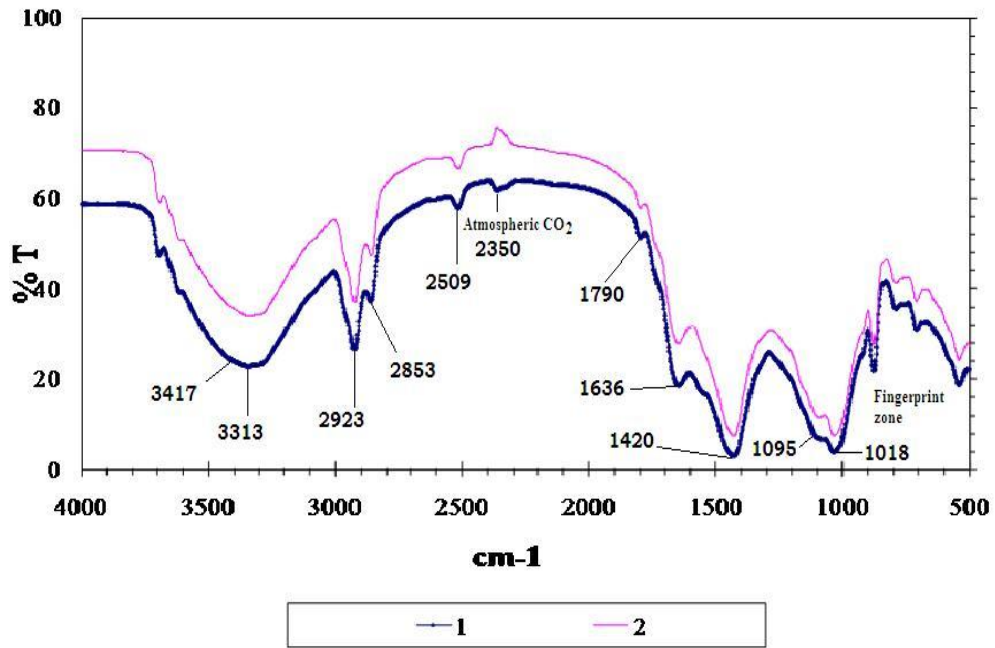
4.8. Nikel(II), M.Red ve E.Red Biyosorpsiyonuna İyonik Şiddetin Etkisi

Ni(II) iyonları ile M.Red ve E.Red boyar maddesinin biyosorpsiyonuna iyonik şiddetin etkisini belirlemek için kesikli deney sistemlerinde her bir biyosorbent için bulunan optimum koşullarda Ni(II), M.Red ve E.Red içeren çözeltilere 0-0.01-0.05-0.10-0.50-1.0 M derişiminde NaCl çözeltisi eklenmiş ve çalkalamalı inkübatörde, 130 rpm'de deneyler yürütülmüştür.

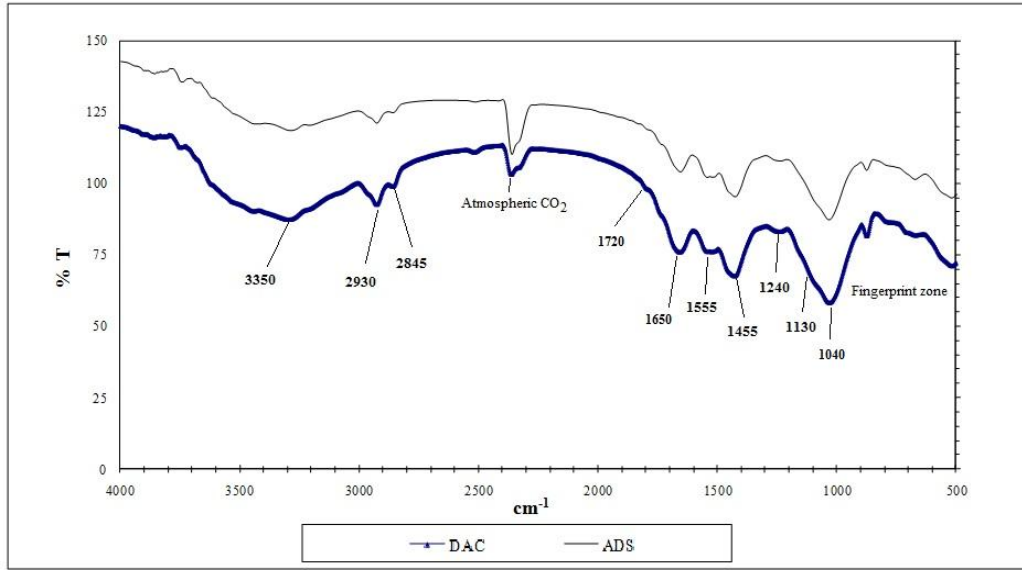
5. BULGULAR

5.1. Zeolit, Aktif ve Anaerobik Çamurun Yapısal Olarak İncelenmesi

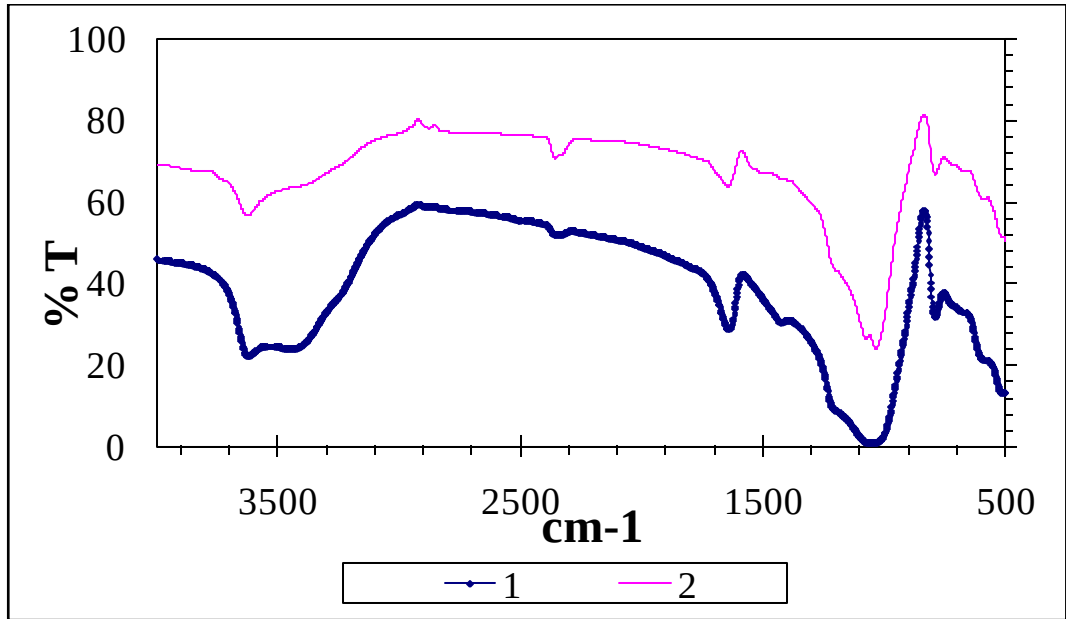
Aktif çamur ve anaerobik çamur organik maddeler, amino ve karboksil gruplar gibi pek çok fonksiyonel grupları içermektedirler. Bu grupların, biyosorpsiyon proseslerinde, iyonların tutulmasında önemli rol oynadıkları bilinmektedir (Al-Qodah, 2006). Biyosorbent olarak kullanılacak olan malzemelerdeki fonksiyonel grupları belirlemek amacıyla aktif ve anaerobik çamurun FT-IR spektroskopisi çekilmiştir. FT-IR spektroskopisi, bir moleküldeki kimyasal fonksiyonel grupların titreşim karakteristiklerini bulan önemli bir analitik tekniktir. Madde ile kızılötesi ışığın etkileşimi ile kimyasal bağlar, gerilecek, kısalacak ve kıvrılacaktır. Sonuç olarak, molekülün yapısına bakılmaksızın kimyasal fonksiyonel gruplar, belirli bir dalga boyu aralığında kızılötesi radyasyonu absorbe etme eğilimindedirler (Nadeem vd., 2008; Fereidouni vd., 2009).



Şekil 5.1 Aktif çamurun M. RED biyosorpsiyonu FT-IR spektrumları (1-Doğal aktif çamur, 2-Adsorpsiyon işleminden sonra aktif çamur)



Şekil 5.2 Anaerobik çamurun M.RED biyosorpsiyonu FT-IR spektrumları(1-Doğal anaerobik çamur(DAC), 2-Adsorpsiyon işleminden sonra anaerobik çamur(ADS))



Şekil 5.3 Zeolitin M.RED biyosorpsiyonu FT-IR spektrumları(1-Doğal zeolit, 2-Adsorpsiyon işleminden sonra zeolit)

Çizelge 5.1 Adsorbent için FT-IR-spektrumunda gözlemlenen ana fonksiyonel gruplar (Laurent et al, 2009)

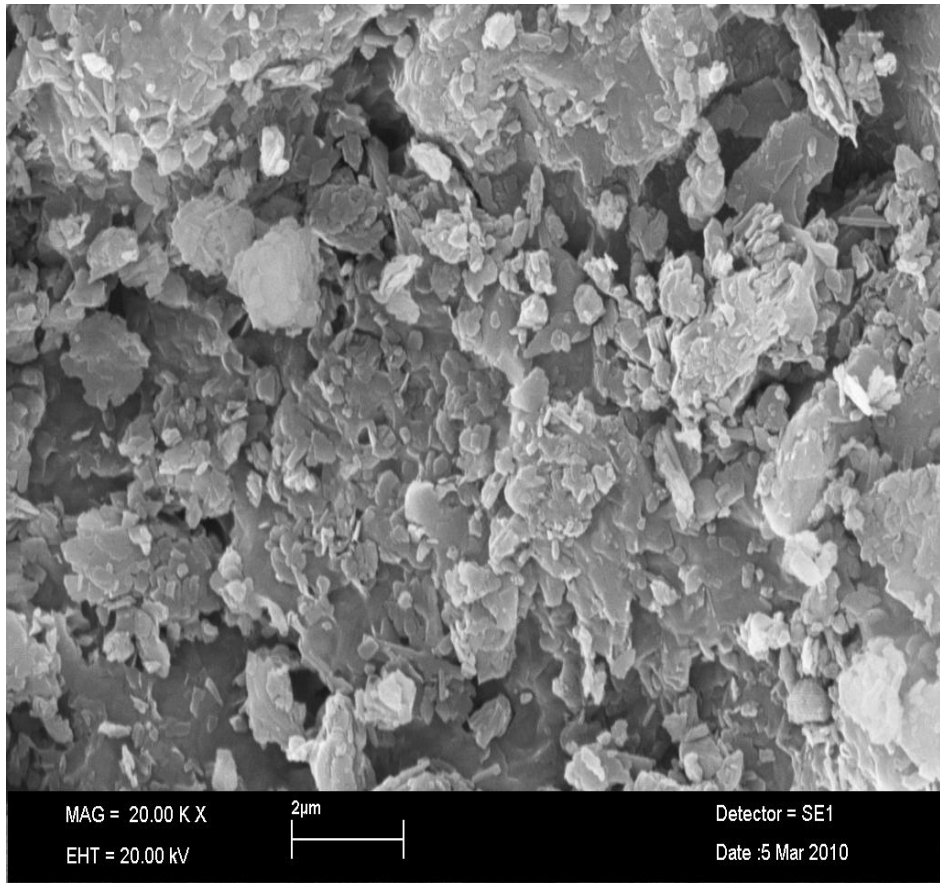
Dalga boyu (cm ⁻¹)	Titreşim Tipi	Fonksiyonel Tip
3200-3400	OH Gerilme titreşimi	Polimerik bileşikler içinde OH
2930	Asimetrik gerilim	
	CH ₂ Titreşimi	
2845	Simetrik gerilim	
	CH ₂ Titreşimi	
1720	C=O Gerilme titreşimi (epaulement)	Karboksilik asit
1640-1660	C=O ve C=N (amide I) Gerilme titreşimi	Protein (peptid bağı)
1550-1560	C-N Gerilme titreşimi ve N-H (amide II) deforme titreşimi	Protein (peptid bağı)
1455	CH ₂ deforme titreşimi	
1240	C=O deforme titreşimi	Karboksilik asit
	OH Gerilme titreşimi	Fenol
1130-1160	C-O-C Gerilme titreşimi	Polisakkarit
1040-1070	OH Gerilme titreşimi	
<1000	"Parmakizi" bölge	
	Görülen çeşitli bantlar	Fosfor veya Sülfür fonksiyonel grupları

Biyosorpsiyon öncesi FT-IR spektrumuna bakıldığında; 3300 cm⁻¹ bandı, polimerik bileşiklerinin -OH gerilmeleridir. 2927 cm⁻¹ CH₂'nin asimetrik titreşimine, 2852 cm⁻¹ CH₂'nin simetrik titreşimine ve 1652 cm⁻¹ bandı ise proteinlerin peptid bağları COO, C=O ve C-N (amit I)'in gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. 1421 cm⁻¹ bandı ise fenolik -OH ve karboksilatın C=O gerilmesidir. 1232 cm⁻¹ bandı fenoliklerin -OH gerilme titreşimi ile karboksilik asitlerin titreşimine karşılık gelmektedir. 1000-1130 cm⁻¹ bandı polisakkaritlerin C-O-C ve -OH titreşimidir. 873 cm⁻¹ bandı ise Si-H eğilme bandıdır. A<800 cm⁻¹ parmak izi fosfat ve sülfürün fonksiyonel gruplarıyla ilgilidir (Gülnaz vd., 2005).

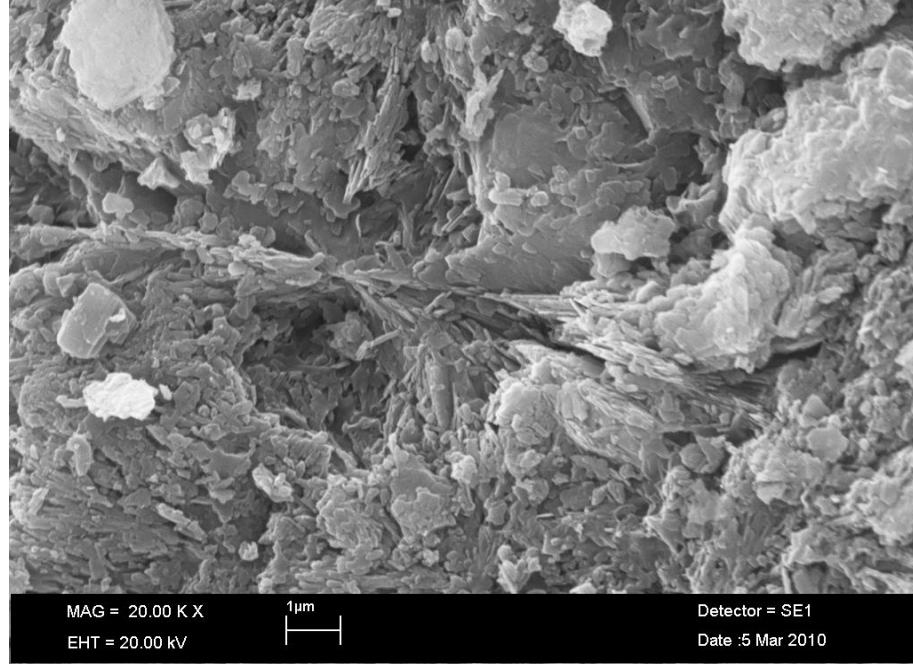
Kurutulmuş ve 0.125 mm'nin altına elenmiş olan aktif çamurun yoğunluğu da 1.05 g/cm³ olarak hesaplanmıştır. Çamur yoğunluğunun düşük olması, çamurun çözelti içerisinde kolayca dağılmasını sağlamaktadır (Al-Qodah, 2006). Al-Qodah (2006), yaptığı çalışmada, aktif çamurun yoğunluğunu 1.12 g/cm³ olarak bulmuştur. Genel literatür bilgisinde de aktif çamurun yoğunluğu 1.005 g/cm³ olarak tanımlanmaktadır (Filibeli, 2002).

Zeolitin Ni (II) ve M.RED'e, aktif çamurunun M.RED, anaerobik çamurun M.RED ve modifiye aktif çamurun E.RED ile adsorpsiyon/biyosorpsiyondan önceki ve sonraki yapısal değişimi ve morfolojisini belirlemek için SEM görüntüleri Şekil 5.4, Şekil 5.5, Şekil 5.6, Şekil 5.7 Şekil 5.8, Şekil 5.9, Şekil 5.10, Şekil 5.11 ve Şekil 5.12' da verilmiştir.

SEM görüntülerine bakıldığında, anaerobik çamurun ve zeolitin heterojen yapıya sahip olduğu, yüzey üzerinde boşluk ve gözeneklerin bulunduğu görülmektedir. Dış yüzeydeki bu gözenekler ve boşluklar, adsorpsiyon/biyosorpsiyon kapasitesi açısından önemlidir. Çalışmada kullanılan kirleticilerle adsorpsiyon/biyosorpsiyonun gerçekleşmesinden sonraki SEM görüntülerinde kısmen boşlukların dolduğu ve kirleticilerin yüzeyde depolandığı düşünülmektedir.



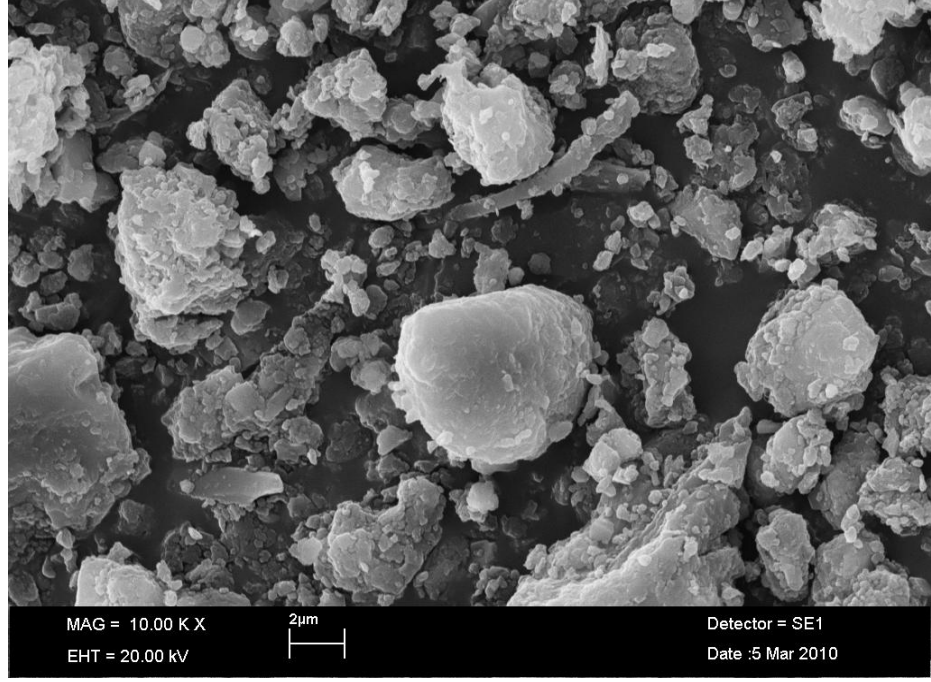
Şekil 5.4 Zeolitin adsorpsiyondan önceki (doğal) SEM görüntüsü



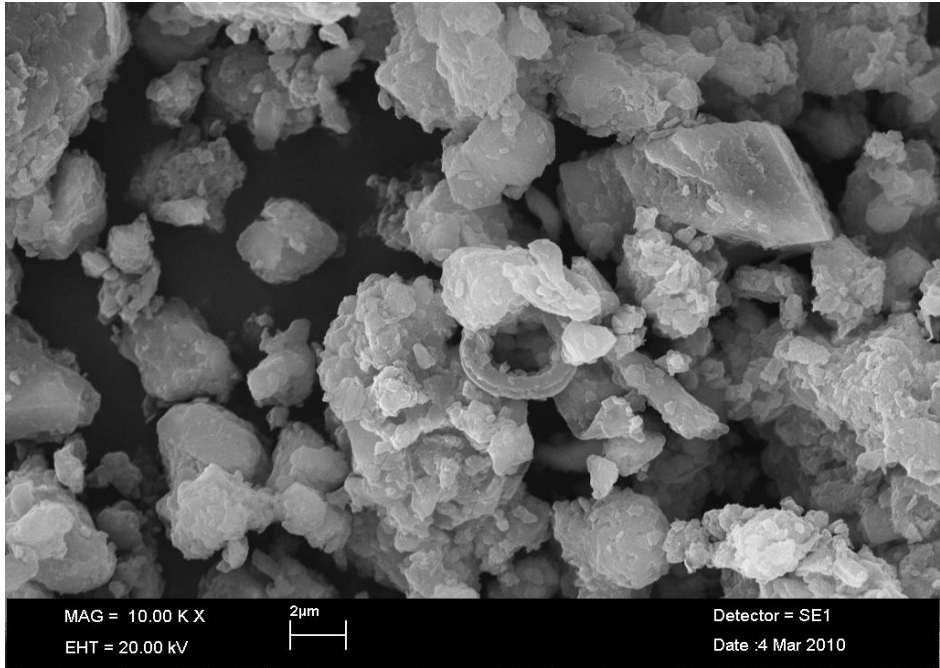
Şekil 5.5 Zeolit ile M.RED'in adsorpsiyondan sonraki SEM görüntüsü



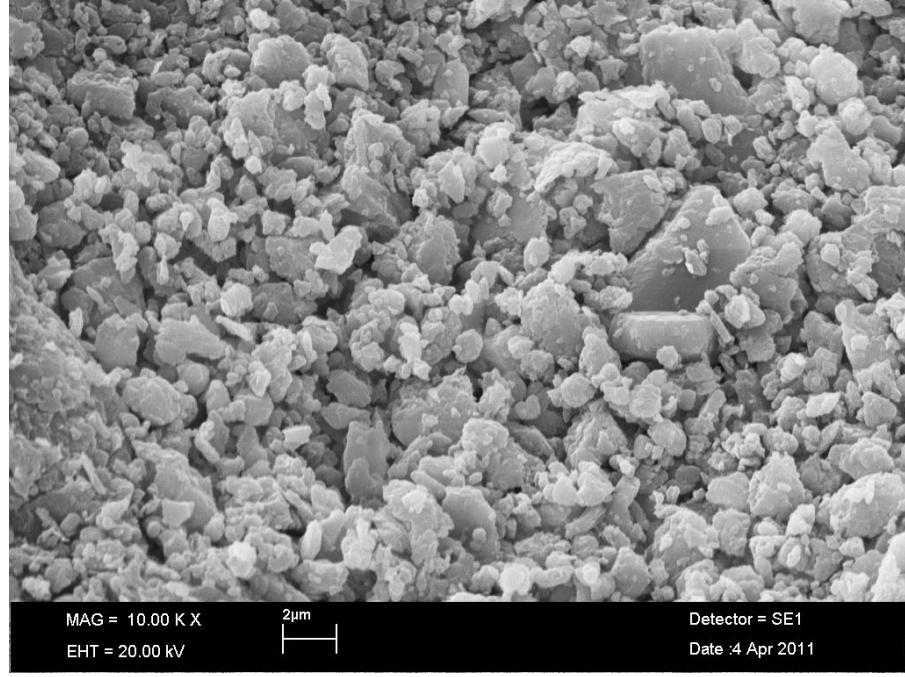
Şekil 5.6 Zeolit ile Ni(II)'nin adsorpsiyondan sonraki SEM görüntüsü



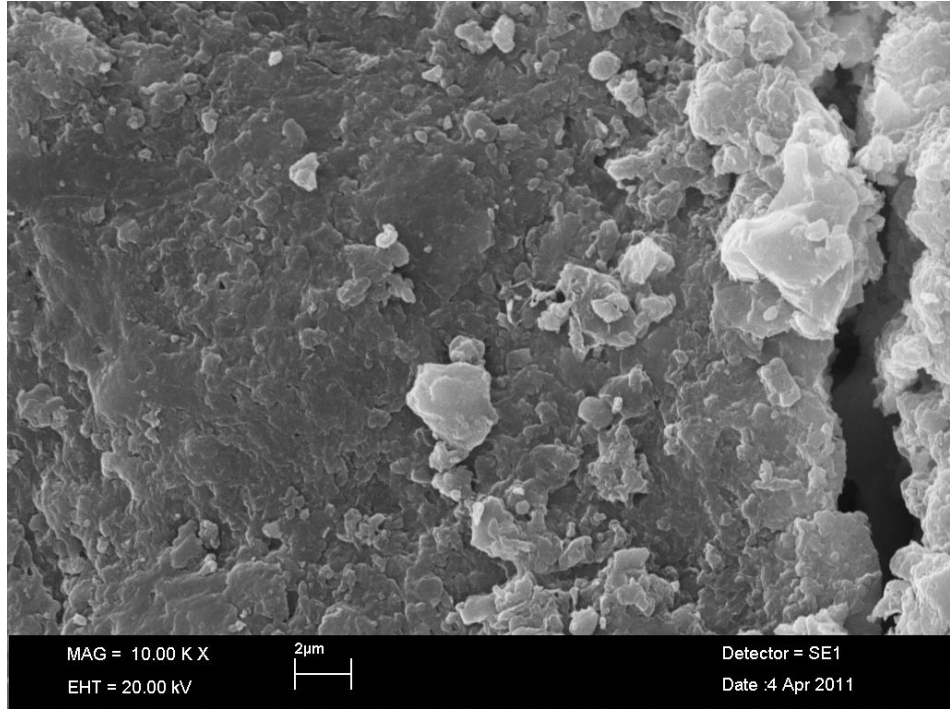
Şekil 5.7 Anaerobik çamurun biyosorpsiyondan önceki (doğal) SEM görüntüsü



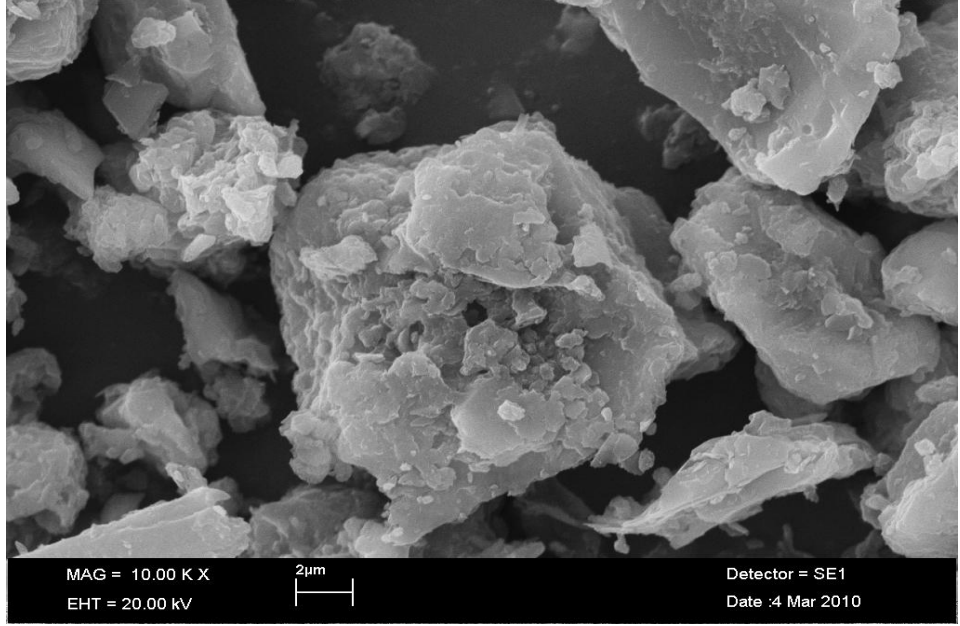
Şekil 5.8 M.RED ile anaerobik çamurun biyosorpsiyondan sonraki SEM görüntüsü



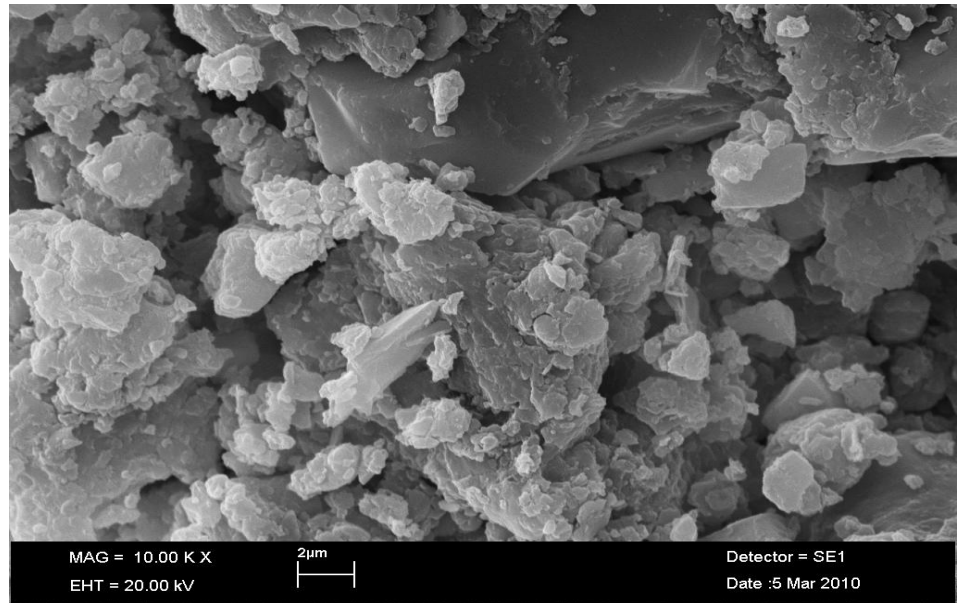
Şekil 5.9 Aktif çamurun biyosorpsiyondan önceki (doğal) SEM görüntüsü



Şekil 5.10 M.RED ile aktif çamurun biyosorpsiyondan sonraki SEM görüntüsü



Şekil 5.11 Modifiye aktif çamurun (doğal) SEM görüntüsü



Şekil 5.12 Modifiye aktif çamurun Eversol Red ile biyosorpsiyondan sonraki SEM görünümü

5.2. pH'ın Adsorpsiyon/Biyosorpsiyona Etkisi

Ortam pH'ının metallerin çözelti kimyasını, adsorbent/biyosorbentteki fonksiyonel grupların aktivitesini ve metalik iyonların rekabetini etkilediği için ağır metal ve boyanın adsorpsiyonunda/biyosorpsiyonunda, önemli parametrelerden biri olduğu bilinmektedir (Veglio ve Beolchini, 1997). Başlangıç

pH'nın; Ni(II), M.RED ve E.RED iyonlarının birim adsorbent/biyosorbent ağırlığı başına adsorplanan/biyosorplanan Ni(II), M.RED ve E.RED miktarına etkisi 100 mg/L başlangıç kirlenici iyon derişiminde 2 saat temas süresinde, oda sıcaklığında (20°C) ve pH 2.0-7.0 aralığında incelenmiştir (Şekil 5.13, Şekil 5.14, Şekil 5.15, Şekil 5.16). Zeolitte, Ni(II) için maksimum adsorpsiyon kapasitesi pH 6.0'de 6.1 mg/g ve M.RED için pH 5.0'de 9.68 mg/g olarak bulunmuştur. Anaerobik çamurda, M.RED için maksimum biyosorpsiyon kapasitesi pH 5.0'de 9.63 mg/g dir. E.RED-modifiye aktif çamur için pH 5.0'de 8.76 mg/g ve M.RED aktif çamur için pH 5.0'de 9.68 mg/g olarak bulunmuştur.

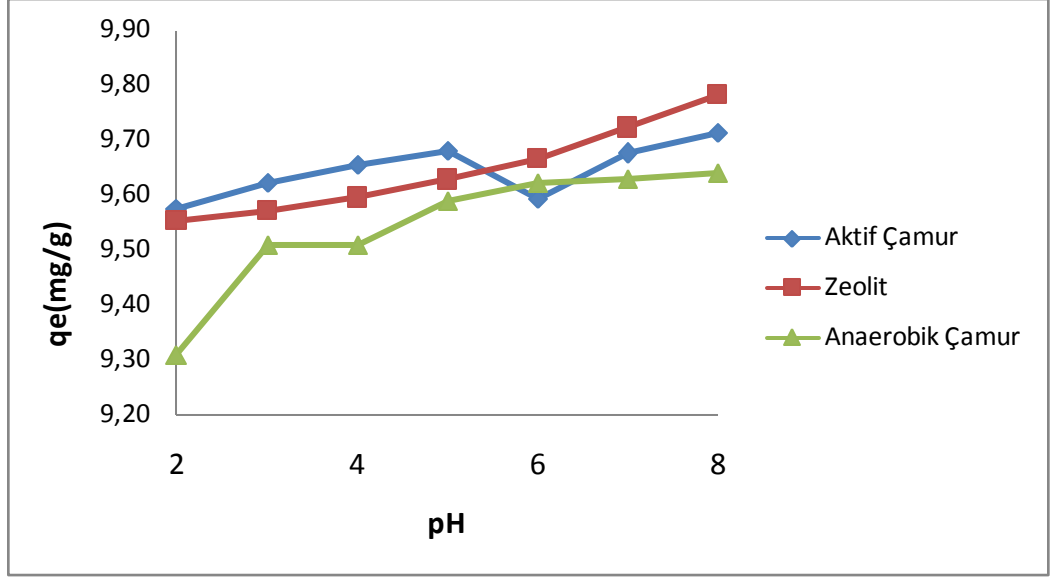
Çizelge 5.2'de M.RED için optimum pH'lar ve Çizelge 5.3'de Ni(II) ve E.RED için optimum pH'lar verilmiştir.

Çizelge 5.2 M.RED ve farklı adsorbentler için optimum pH'lar

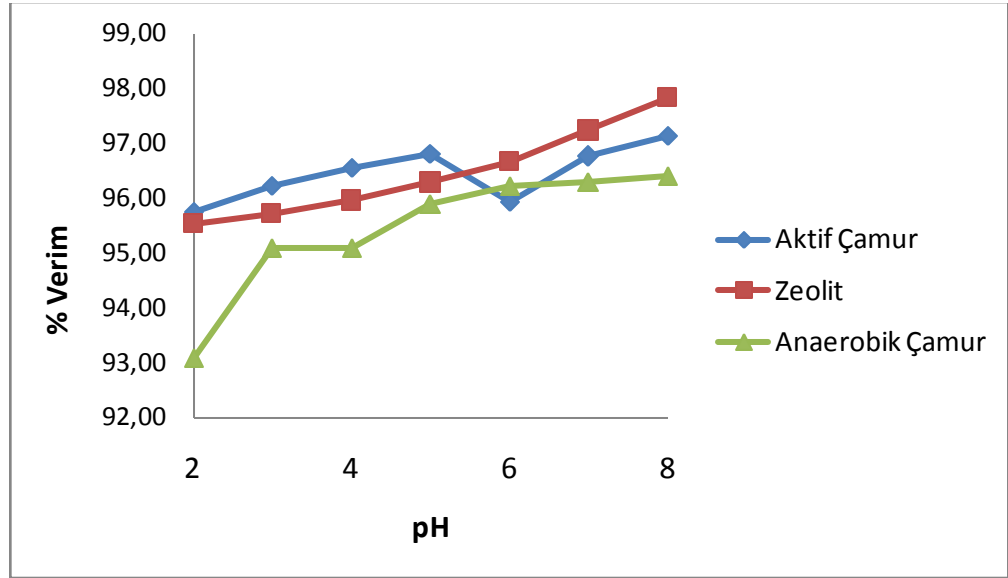
	Optimum pH	Giderim verimi(%)	qe(mg/g)
Aktif Çamur	5	96.8	9.68
Anaerobik Çamur	5	96.3	9.63
Zeolit	6	96.25	9.62

Çizelge 5.3 E.RED ve Ni(II) için optimum pH'lar

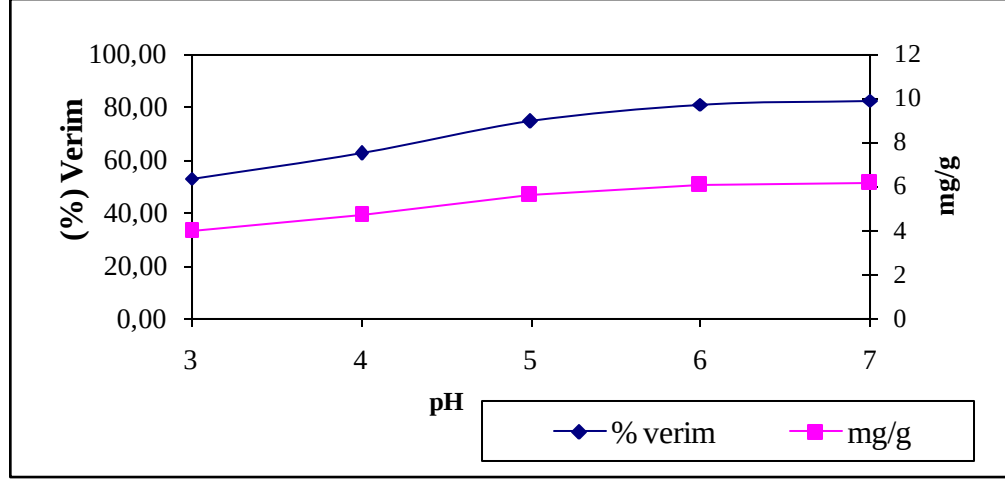
	Optimum pH	Giderim verimi(%)	qe(mg/g)
Ni(II)-Zeolit	6	81.33	6.1
E.RED-M.aktif çamur	5	87.55	8.76



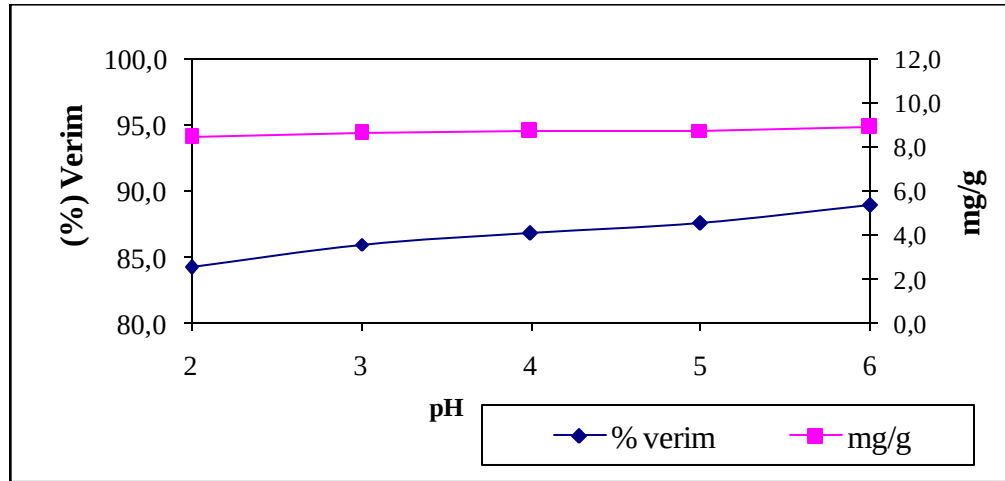
Şekil: 5.13 pH'n etkisi; M.RED'in adsorpsiyon kapasiteleri (Co: 100 mg/L, pH:2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0, Xo:10 g/L, T: 20 °C, temas süresi:2 sa)



Şekil 5.14 pH'n etkisi; M.RED'nin % giderim verimleri (M.RED için Co: 100 mg/L, pH:2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, Xo:10 g/L, T: 20 °C, temas süresi:2 sa)



Şekil 5.15 pH'nin etkisi; Ni(II) biyosorpsiyon (zeolit) kapasitesi ve % giderim verimi (Şartlar; Ni(II), Co:75 mg/L, pH:3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, Xo:10 g/L, T: 10°C, temas süresi:2 sa)



Şekil 5.16 pH'nin etkisi; E.RED biyosorpsiyon (modifiye aktif çamur) kapasitesi ve % giderim verimi (Şartlar; Ni(II), Co:75 mg/L, pH:3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, Xo:10 g/L, T: 10 °C, temas süresi:2 sa)

Sulu çözeltilerde gerçekleştirilen adsorpsiyon/biyosorpsiyon proseslerinde pH'ya bağlı olarak ortamın iyonik yükü ve adsorbentin/biyosorbentin yüzey özellikleri değişmektedir. Kuvvetli asidik ortamlarda kullanılan adsorbentlerin/biyosorbentlerin yüzeyleri H^+ değişimi bakımından daha yoğundur. Bu nedenle hidrojen iyonları ile aynı yüke sahip Ni(II) iyonlarının adsorbentin/biyosorbentin yüzeyine tutunma ihtimali azalmaktadır. Ortam pH'nın arttırılmasıyla yüzeydeki pozitif yük yoğunluğu azalırken negatif yük yoğunluğu

artmaktadır. Böylece (-) yüklü yüzeyler ile Ni(II) ve katyonik boya olan M.RED'nin elektrostatik etkileşimi artacaktır. Ancak Ni(II) ve M.RED'nin düşük pH değerlerinde de adsorpsiyon/biyosorpsiyon kapasitelerinin fazla değişmemeleri (+) yükle kaplanan adsorbent ve biyosorbente elektrostatik çekimin yanı sıra iyon değişiminin de olabileceğinin göstergesi olabilir (Muhammad vd., 2010; Graham vd., 2001; Müjde ve Özer 2003).

Ayrıca pH'ın 6'dan büyük değerlerinde ise çözeltideki Ni(II) iyonlarının hidrolizi ile farklı hidrokso Ni(II) iyonları oluşmakta ve sonuçta Ni(II) iyonları nikel (II) hidroksit olarak çökmeye başlamaktadır. pH>7 ise sulu çözeltiden Ni(II) gideriminde hem adsorpsiyon hem de çökeltme ile giderim görülmektedir.

HTAB yardımıyla E.RED gideriminde, modifiye edilen aktif çamur kullanılarak giderim verimini ve biyosorpsiyon kapasitesini artırmak amaçlanmış olup optimum parametreler tekrar belirlenmiştir.

5.3. Başlangıç Kirletici Konsantrasyonunun Adsorpsiyon/Biyosorpsiyona Etkisi

Başlangıç Ni(II), M.RED ve E.RED derişiminin adsorpsiyon/biyosorpsiyon kapasitesine etkisi, başlangıç kirletici derişimi 25-200 mg/L, 2 saat temas süresinde 20°C oda sıcaklığında, Ni(II), M.RED ve E.RED için belirlenen optimum pH olacak şekilde çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.17, Şekil 5.18, Şekil 5.19 ve Şekil 5.20'da verilmiştir. Şekiller incelendiğinde Şekil 5.17'de M.RED başlangıç kirletici derişimi arttıkça, birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan kirletici miktarının arttığı görülmektedir. Grafikte her üç adsorbent için aynı adsorplama kapasitesinde olduğu gözlenmektedir. Şekil 5.18'de M.RED'nin giderim verimlerine bakıldığında 25 mg/L kirletici derişiminde %97, %97 ve %96 giderim verimi sağlanırken 250 mg/L kirletici derişiminde giderim verimi M.RED için % 94, % 94 ve % 92 ye inmiştir.

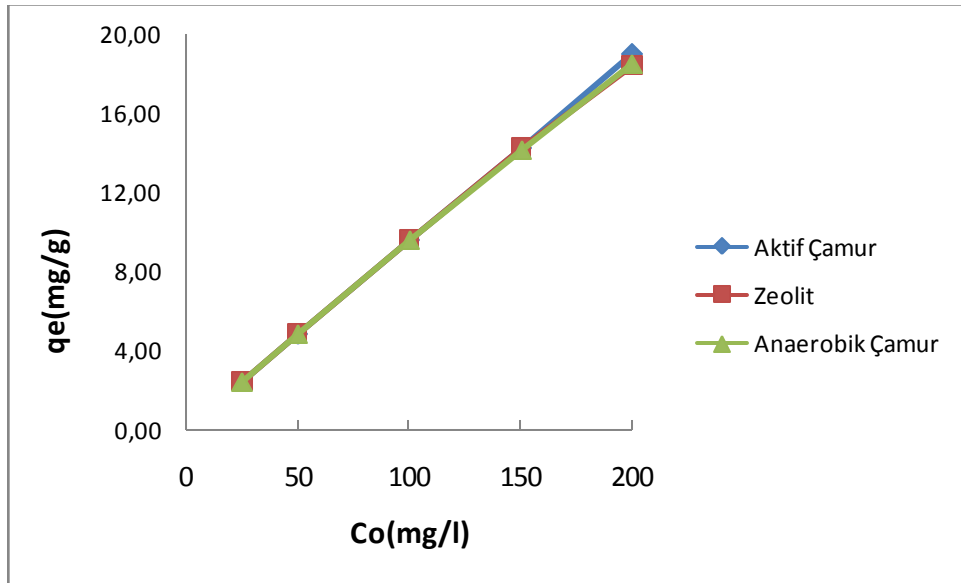
Çizelge 5.4'de M.RED için optimum konsantrasyonlar ve Çizelge 5.5'de Ni(II)-zeolit ve E.RED-modifiye aktif çamur için optimum konsantrasyonlar verilmiştir.

Çizelge 5.4 M.RED ve farklı adsorbentler için optimum konsantrasyonlar(C_o)

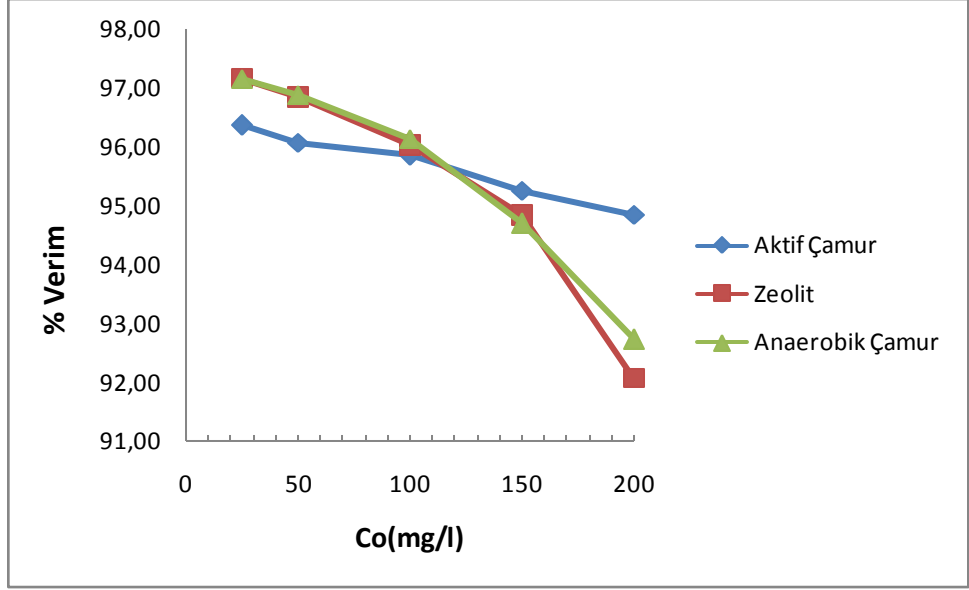
	Optimum C_o	Giderim verimi (%)	q_e (mg/g)
Aktif Çamur	100	95.86	9.59
Anaerobik Çamur	100	96.14	9.61
Zeolit	100	96.0	9.60

Çizelge 5.5 E.RED ve Ni(II) için optimum konsantrasyonlar(C_o)

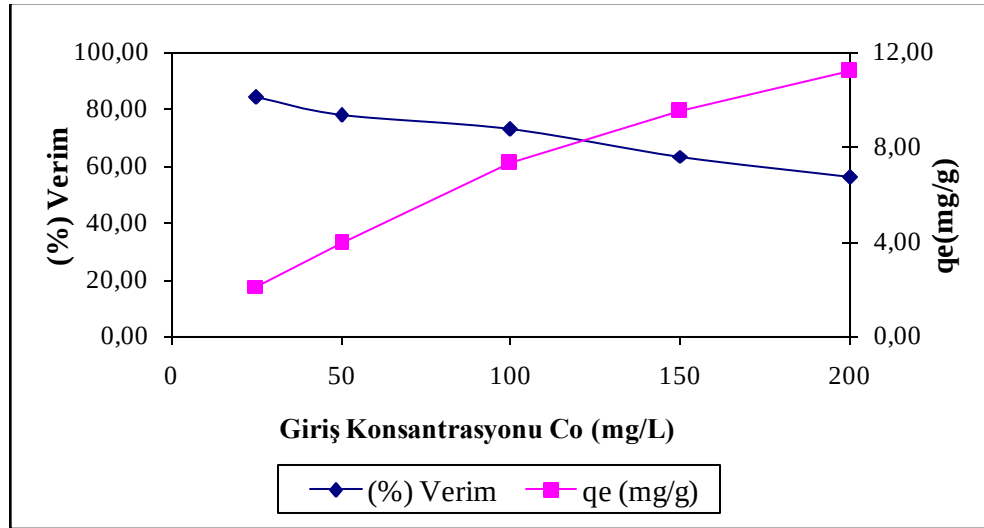
	Optimum C_o	Giderim verimi (%)	q_e (mg/g)
Ni(II)-Zeolit	100	78.0	3.9
E.RED-Mod.aktif çamur	100	87.11	8.71



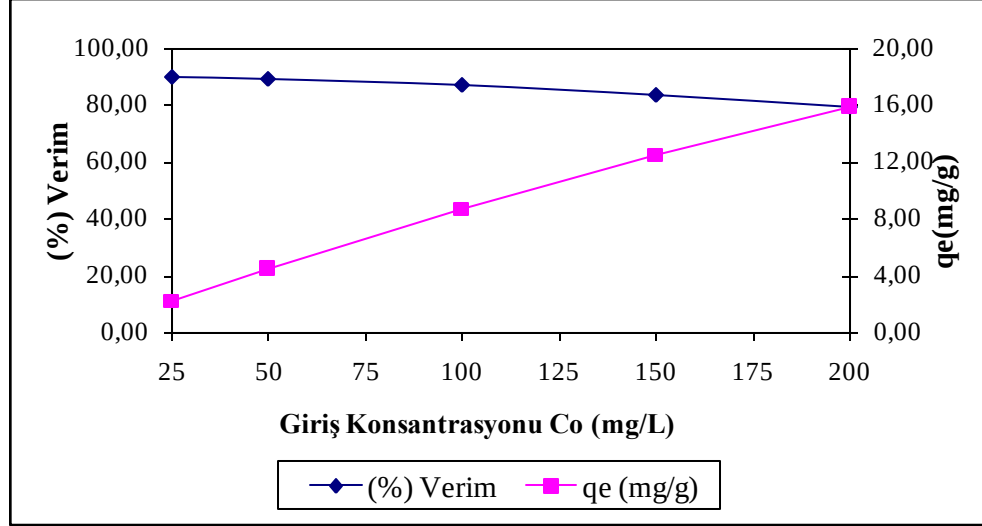
Şekil 5.17 Başlangıçtaki kirletici derişiminin etkisi; M.RED adsorpsiyon kapasitesi, (Şartlar; için pH: 5.0, 5.0, 6.0, X_o : 10 g/L, temas süresi: 2 sa, T:20 °C).



Şekil 5.18 Başlangıçtaki kirletici derişiminin etkisi; M.RED'nin % giderim verimi (Şartlar; pH: 5.0, 5.0, 6.0, X_o : 10 g/L, temas süresi: 2 sa, T:20 °C).



Şekil 5.19 Başlangıçtaki kirletici derişiminin etkisi; Ni(II)'nin adsorpsiyon (zeolit) kapasitesi ve % verimi (Şartlar; pH: 5.0, X_o :10 g/L, temas süresi: 2 sa, T: 20°C)



Şekil 5.20 Başlangıçtaki kirletici derişiminin etkisi; E.RED'nin % giderim verimi ve kapasitesi (Şartlar; pH: 6,0, X_0 :10 g/L, temas süresi: 2 sa, T: 20 °C)

Başlangıç E.RED derişiminin biyosorpsiyon kapasitesine etkisi, başlangıç kirletici derişimi 25-200 mg/L, 2 saat temas süresinde, 1 gram modifiye aktif çamur kullanılarak ve 20 °C oda sıcaklığı olacak şekilde çalışılmıştır.

Yapılan deney sonucu optimum konsantrasyonun 100 mg/L olduğu ve bu konsantrasyonda maksimum biyosorpsiyon kapasitesinin 8,7 mg/g ve giderim veriminin de % 87,11 olduğu Çizelge 5.4'da görülmektedir.

5.4. Adsorbent/Biyosorbent Derişiminin Adsorpsiyon/Biyosorpsiyona Etkisi

Adsorbent/biyosorbent miktarının adsorpsiyonun/biyosorpsiyonun kapasitesini etkilediği yapılan literatür çalışmalarından bilinmektedir. Bu nedenle M.RED, E.RED ve Ni(II) iyonunun zeolitle adsorpsiyona, anaerobik ve aktif çamurun biyosorpsiyona etkisi araştırılmıştır.

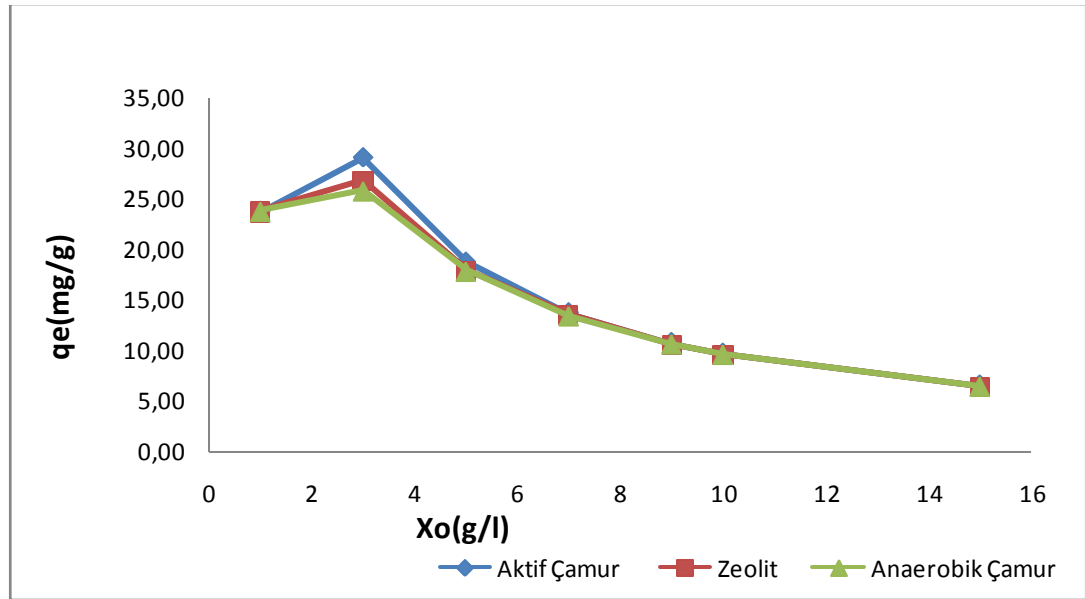
Çizelge 5.6'de M.RED için optimum dozajlar ve Çizelge 5.7'de Ni(II) ve E.RED için optimum dozajlar verilmiştir.

Çizelge 5.6 M.RED için optimum dozajlar

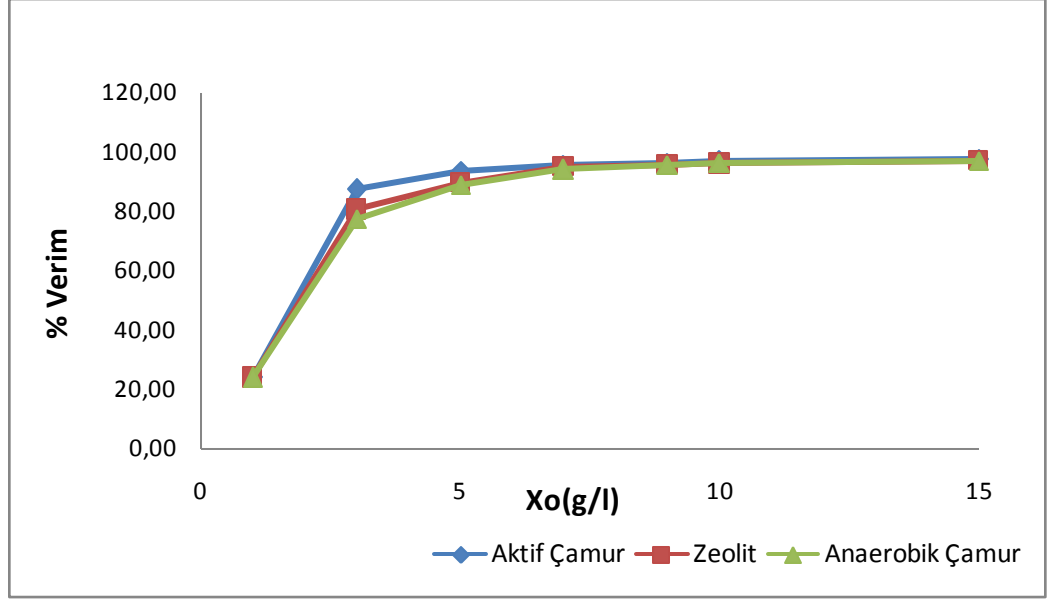
	Optimum Dozaj, m(g/100 ml)	Giderim verimi (%)	qe(mg/g)
Aktif Çamur	1	96.75	9.68
Anaerobik Çamur	1	96.16	9.62
Zeolit	1	96.08	9.61

Çizelge 5.7 E.RED ve Ni(II) için optimum dozajlar

	Optimum Dozaj, m(g/100 ml)	Giderim verimi (%)	qe(mg/g)
Ni(II)-Zeolit	1	74.	7.4
E.RED-Mod.aktif çamur	1	87.22	8.72

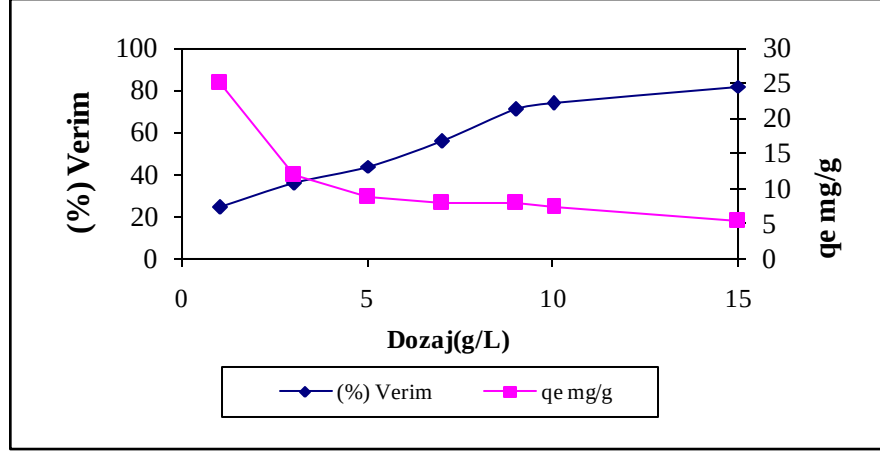


Şekil 5.21 Adsorbent/Biyosorbent derişiminin etkisi; M.RED'nin adsorpsiyon (zeolit) kapasitesi, (Şartlar; M.RED için pH: 5.0, 5.0, 6.0, Co: 100mg/L, temas süresi: 2 sa, T: 20 °C)

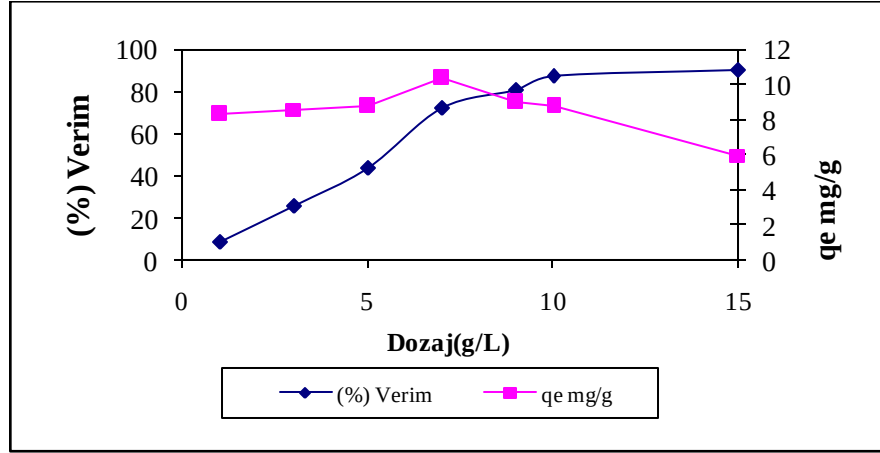


Şekil 5.22 Adsorbent/Biyosorbent derişiminin etkisi; M.RED'nin % giderim verimi (Şartlar; pH:5,0,5,0,6,0, Co:100mg/L, temas süresi: 2sa, T:20 °C).

Biyosorbent derişimi arttıkça kirleticinin çözeltiden giderim veriminin artması ise şu şekilde açıklanabilir. Biyosorpsiyon bir yüzey işlemi olduğu için, biyosorplama gücü yüzey özelliklerinin önemli bir fonksiyonudur. Biyosorbentin yüzey özellikleri arasından biyosorpsiyon işlemini etkileyen en önemli parametre yüzey alanı değeridir ve artan yüzey alanı değeri ile kirleticinin giderim verimi artış gösterir; fakat bu artış orantılı değildir. Dolayısıyla gözenekli malzemeler ve çok küçük parçalara bölünmüş ve yüzey alanı artırılmış olan katılarda yüksek giderim verimi sağlanmaktadır (Gürbüz, 2006).



Şekil 5.23 Adsorbent/Biyosorbent derişiminin etkisi; Ni(II)'in adsorpsiyon (zeolit) kapasitesi ve % giderim verimi (Şartlar; için pH: 6.0, Co:100mg/L, temas süresi: 2 sa, T: 20°C)



Şekil 5.24 Adsorbent/Biyosorbent derişiminin etkisi; E.RED'in % giderim verimi ve sorpsiyon kapasitesi(Şartlar;pH:5.0, Co:100mg/L, temas süresi: 2sa, T:20°C)

5.5. Temas Süresinin Adsorpsiyona/Biyosorpsiyona Etkisi

M.RED, E.RED ve Ni(II) iyonunun adsorpsiyonun ve biyosorpsiyonuna temas süresinin etkisini belirleyebilmek için farklı temas sürelerinde (2.5-5-7.5-10-15-30-45-60-120-180-240-360-1440 dk) çalışmalar yürütülmüştür. Şekil 5.25 ve Şekil 5.26'de M.RED için temas süresinin adsorpsiyon kapasitesi ve giderim verimine etkisi gösterilmektedir. Şekil 5.25'de temas süresinin artması ile birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan miktarın artış gösterdiği görülmektedir. Şekil 5.26'de temas süresinin artması ile M.RED'nin giderim veriminin arttığı

görülmektedir. M.RED'nin giderimi 2 saatten sonra sabit kaldığı ve giderim veriminin % 99'da sabitlendiği belirlenmiştir.

Bustard ve ark.(1998), yaptıkları *K.marxianus* IMB3 ile Remazol Golden Yellow'un adsorpsiyonu ile ilgili çalışmada bu artışı nedenini kirlenici madde ile adsorbent arasındaki işbirliği olarak açıklamışlardır.

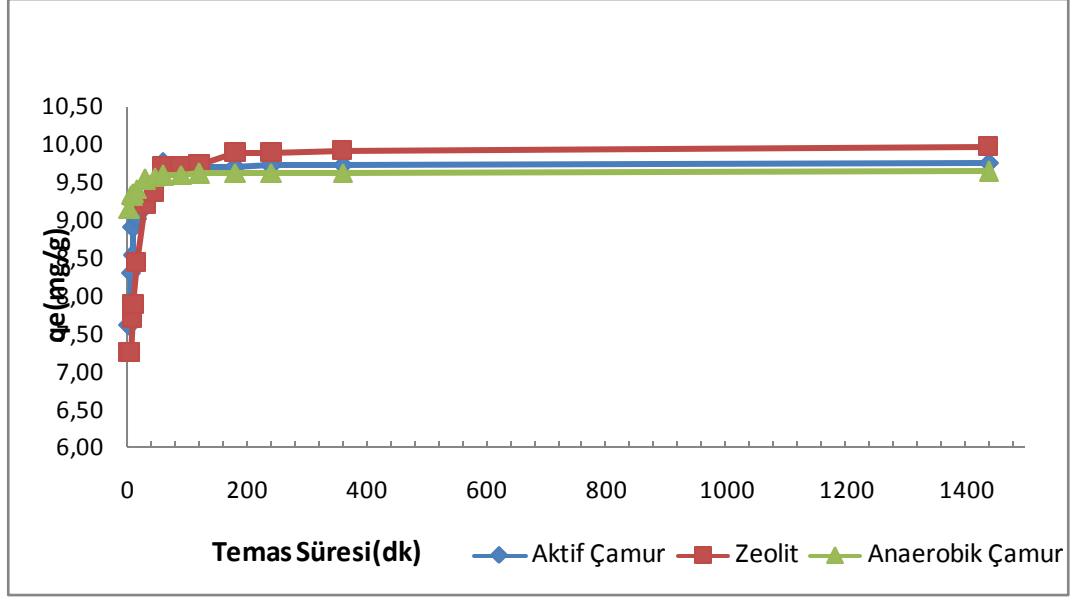
Çizelge 5.8'da M.RED için optimum temas süreleri ve Çizelge 5.9'de Ni(II)ve E.RED için optimum temas süreleri verilmiştir.

Çizelge 5.8 M.RED için optimum temas süreleri

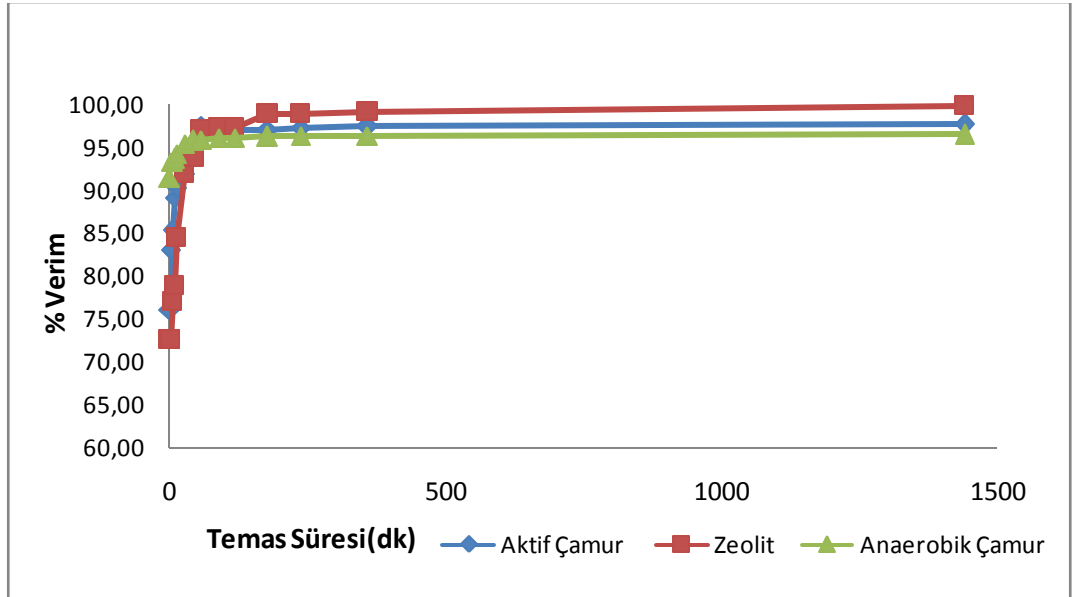
	Optimum temas süresi(dk)	Giderim verimi (%)	qe(mg/g)
Aktif Çamur	60	97.54	9.75
Anaerobik Çamur	60	95.95	9.60
Zeolit	60	97.08	9.71

Çizelge 5.9 Ni(II)ve E.RED için optimum temas süreleri

	Optimum temas süresi	Giderim verimi(%)	qe(mg/g)
Ni(II)-Zeolit	60	77.	7.7
E.RED-Mod.aktif çamur	60	87.39	8.74



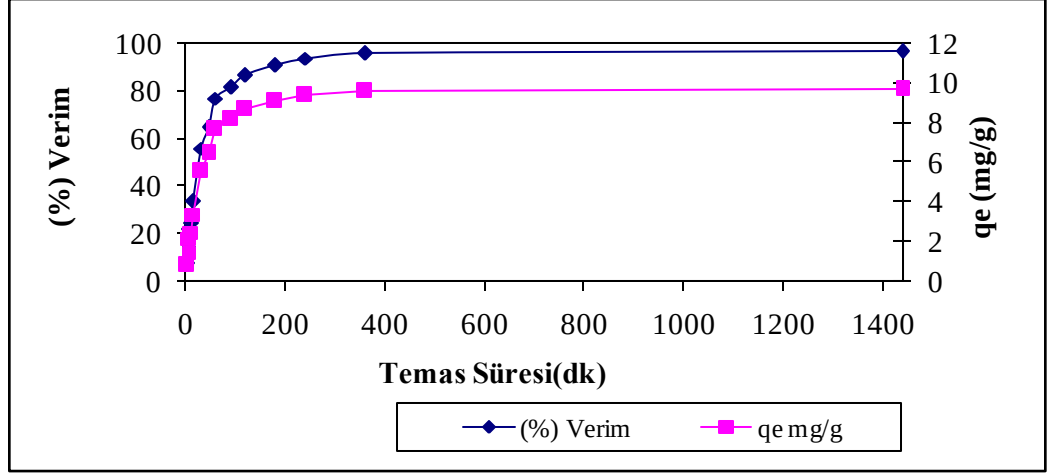
Şekil 5.25 Temas süresinin etkisi; M.RED'in adsorpsiyon kapasitesi (Şartlar; pH: 5.0, 5.0, 6.0, X_o :10 g/L, C_o :100 mg/L, T: 20 °C).



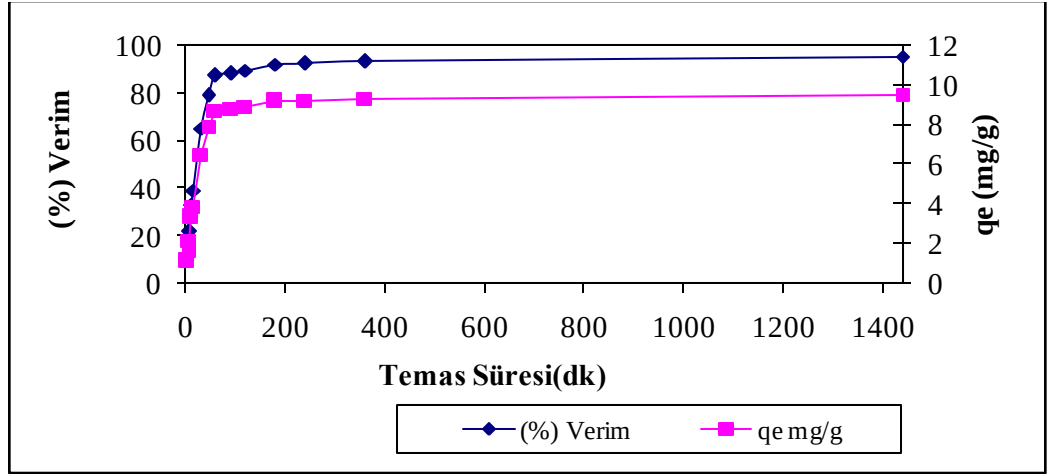
Şekil 5.26 Temas süresinin etkisi; M.RED'in % giderim verimi (Şartlar; pH: 5.0, 5.0, 6.0, X_o :10 g/L, C_o :100 mg/L, T: 20 °C).

Şekil 5.27'de görüldüğü gibi temas süresi arttıkça Ni(II)'nin giderim verimi ve adsorpsiyon kapasitesi artmıştır.

Şekil 5.28'de ise temas süresi arttıkça birim biyosorbent kütlelerinde biyosorplanan E.RED miktarları ve giderim veriminin arttığı görülmektedir.



Şekil 5.27 Temas süresinin etkisi; Ni(II) adsorpsiyon (zeolit) kapasitesi ve % verimi (Şartlar; pH: 6.0, X_o :10 g/L, C_o : 100mg/L, T: 20 °C)



Şekil 5.28 Temas süresinin etkisi; E.RED'in modifiye aktif çamurla %giderim verimi ve sorpsiyon kapasitesi (Şartlar; pH:5.0, X_o :10 g/L C_o :100mg/L, T:20°C)

Modifiye edilen kullanılan aktif çamur E.RED giderilmesi amaçlanmıştır. Bu nedenle pH 5.0'de, oda sıcaklığında, 10 gr/L biyosorbent kullanılarak E.RED iyonlarının biyosorpsiyonuna temas süresinin etkisini belirleyebilmek için farklı temas sürelerinde (15-30-60-120-240-360-1440 dk) çalışmalar yürütülmüştür. Yapılan deneysel çalışma sonucu optimum temas süresinin 60 dakika olduğu ve buna karşılık gelen maksimum biyosorpsiyon kapasitesinin 8.74 mg/g, giderim veriminin de % 87.4 olduğu bulunmuştur.

5.6. Sıcaklığın Adsorpsiyona/Biyosorpsiyona Etkisi

Sıcaklığın birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan M.RED, E.RED ve Ni(II)'ye etkisi optimum pH değeri olarak saptanan sırasıyla pH 5.0, 5.0 ve 6.0, başlangıç M.RED, E.RED ve Ni(II) iyonlarının 100, 100 ve 100 mg/L derişiminde, temas süresi M.RED, E.RED ve Ni(II) için 60, 60 ve 60 dk ve M.RED, E.RED ve Ni(II) için X_0 10, 10 ve 10 g/L olacak şekilde sıcaklık 20-50°C aralığında değiştirilerek incelenmiştir. Şekil 5.29 ve Şekil 5.30'da M.RED için farklı sıcaklıklarda, birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan miktarlar ve giderim verimleri gösterilmektedir.

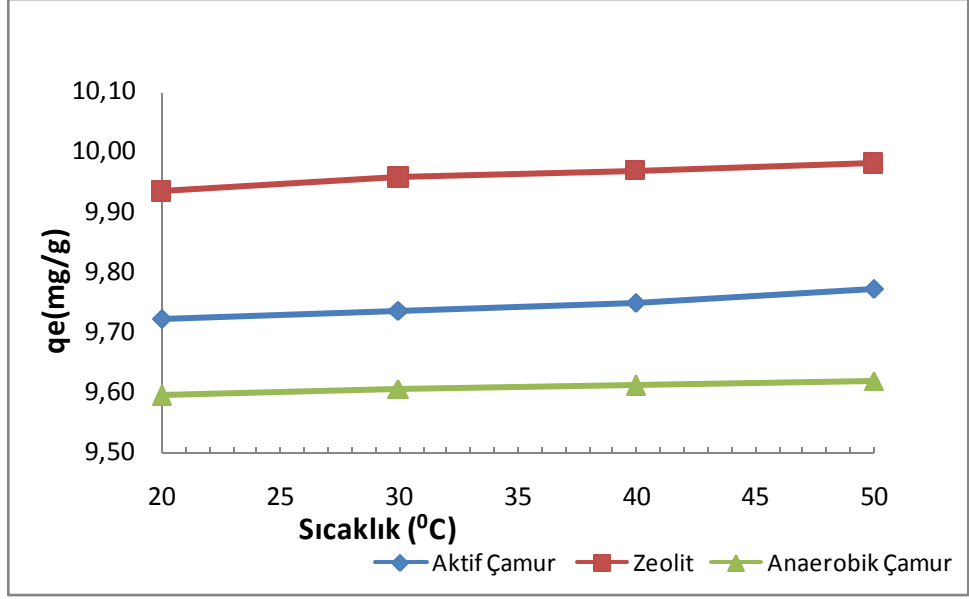
Çizelge 5.10'de M.RED için optimum sıcaklıklar ve Çizelge 5.11'de Ni(II) ve E.RED için optimum sıcaklıklar verilmiştir.

Çizelge 5.10 M.RED için optimum sıcaklıklar

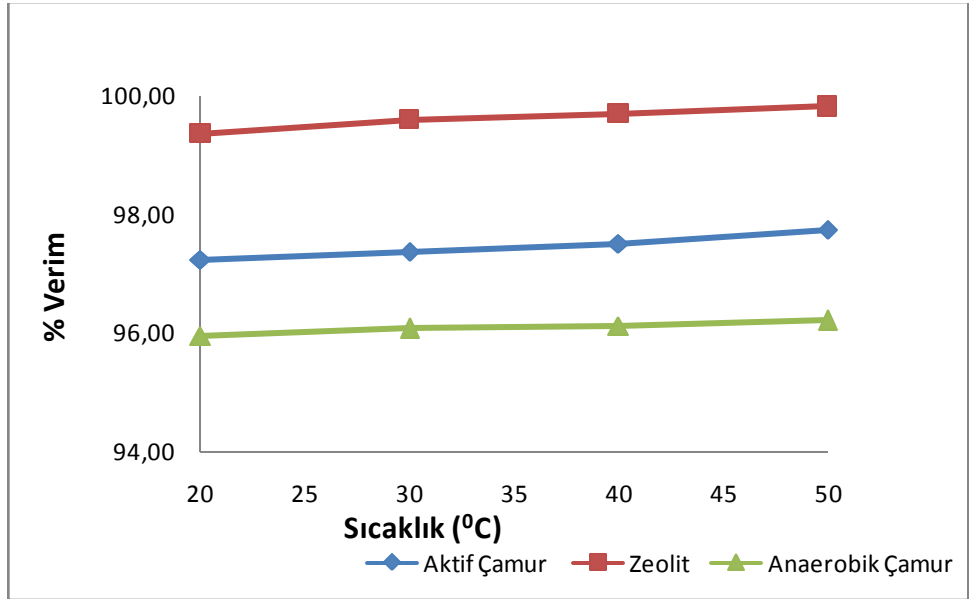
	Optimum Sıcaklık	Giderim verimi (%)	qe(mg/g)
Aktif Çamur	20	97.23	9.72
Anaerobik Çamur	20	95.95	9.60
Zeolit	20	99.35	9.94

Çizelge 5.11 Ni(II) ve E.RED için optimum sıcaklıklar

	Optimum Sıcaklık	Giderim verimi (%)	qe(mg/g)
Ni(II)-Zeolit	20	76.45	7.65
E.RED-Mod.aktif çamur	20	88.67	8.87



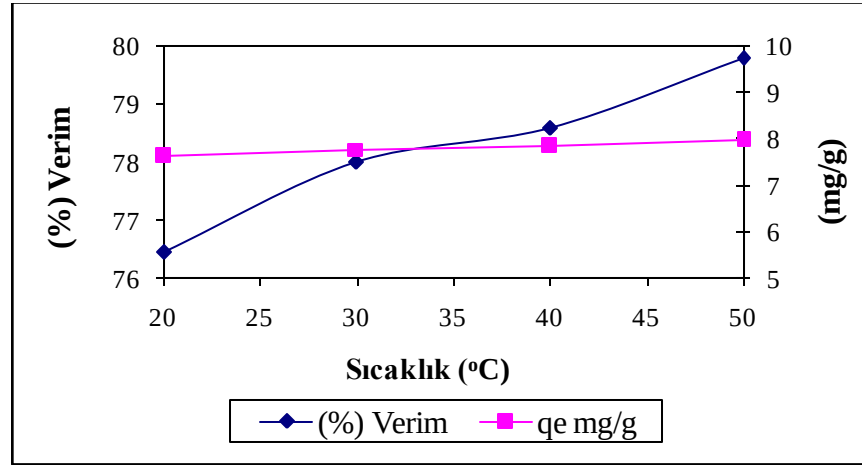
Şekil 5.29 Sıcaklık değişiminin adsorpsiyona/biyosorpsiyona etkisi; M.RED'in adsorpsiyon kapasitesi, (Şartlar; M.RED için pH: 5.0, 5.0, 6.0, X_o : 10 g/L, Co :100mg/L, temas süresi: 60 dk).



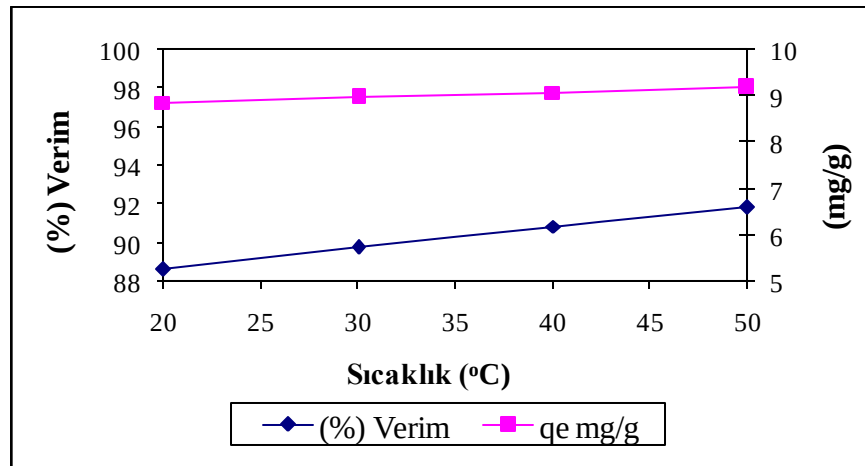
Şekil 5.30 Sıcaklık değişiminin adsorpsiyona/biyosorpsiyona etkisi; M.RED'in % giderim verimi (Şartlar; M.RED için pH: 5.0, 5.0, 6.0, X_o : 10 g/L, Co : 100 mg/L, temas süresi: 60 dk).

Şekil 5.31 Ni(II) iyonlarının zeolite adsorpsiyonun kapasitesine ve giderim verimine sıcaklığın etkisi, Şekil 5.32'da E.RED'in modifiye aktif çamura biyosorpsiyonunun kapasitesine ve giderim verimine sıcaklığın etkisi, farklı

sıcaklıklarda birim biyosorbent ağırlığı başına biyosorplanan miktarlar ve giderim verimleri gösterilmektedir.



Şekil 5.31 Sıcaklık değişiminin adsorpsiyona/biyosorpsiyona etkisi; Ni(II)'nin adsorpsiyon (zeolit) kapasitesi ve % verimi, (Şartlar; pH: 6.0, X_0 : 10 g/L C_0 : 100 mg/L, temas süresi: 60 dk)



Şekil 5.32 Sıcaklık değişiminin adsorpsiyona/biyosorpsiyona etkisi; E.RED'nin % giderim verimi ve kapasitesi (Şartlar; pH: 5.0, X_0 : 10 g/L C_0 : 100 mg/L, temas süresi: 60 dk)

Sıcaklık arttıkça, biyosorbentın biyosorplama kapasitesindeki azalma biyosorpsiyon prosesinin ekzotermiği ile açıklanabilir. Bu da bize sıcaklığın artmasıyla, biyosorbentın yapısının değiştiğini ya da iyon değişimlerinin yüksek sıcaklıklarda biyosorpsiyon prosesinin genellikle daha az olduğunu göstermektedir. Fiziksel biyosorpsiyonda da sıcaklık artışıyla biyosorpsiyon miktarı azalmaktadır (Chu ve Chen 2002; Zhou ve Banks, 1993).

5.7. İzoterm Modellerinin Elde Edilmesi

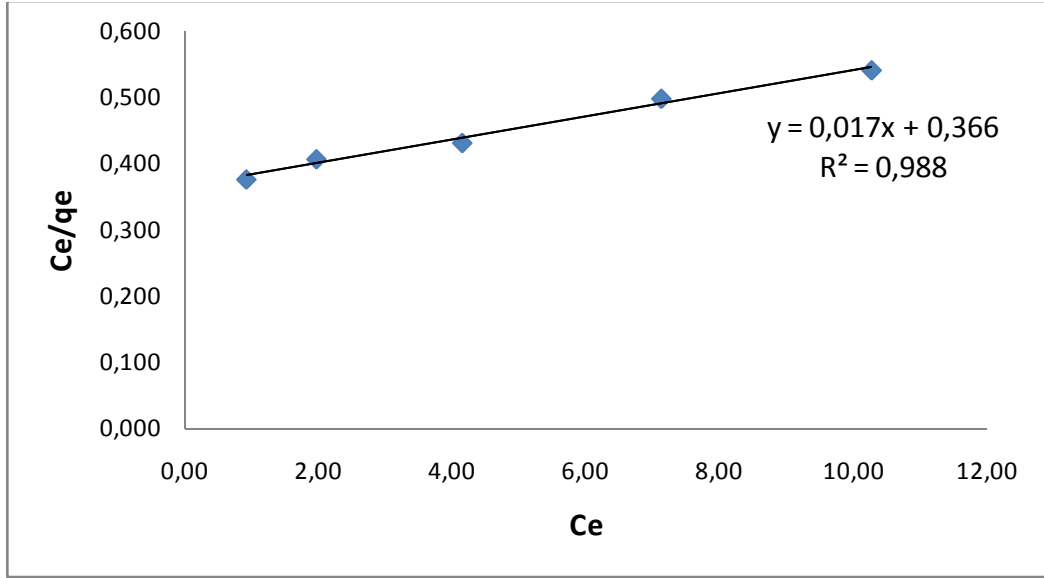
M.RED boyasının her üç adsorbente (zeolit, aktif ve anaerobik çamur) adsorpsiyonunda, M.RED için sırasıyla pH: 5.0, 5.0 ve 6.0'de ve 20°C sıcaklıkta elde edilen q_{den} ve C_{den} değerleri Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modellerine uyarlanmıştır. Benzer şekilde Ni(II)-zeolit ve E.RED-modifiye aktif çamur için sırasıyla pH: 6.0, ve 5.0'de ve 20°C sıcaklıkta elde edilen q_{den} ve C_{den} değerleri izoterm uygulamalarında kullanılmıştır.

Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) Modeli:

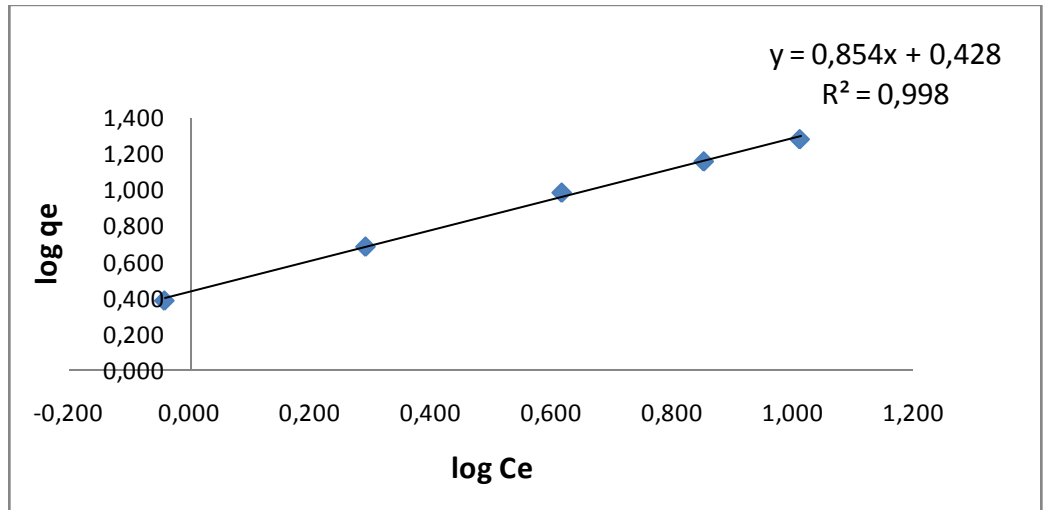
M.RED boyasının zeolit, aktif ve anaerobik çamura adsorpsiyonunda sırasıyla pH: 5.0, 5.0 ve 6.0'de, 20°C'de farklı başlangıç kirletici konsantrasyonunda elde edilen Langmuir ve Freundlich izotermi M.RED için sırasıyla Şekil 5.33, Şekil 5.34, Şekil 5.35, Şekil 5.36, Şekil 5.37 ve Şekil 5.38'de gösterilmektedir.

Freundlich izotermindeki K_F değeri adsorpsiyon kapasitesin (L/g), n değeri ise adsorpsiyon yoğunluğunu verir. $n > 1$ değeri adsorpsiyon işleminin istenilen düzeyde olduğunu göstermektedir. n 'nin değeri sıfıra ne kadar yakınsa sistem o ölçüde heterojendir. M.RED boyasının aktif çamura adsorpsiyonu için $n:1.17$ $K_F:2.68$, zeolit için $n:1.51$ $K_F:3.40$ ve anaerobik çamur için $n:1.48$ $K_F: 3.4$ olarak hesaplanmıştır. M.RED'nin adsorpsiyonunda $n > 1$ olduğu gözlenmiştir. Bu değer 1'den büyük olması M.RED'i etkin olarak adsorplayabildiğini göstermektedir.

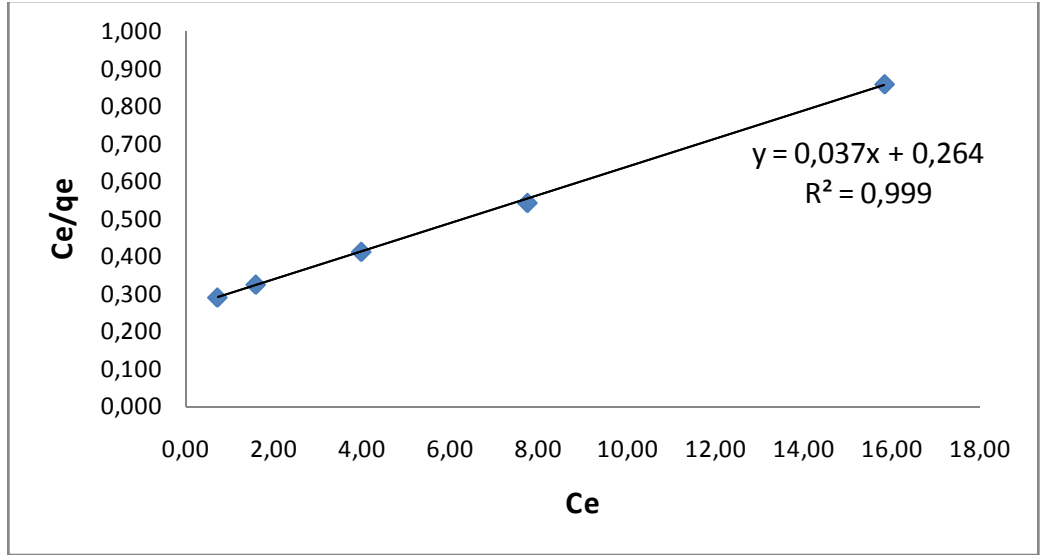
Ni(II) ve E.RED iyonlarının anaerobik çamura biyosorpsiyonunda sırasıyla pH: 6.0 ve 5.0'de, 20°C'de farklı başlangıç kirletici konsantrasyonunda elde edilen Langmuir ve Freundlich izotermi Ni(II) ve E.RED için sırasıyla Şekil 5.39, Şekil 5.40 ve Şekil 5.41, Şekil 5.42'de gösterilmektedir. K_F değeri adsorpsiyon kapasitesin (L/g), n değeri ise adsorpsiyon yoğunluğunu verir. $n > 1$ değeri adsorpsiyon işleminin istenilen düzeyde olduğunu göstermektedir. n 'nin değeri sıfıra ne kadar yakınsa sistem o ölçüde heterojendir. Ni(II) için $n:1.81$ $K_F: 1.3$ ve E.RED için $n:1.44$ $K_F: 1.31$ olarak hesaplanmıştır. Ni(II) ve E.RED'in biyosorpsiyonunda $n > 1$ olduğu gözlenmiştir. Bu değer 1'den büyük olması Ni(II) ve E.RED'in etkin olarak adsorplayabildiğini göstermektedir.



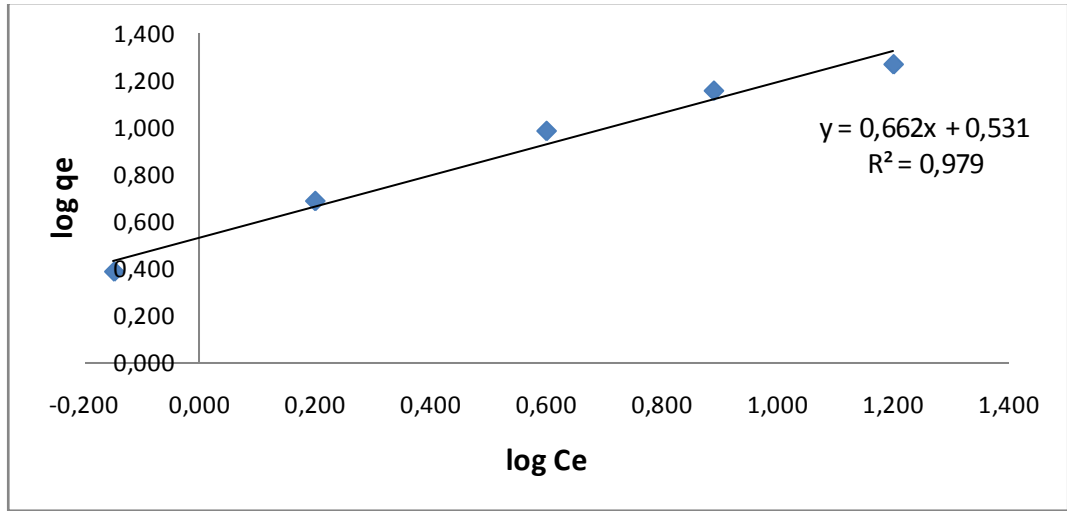
Şekil 5.33 M.RED boyasının aktif çamura biyosorpsiyonunda elde edilen Langmuir İzotermi



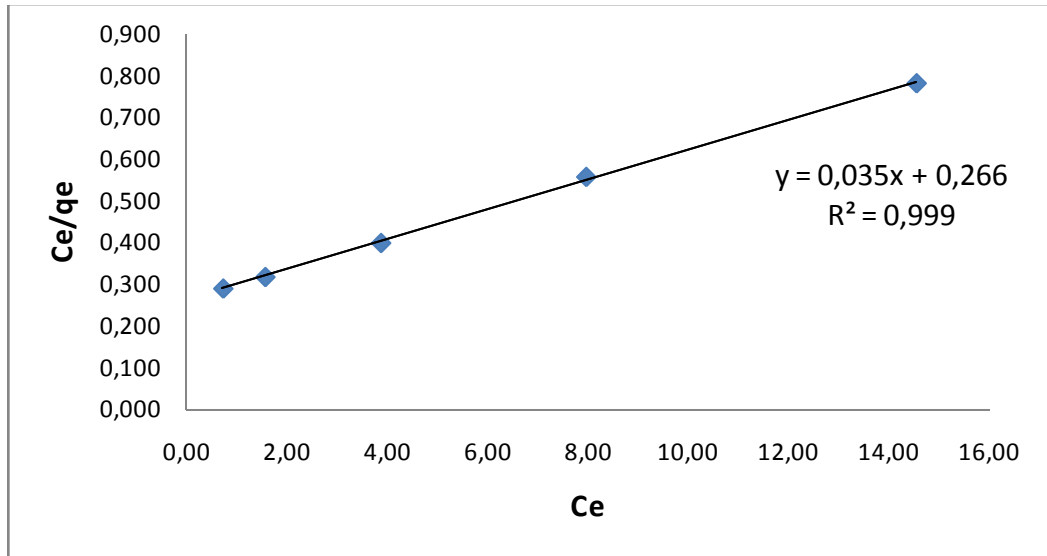
Şekil 5.34 M.RED boyasının aktif çamura biyosorpsiyonunda elde edilen Freundlich İzotermi



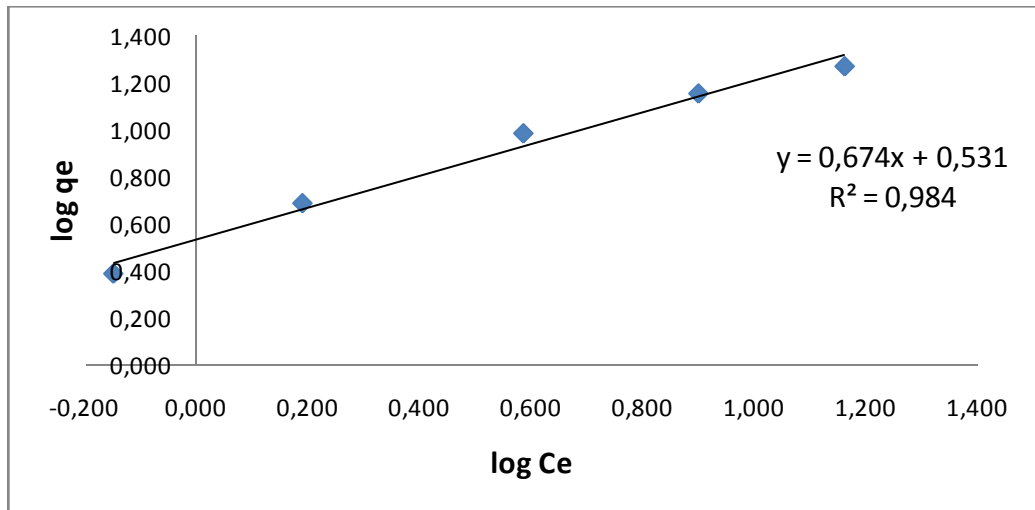
Şekil 5.35 M.RED boyasının zeolite adsorpsiyonunda elde edilen Langmuir İzotermi



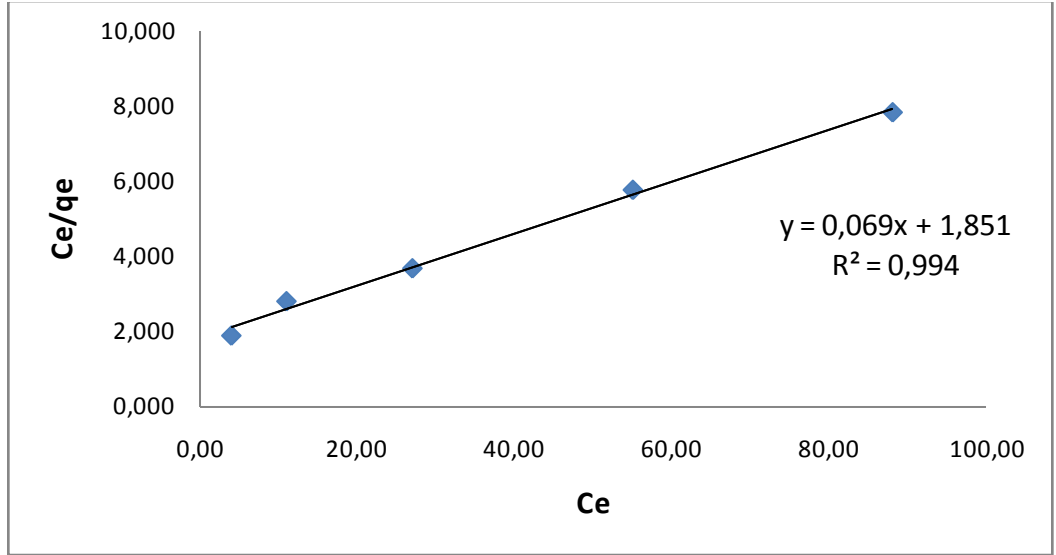
Şekil 5.36 M.RED boyasının zeolite adsorpsiyonunda elde edilen Freundlich İzotermi



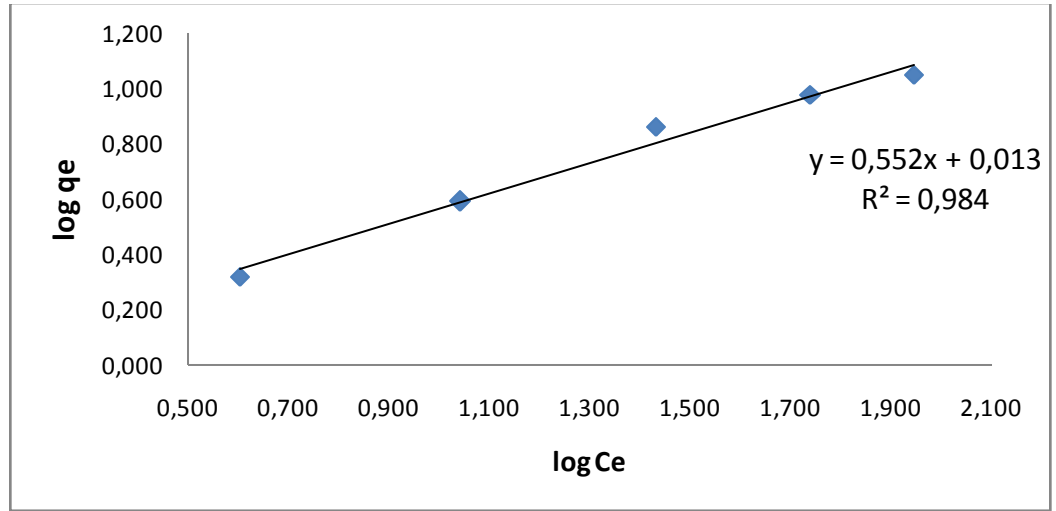
Şekil 5.37 M.RED boyasının anaerobik çamura adsorpsiyonunda elde edilen Langmuir İzotermi



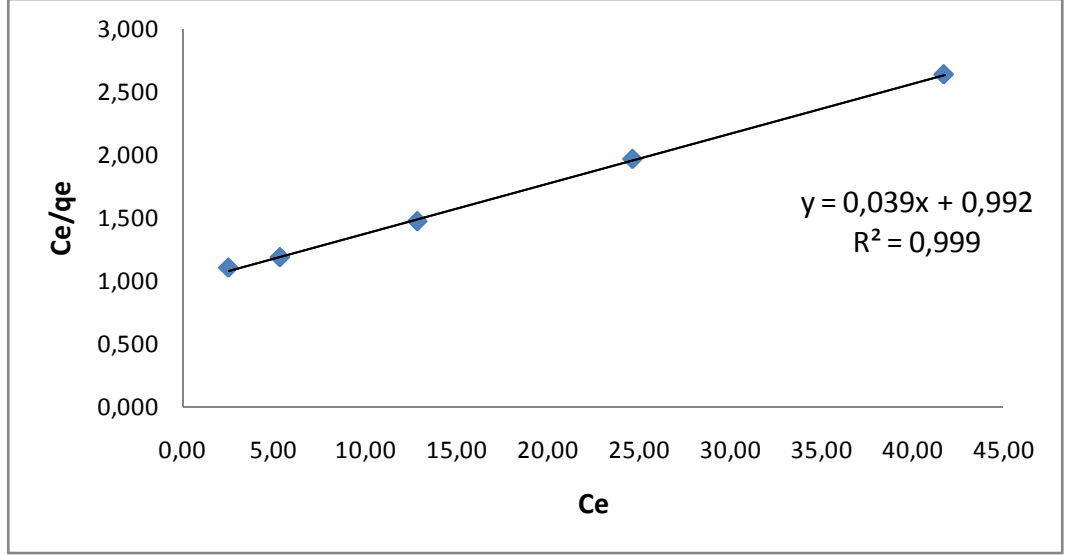
Şekil 5.38 M.RED boyasının anaerobik çamura biyosorpsiyonunda elde edilen Freundlich İzotermi



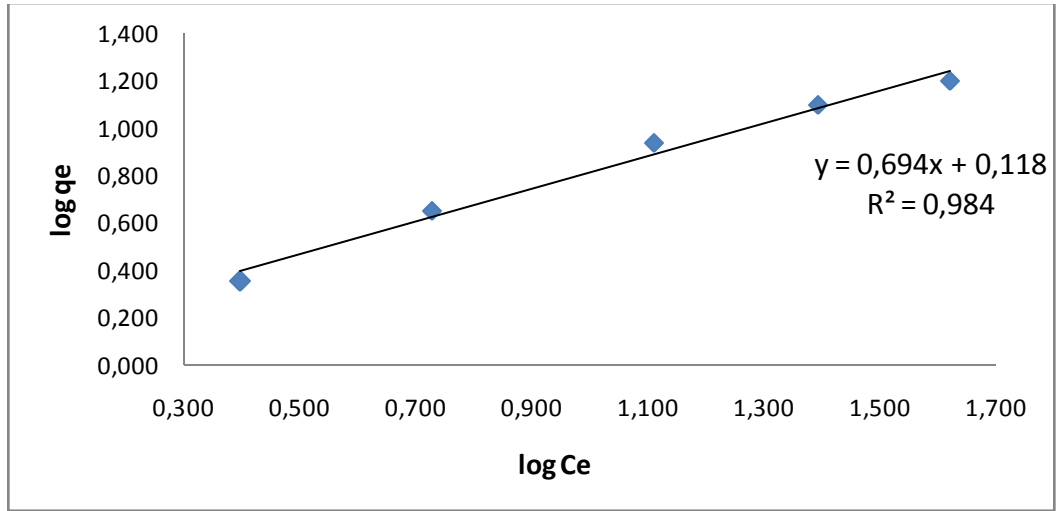
Şekil 5.39 Ni(II) iyonlarının anaerobik çamura biyosorpsiyonunda elde edilen Langmuir İzotermi



Şekil 5.40 Ni(II) iyonlarının anaerobik çamura biyosorpsiyonunda elde edilen Freundlich İzotermi



Şekil 5.41 E.RED boyasının modifiye aktif çamura biyosorpsiyonunda elde edilen Langmuir İzotermi



Şekil 5.42 E.RED boyasının modifiye aktif çamura biyosorpsiyonunda elde edilen Freundlich İzotermi

Langmuir izoterm modeli kullanılarak elde edilen $Q_{\max}$ ve b biyosorpsiyon sabitleri ile korelasyon katsayıları, Freundlich izoterm modelinden hesaplanan k_F ve n biyosorpsiyon sabitleri ve korelasyon katsayıları ile D-R izoterm modelinden elde edilen q_{D-R} ve β sabitleri, ortalama adsorpsiyon enerjisi (E) ile korelasyon katsayıları Çizelge 5.12, Çizelge 5.13 ve Çizelge 5.14'te sunulmuştur. $Q_{\max}$ değeri, yüzeyde tam bir tek tabaka oluşturmak için, biyosorbentin birim tarafından biyosorplanan bileşen miktarı (mg/g) diğer bir deyişle adsorbentin maksimum biyosorpsiyon kapasitesini göstermektedir. b değeri ise, biyosorpsiyon entalpisi ile

ilgili adsorbatın biyosorbente ilgisi ve aralarındaki bağı kuvvetliliğini gösteren bir sabit, Langmuir sabiti (L/mg)'dir. k_F değeri biyosorpsiyon kapasitesini (L/g), n değeri ise biyosorpsiyon yoğunluğunu vermektedir. k_F ve n değerlerinin büyük olması, biyosorbentin biyosorpsiyona eğilimli ve biyosorpsiyon işleminin istenilen düzeyde olduğunu göstermektedir.

Çizelge 5.12 M.RED'in Farklı Adsorbentler için Langmuir, Freundlich ve D-R izoterm Sabitleri

	Langmuir			Freundlich			D-R			
	q _m (mg/g)	b (L/mg)	R ²	k _F (L/g)	n	R ²	q _m (mol/g)	B (mol ² /KJ ²)	E (kj/mol)	R ²
Aktif Çamur	58.82	0.046	0.988	2,6792	1,171	0.998	0,000774	-0,010	7,071	0.999
Zeolit	27,027	0.1402	0.999	3,3960	1,5105	0.979	0,0002	-0,008	7,906	0.993
Anaerobik Çamur	28,572	0.1315	0.999	3,3960	1,4840	0.984	0,0002	-0,008	7,906	0.995

Çizelge 5.13 Ni(II)'in Zeolitle Adsorpsiyonu için Langmuir, Freundlich ve D-R izoterm Sabitleri

	Langmuir			Freundlich			D-R			
	q _m (mg/g)	b (L/mg)	R ²	k _F (L/g)	n	R ²	q _m (mol/g)	B (mol ² /KJ ²)	E (kj/mol)	R ²
Ni-Zeolit	14,490	0,0373	0.994	1,030	1,812	0,984	0,000077	-0,009	7,454	0.997

Çizelge 5.14 E.RED'in Modifiye Aktif Çamurunla Biyosorpsiyonu için Langmuir, Freundlich ve D-R izoterm Sabitleri

	Langmuir			Freundlich			D-R			
	q _m (mg/g)	b (L/mg)	R ²	k _F (L/g)	n	R ²	q _m (mol/g)	B (mol ² /KJ ²)	E (kj/mol)	R ²
Modifiye Aktif Çamur	25,641	0,0393	0.999	1,312	1,441	0,984	0,000077	-0,010	7,071	0.997

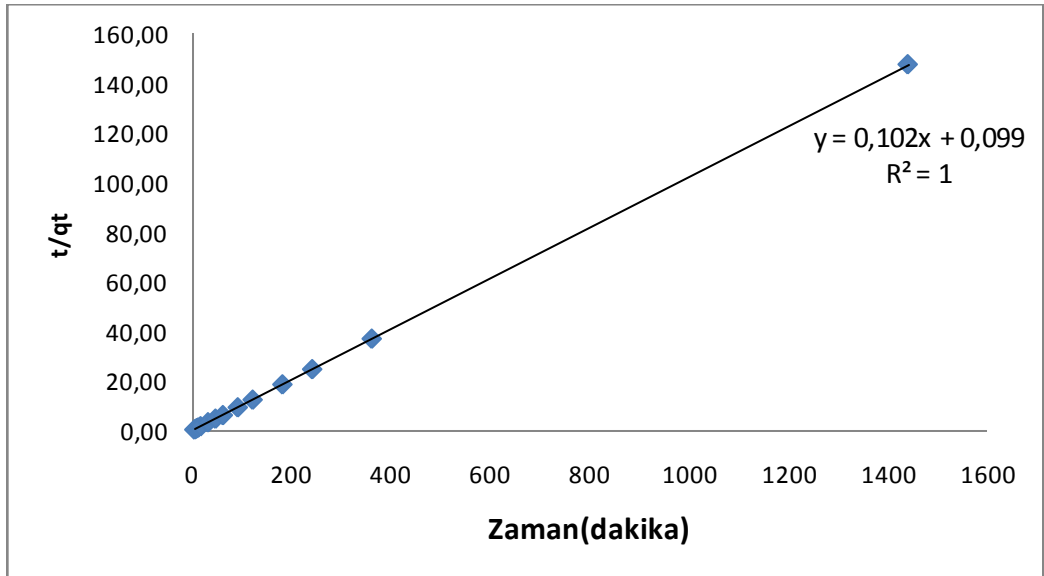
5.8. Kinetik Sabitlerin İncelenmesi

M.RED iyonlarının zeolite, aktif ve anaerobik çamura adsorpsiyonunda, adsorpsiyon kinetiği belirlenmek istenmiştir ve deneysel verilere, yalancı (Pseudo) ikinci derece kinetik modeli uygulanmış ve kinetik sabitler hesaplanmıştır.

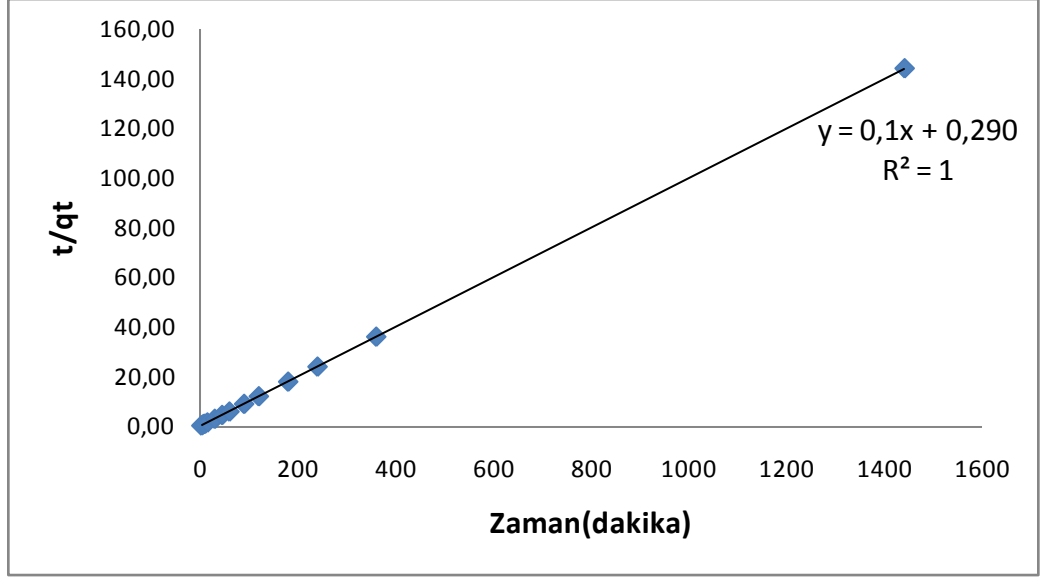
Ni(II) iyonlarının zeolite ve E.RED modifiye aktif çamura biyosorpsiyonunda, biyosorpsiyon kinetiği belirlenmek istenmiştir ve deneysel verilere, yalancı (Pseudo) ikinci derece kinetik modeli uygulanmış ve kinetik sabitler hesaplanmıştır.

Yalancı (Pseudo) İkinci Derece Adsorpsiyon/Biyosorpsiyon Kinetiği:

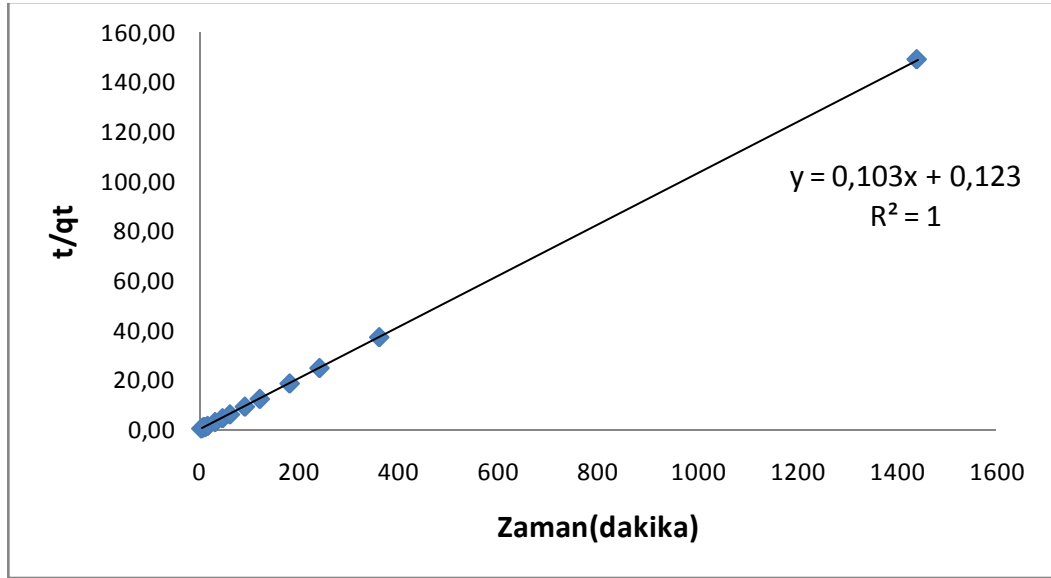
M.RED iyonlarının adsorpsiyonunun yalancı (Pseudo) ikinci derece kinetik modele uygunluğunu araştırmak üzere M.RED aktif çamur, zeolit ve anaerobik çamur için sırasıyla pH 5.0, 5.0 ve 6.0'de ve 20°C sıcaklıkta elde edilen veriler kullanılarak çizilen t'ye karşı t/qt grafiği Şekil 5.43, Şekil 5.44 ve Şekil 5.45'de verilmiştir.



Şekil 5.43 M.RED'in aktif çamura biyosorpsiyonunda elde edilen yalancı ikinci (Pseudo) derece kinetik model grafiği (Şartlar: pH:5.0, Xo:10 g/L, Co: 100 mg/L)



Şekil 5.44 M.RED'in zeolite adsorpsiyonunda elde edilen yalancı ikinci (Pseudo) derece kinetik model grafiği (Şartlar: pH:5.0, X_0 :10 g/L, C_0 : 100 mg/L)



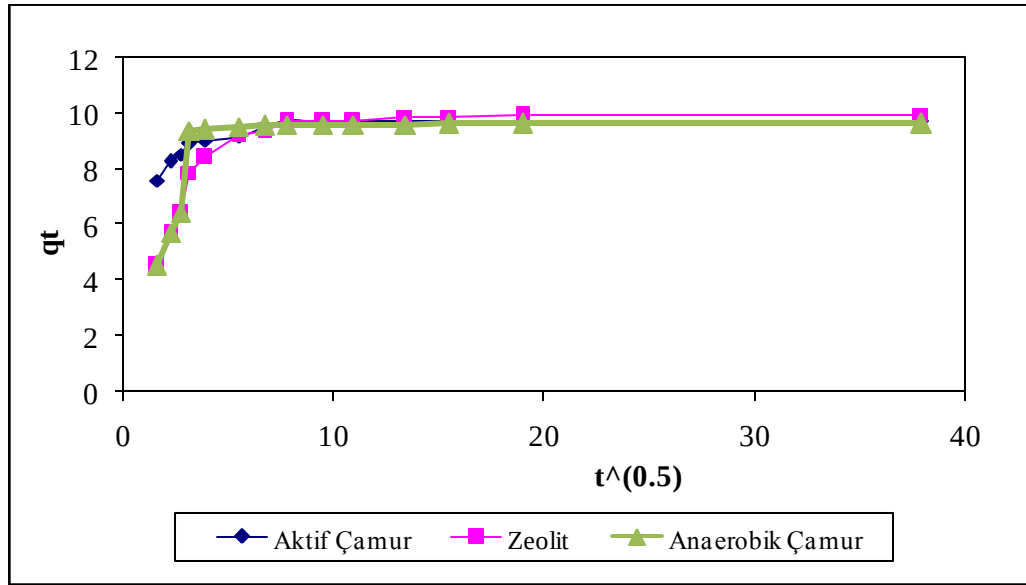
Şekil 5.45 M.RED'in anaerobik çamura biyosorpsiyonunda elde edilen yalancı ikinci (Pseudo) derece kinetik model grafiği (Şartlar: pH:6.0, X_0 :10 g/L, C_0 : 100 mg/L)

Yalancı ikinci derece adsorpsiyon hız sabitleri M.RED için $k_{2,ad}$, q_{teorik} ve h (mg/g.dk) değerleri hesaplanmış ve Çizelge 5.15'de sunulmuştur. Çizelgeden de görüldüğü gibi yalancı ikinci derece kinetik model için, $q_{deneysel}$ değerleriyle q_{teorik} yaklaşık aynı değerleri veriyor olması iyi bir uyum gösterdiğini belirtmektedir.

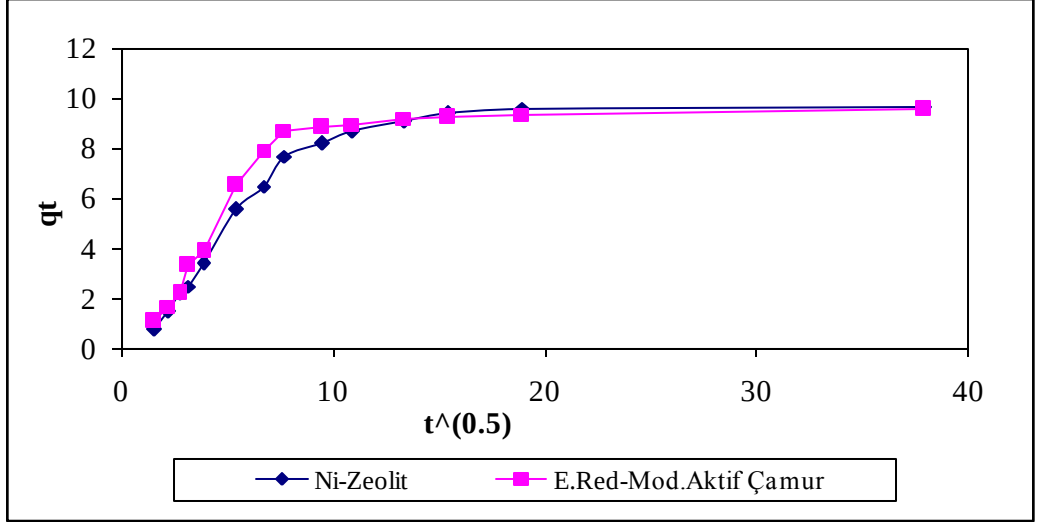
Çizelge 5.15 M.RED boyasının adsorpsiyonunda elde edilen yalancı ikinci (Pseudo) derece kinetik model adsorpsiyon sabitleri. q_{deneysel} (mg/g), $k_{2,\text{ad}}$, q_{teorik} (mg/g) h (mg/g.dk)

	q_{deneysel} (mg/g)	$k_{2,\text{ad}}$	q_{teorik} (mg/g)	h (mg/g.dk)	R^2
Aktif Çamur	9.75	0.105	9.804	10.1	1
Zeolit	9.95	0.0345	10	3.448	1
Anaerobik Çamur	9.62	0.0862	9.709	8.13	1

M.RED'in zeolit, aktif ve anaerobik çamura biyosorpsiyonunda, Ni(II)-zeolit adsorpsiyonu, E.RED'in modifiye aktif çamura biyosorpsiyonunda elde edilen Weber-Morris (parçaçıkçi difüzyon) grafikleri Şekil 5.45 ve Şekil 5.46'da gösterilmiştir.

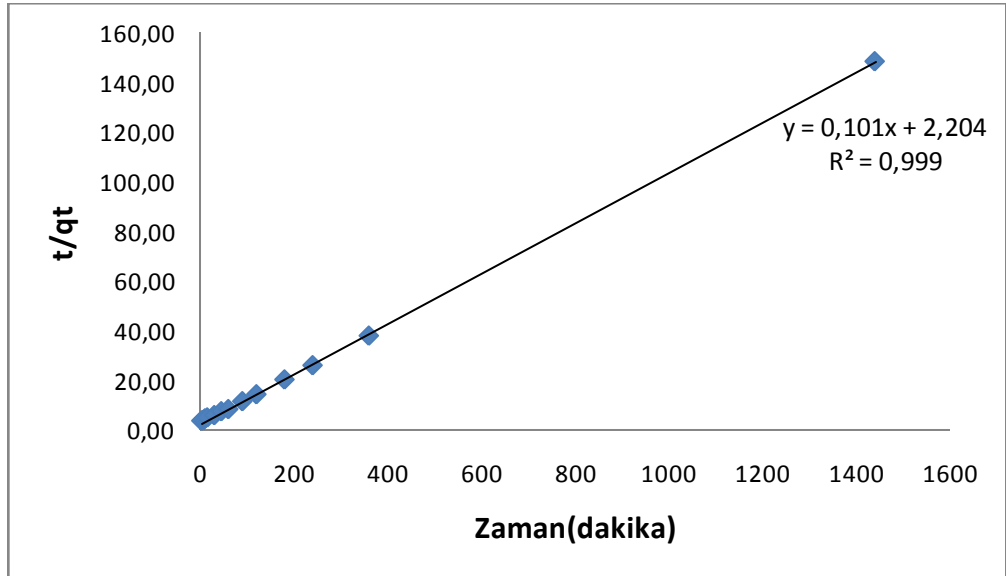


Şekil 5.46 M.RED'in zeolit, aktif ve anaerobik çamura biyosorpsiyonunda elde edilen Weber-Morris grafiği (Şartlar: pH:5.0, 5.0, 6.0, X_o :10 g/L, C_o : 100 mg/L)

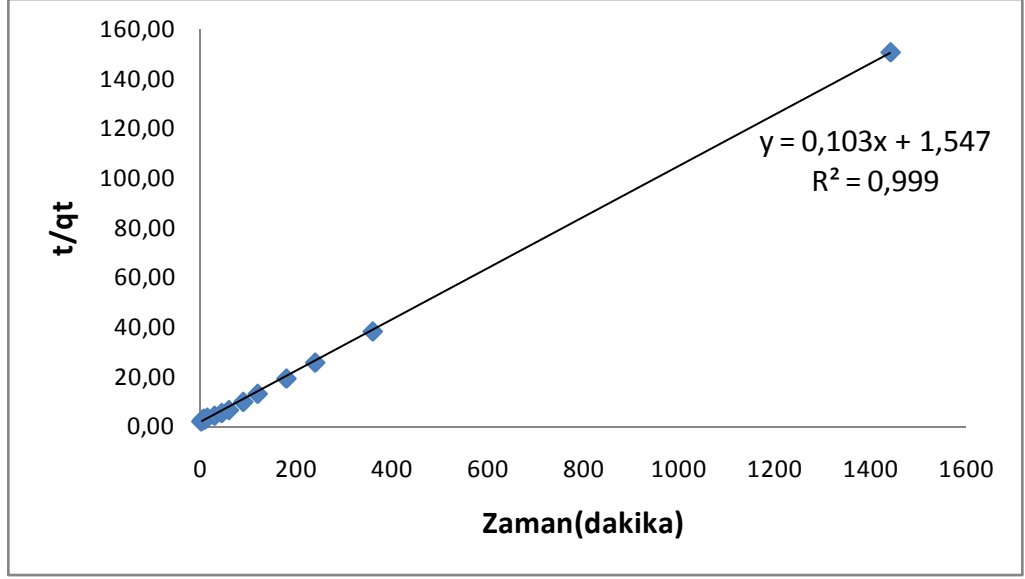


Şekil 5.47 Ni(II)- zeolit adsorpsiyonu, E. RED'in modifiye aktif çamura biyosorpsiyonunda elde edilen Weber-Morris grafiği (Şartlar: pH:Ni(II)6.0, E.RED;5.0, X_0 :10 g/L, C_0 : 100 mg/L)

Ni(II) ve E.RED iyonlarının adsorpsiyonunda, yalancı (Pseudo) ikinci derece kinetik modele uygunluğunu araştırmak üzere Ni(II) ve E.RED için sırasıyla pH 6.0 ve 5.0'de ve 20°C sıcaklıkta elde edilen veriler kullanılarak çizilen t' ye karşı t/q_t grafiği Şekil 5.48 ve Şekil 5.49'de verilmiştir.



Şekil 5.48 Ni(II) iyonlarının zeolite adsorpsiyonunda elde edilen yalancı ikinci (Pseudo) derece kinetik model grafiği (Şartlar: pH: 6.0, X_0 :1 g/L, C_0 : 100 mg/L)



Şekil 5.49 E.RED boyasının anaerobik çamura biyosorpsiyonunda elde edilen yalancı ikinci (Pseudo) derece kinetik model grafiği (Şartlar: pH: 5.0, X_0 : 1 g/L, C_0 : 100 mg/L)

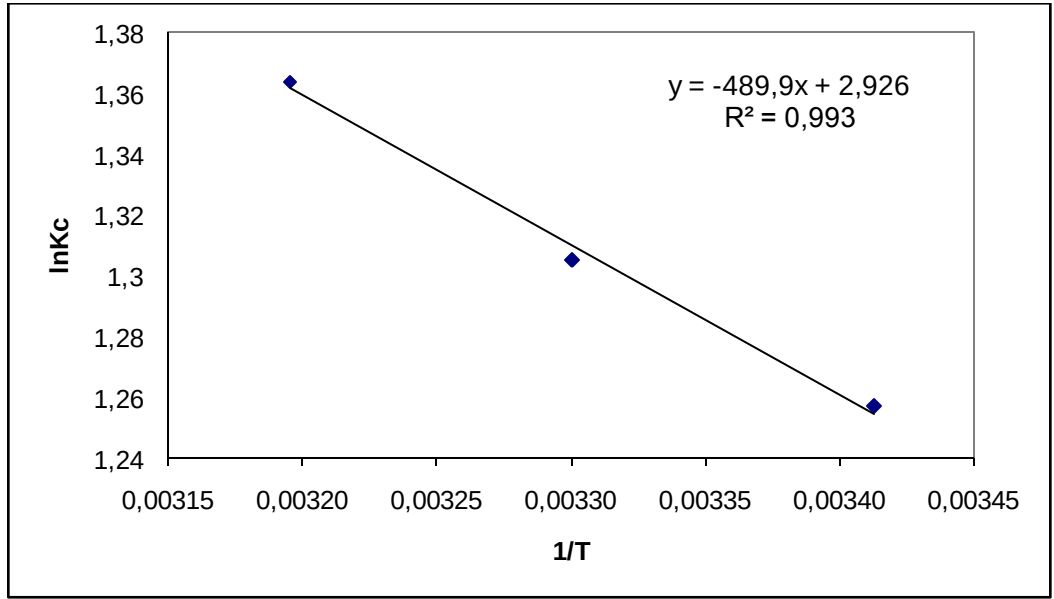
Ni(II) ve E.RED'in adsorpsiyonunda, yalancı (Pseudo) ikinci derece biyosorpsiyon kinetiğini incelediğimizde; Çizelge 5.16'den de görüldüğü gibi q_{teorik} değerlerinin $q_{deneysel}$ değerleriyle yaklaşık aynı değerleri veriyor olması iyi bir uyum gösterdiğini belirtmektedir.

Çizelge 5.16 Ni(II) ve E.RED boyasının adsorpsiyonunda elde edilen yalancı ikinci (Pseudo) derece kinetik model biyosorpsiyon sabitleri $q_{deneysel}$ (mg/g)

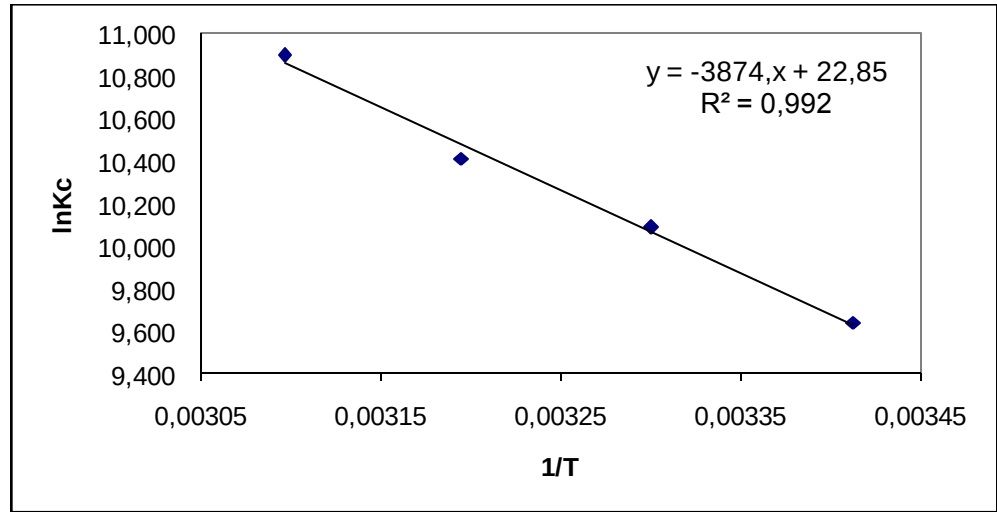
	$q_{deneysel}$ (mg/g)	$k_{2,ad}$	q_{teorik} (mg/g)	h (mg/g.dk)	R^2
Ni(II)-Zeolit	8.20	0.0046	9.804	0.454	9.999
M.RED-Mod.aktif çamur	8.75	0.0069	9.709	0.646	9.999

5.9. Termodinamik Parametrelerin Belirlenmesi

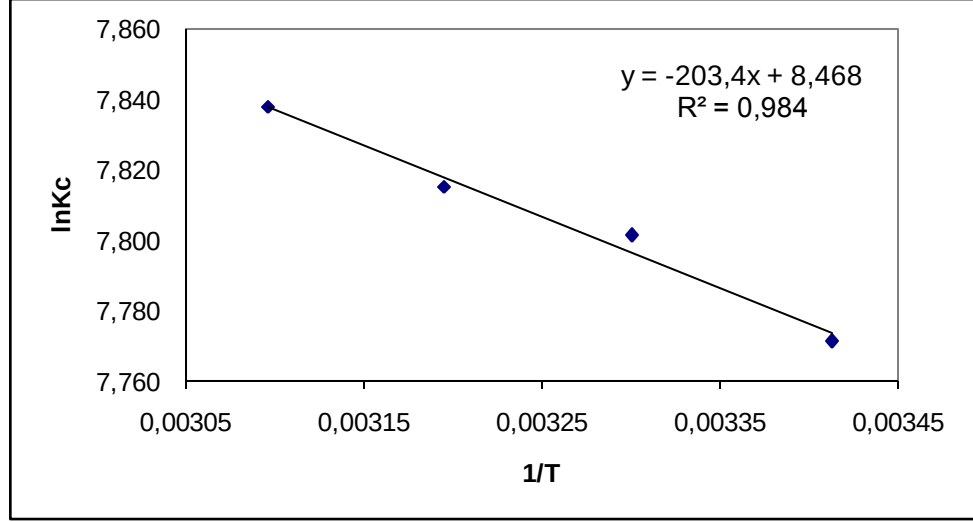
M.RED boyasının zeolite adsorpsiyonu, aktif ve anaerobik çamura biyosorpsiyonunun farklı sıcaklıklarda elde edilen $\ln K_c$ değerleri, $1/T$ 'ye karşı grafiğe alınarak Şekil 5.50 ve Şekil 5.52 arasındaki grafiklerin eğiminden, çalışılan sıcaklıklar için, grafiklerin kesim noktalarından da Arrhenius sabitleri hesaplanmış ve Çizelge 5.17'da sunulmuştur.



Şekil 5.50 M.RED boyasının aktif çamur adsorpsiyonunda 20 °C-40 °C sıcaklık aralığı için Van't Hoff grafiği (Şartlar pH:5.0, Xo:10g/L, Co:100 mg/L)



Şekil 5.51 M.RED boyasının zeolit adsorpsiyonunda 20 °C-50 °C sıcaklık aralığı için Van't Hoff grafiği (Şartlar pH:5.0, Xo:10g/L, Co:100 mg/L)



Şekil 5.52 M.RED boyasının anaerobik çamur adsorpsiyonunda 20 °C-50 °C sıcaklık aralığı için Van't Hoff grafiği (Şartlar pH:6.0, Xo:10g/L, Co:100 mg/L)

Çizelge 5.17'dan da görüldüğü üzere M.RED boyar maddesi için Gibbs enerjisi (ΔG) değerleri her üç adsorbent için negatif (-) bulunmuştur. ΔG 'nin (-) olması adsorpsiyonun istemli (spontane) gerçekleştiğini göstermektedir (Aksu, 2002; Ho, 2003). ΔG 'nin (+) olması ise adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşmediğini, adsorpsiyon işlemi için enerjiye ihtiyaç duyulduğunu gösterir.

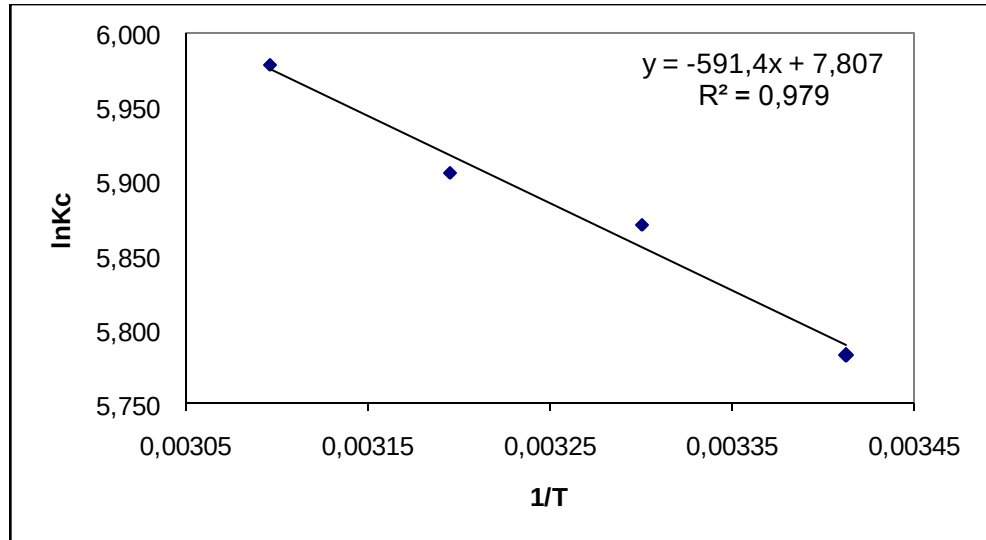
M.RED'in adsorpsiyonu işleminde ise sisteme dışarıdan hiçbir enerji eklemesi olmadan meydana gelmektedir.

Adsorpsiyon entalpisi (ΔH) değerinin de (-) olması adsorpsiyonun ekzotermik olduğunu işaret eder. Yine Çizelge 5.17'a bakıldığında M.RED'in ΔH değerinin ise yine her üç adsorbent için (+) yani endotermik olduğu görülmektedir. Bu durumda denge sabiti Kc değerlerine bakıldığında M.RED'nin Kc değerleri artan sıcaklıkla ilk seferde artmış daha sonra sabit kalmıştır. Bu durum, artan sıcaklıkla adsorplanan M.RED iyon miktarının ilk basta arttığını daha sonra sabit kaldığını göstermektedir.

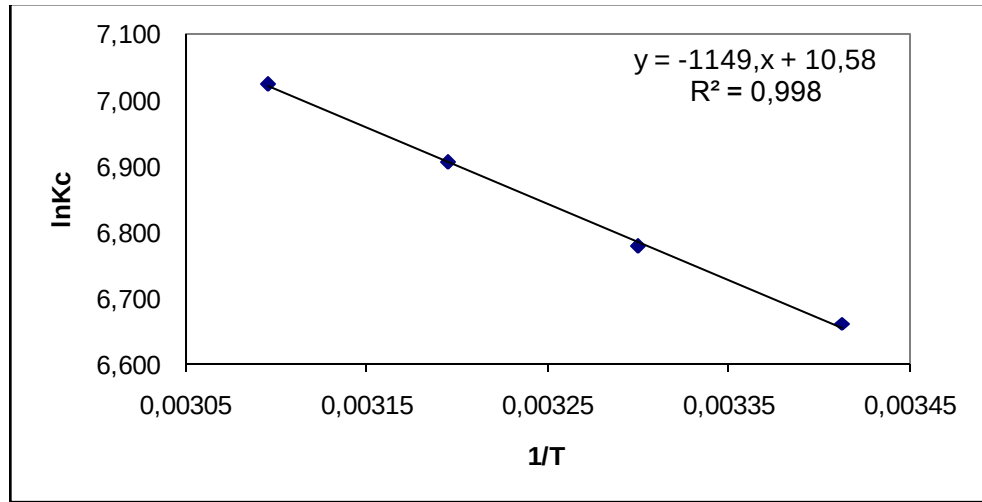
Çizelge 5.17 M.RED boyasının biyosorpsiyonunda, 20 °C-40 °C sıcaklık aralıkları için Termodinamik Parametreler

	T(K)	Kc(qe/Ce*1000)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (kJ/molK)	ΔH (kJ/mol)
Aktif Çamur	293	3515	-19,890	0,0284	5,297
	303	3687	-20,689	0,0284	5,297
	313	3910	-21,525	0,0284	5,297
Zeolit	293	15370	-23,484	0,19	32,208
	303	23965	-25,404	0,19	32,208
	313	33221	-27,092	0,19	32,208
	323	54047	-29,265	0,19	32,208
Anaerobik Çamur	293	2371	-18,931	0,0704	1,691
	303	2444	-19,653	0,0704	1,691
	313	2478	-20,338	0,0704	1,691
	323	2535	-21,049	0,0704	1,691

Ni(II) iyonlarının zeolite adsorpsiyonu ve E.RED boyasının modifiye aktif çamura biyosorpsiyonunun farklı sıcaklıklarda elde edilen $\ln K_c$ değerleri, $1/T$ 'ye karşı grafiğe alınarak Şekil 5.53 ve Şekil 5.54'de ki grafiklerin eğiminden, çalışılan sıcaklıklar için, grafiklerin kesim noktalarından da Arrhenius sabitleri hesaplanmış ve Çizelge 5.18'da sunulmuştur.



Şekil 5.53 Ni(II) iyonlarının zeolite adsorpsiyonunda 20 °C-50 °C sıcaklık aralığı için Van't Hoff grafiği (Şartlar pH:6.0, X_o:10g/L, Co:100 mg/L)



Şekil 5.54 E.RED boyasının modifiye aktif çamur biyosorpsiyonunda 20°C-50 °C sıcaklık aralığı için Van't Hoff grafiği (Şartlar pH:5,0, Xo:10g/L, Co:100 mg/L)

Çizelge 5.18'dan da görüldüğü üzere E.RED boyarmaddesi ve Ni(II) için Gibbs enerjisi (ΔG) değerleri negatif (-) bulunmuştur. ΔG 'nin (-) olması adsorpsiyonun istemli (spontane) gerçekleştiğini göstermektedir (Aksu, 2002; Ho, 2003). ΔG 'nin (+) olması ise adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşmediğini, adsorpsiyon işlemi için enerjiye ihtiyaç duyulduğunu gösterir.

E.RED ve Ni(II)'in adsorpsiyonu işleminde ise sisteme dışarıdan hiçbir enerji eklemesi olmadan meydana gelmektedir.

Adsorpsiyon entalpisi (ΔH) değerinin de (-) olması adsorpsiyonun ekzotermik olduğunu işaret eder. Yine çizelge 5.17'a bakıldığında E.RED ve Ni(II)'in ΔH değerinin ise yine her ikisi için (+) yani endotermik olduğu görülmektedir.

Çizelge 5.18 Ni(II) ve E.RED boyasının adsorpsiyonunda, 20°C-40°C sıcaklık aralıkları için Termodinamik Parametreler

	T(K)	Kc(qe/Ce*1000)	ΔG (kj/mol)	ΔS (kj/molK)	ΔH (kj/mol)
Ni(II)- Zeolit	293	324,628	-14,087	0,0649	4,917
	303	354,545	-14,789	0,0649	4,917
	313	367,290	-15,369	0,0649	4,917
	323	395,050	-16,056	0,0649	4,917
E.RED- Mod.aktif çamur	293	782,353	-16,229	0,0880	9,553
	303	878,261	-17,075	0,0880	9,553
	313	997,561	-17,970	0,0880	9,553
	323	1124,490	-18,865	0,0880	9,553

5.10. Desorpsiyon Çalışması

Ni(II), M.RED ve E.RED ile adsorpsiyon işleminde doygunluğa ulaşan aktif çamur, anaerobik çamur ve zeolit'e 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH desorbentleri kullanılarak desorpsiyon işlemi uygulanmıştır. HCl'nin desorbent olarak seçilmesinin nedeni hiçbir metalde çökmeye sebep olmamasıdır (Hong vd.,1999).100 mL hacmindeki desorbentlere Ni(II), M.RED ve E.RED ile doygunluğa ulaşmış olan adsorbentlere ilave edilmiş 15 dk, 90 dk ve 24 saat çalkalamalı inkübatörde desorbentlere zeolit, aktif ve anaerobik çamur temas ettirilmiştir. 15 dk, 90 dk, 180 dk ve 24 saat sonra çözeltiye geçen Ni(II), M.RED ve E.RED miktarları ölçülmüştür. Çizelge 5.19, 5.20, 5.21, 5.22 ve 5.23 de gösterilmiştir.

Çizelge 5.19 M.RED-Aktif çamur Desorpsiyon çalışması

t(zaman)	HCl			NaOH		
	ABS	Ce	%Desorpsiyon	ABS	Ce	%Desorpsiyon
15 dak	0,338	3,063	3,16	0,091	0,463	0,47
90 dak	0,276	2,411	2,47	0,132	0,895	0,90
180 dak	0,314	2,811	2,89	0,121	0,779	0,79
1440 dak	0,308	2,747	2,82	0,195	1,558	1,58

Çizelge 5.20 M.RED-Zeolit Desorpsiyon çalışması

t(zaman)	HCl			NaOH		
	ABS	Ce	%Desorpsiyon	ABS	Ce	%Desorpsiyon
15 dak	0,055	0,084	0,08	0,140	0,979	0,99
90 dak	0,270	2,347	2,40	0,166	1,253	1,27
180 dak	0,278	2,432	2,49	0,240	2,032	2,07
1440 dak	0,350	3,189	3,29	0,270	2,347	2,40

Çizelge 5.21 M.RED-Anaerobik Çamur Desorpsiyon çalışması

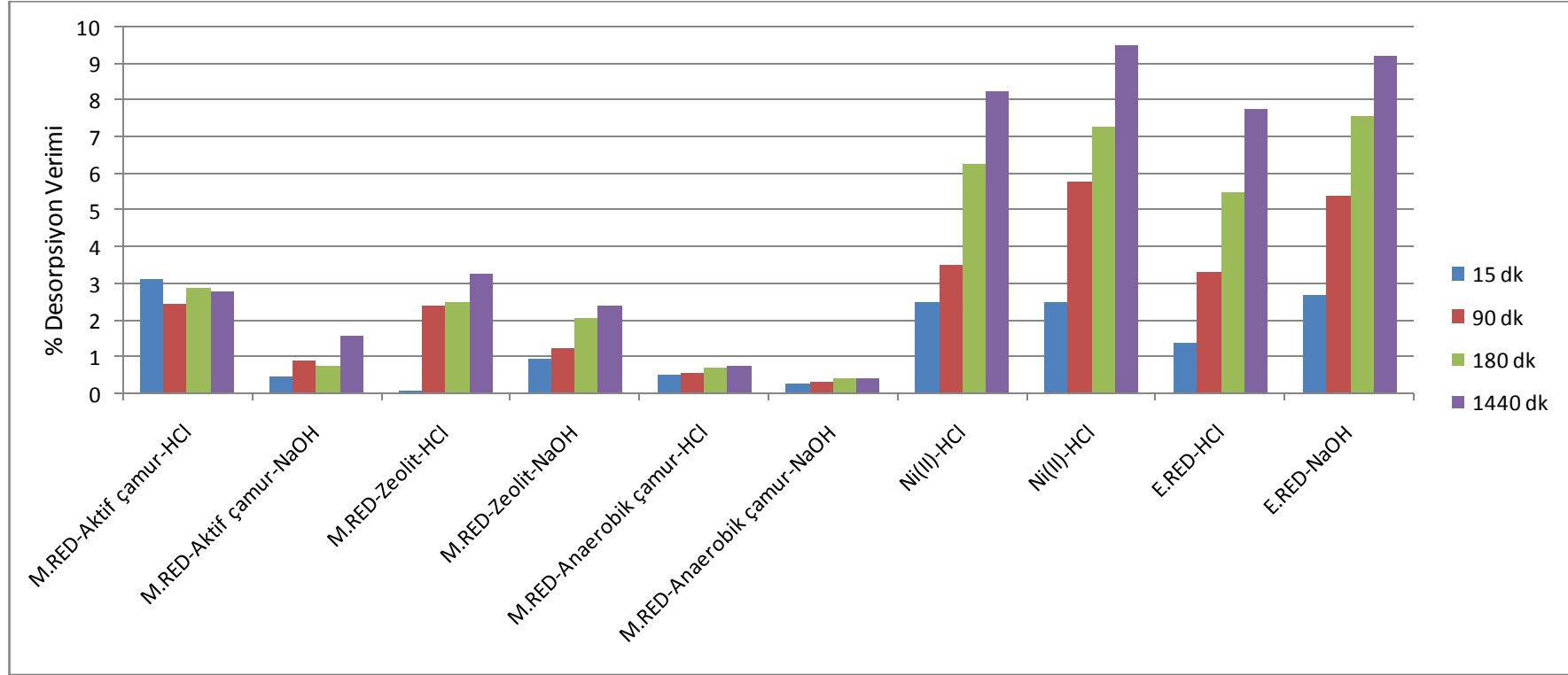
t(zaman)	HCl			NaOH		
	ABS	Ce	%Desorpsiyon	ABS	Ce	%Desorpsiyon
15 dak	0,022	0,530	0,53	0,140	0,304	0,30
90 dak	0,135	0,595	0,60	0,166	0,335	0,34
180 dak	0,167	0,724	0,73	0,240	0,423	0,42
1440 dak	0,220	0,782	0,79	0,270	0,435	0,44

Çizelge 5.22 Ni(II)-Zeolit Desorpsiyon çalışması

t(zaman)	HCl			NaOH		
	ABS	Ce	%Desorpsiyon	ABS	Ce	%Desorpsiyon
15 dak	0,065	2,44	2,51	0,147	7,17	2,52
90 dak	0,145	6,11	3,51	0,174	8,61	5,82
180 dak	0,185	8,50	6,29	0,225	12,72	7,28
1440 dak	0,230	10,28	8,26	0,288	14,39	9,51

Çizelge 5.23 E.RED-Modifiye Aktif Çamur Desorpsiyon çalışması

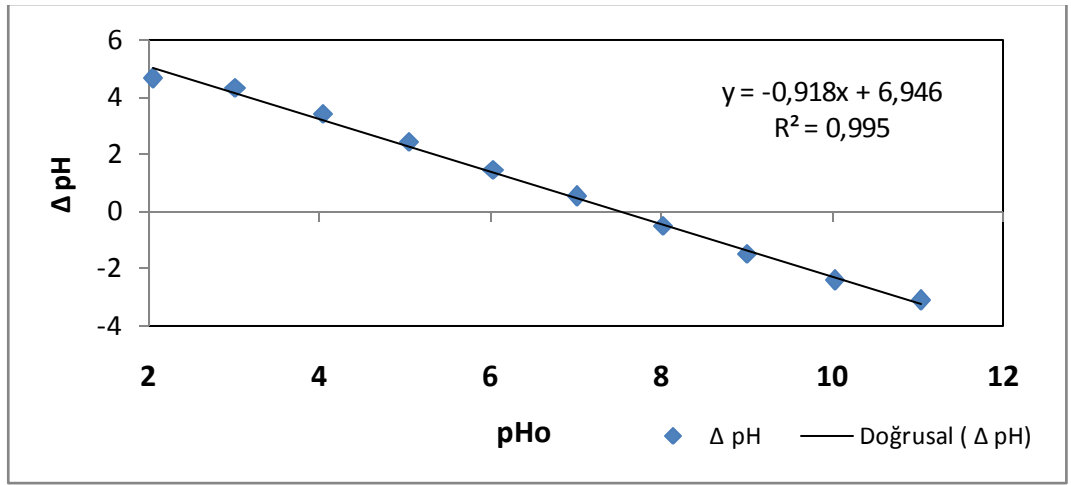
t(zaman)	HCl			NaOH		
	ABS	Ce	%Desorpsiyon	ABS	Ce	%Desorpsiyon
15 dak	0,033	2,44	1,41	0,122	7,17	2,72
90 dak	0,151	6,11	3,31	0,164	8,61	5,42
180 dak	0,173	8,50	5,49	0,255	12,72	7,58
1440 dak	0,226	10,28	7,76	0,284	14,39	9,21



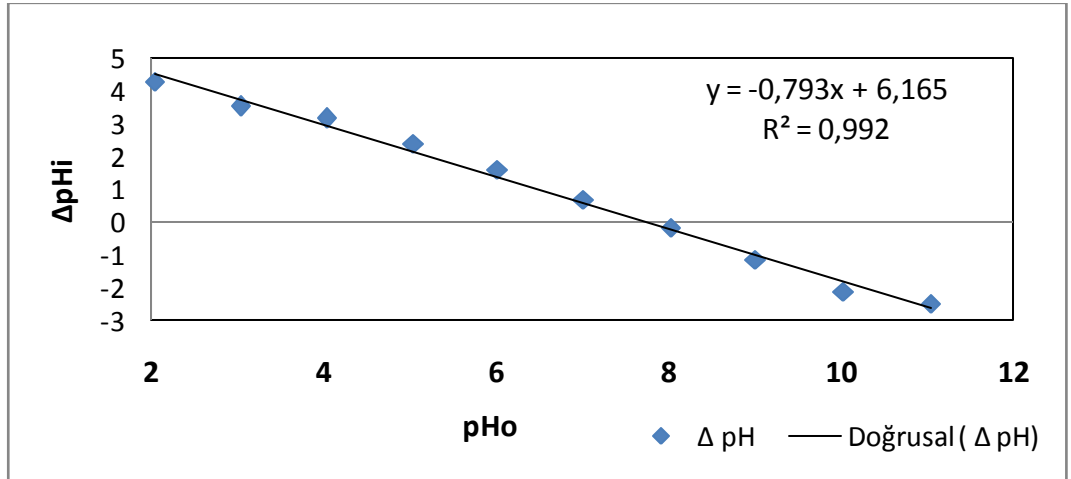
Şekil 5.55 M.RED, E.RED ve Ni(II) için Desorpsiyon % Verim Değerleri

5.11. İzoelektirik Noktanın Bulunması

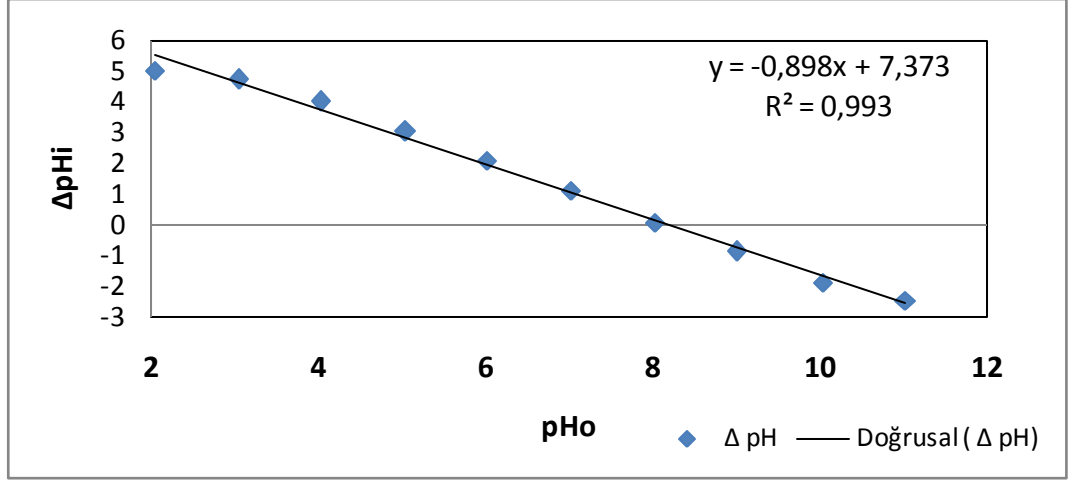
Biyosorbentlerin pH_{PZC} noktalarının belirlenmesi amacıyla hazırlanan 0.1 M KNO_3 çözeltisi erlenlere 100 mL hacminde konulmuştur. Çözeltinin pH değerleri 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0, 9.0, 10.0, 11.0 ve 12.0 olacak şekilde HNO_3 ve $NaOH$ ile ayarlanmıştır. Her erlene 10 g/L derişiminde biyosorbent konulmuş, 24 saat oda sıcaklığında dengeye ulaşana kadar bekletilmiştir. 24 saat sonunda erlenlerdeki çözelti pH değerleri ölçülmüş ve pH- ΔpH grafiğinden biyosorbentlerin pH_{PZC} noktaları bulunmuştur. Bu işlem, çalışmada kullanılan tüm biyosorbentler için tekrarlanmıştır.



Şekil 5.56 Doğal Aktif Çamur için pH_{PZC} ($pH_{PZC}=7,57$)



Şekil 5.57 Doğal Zeolit için pH_{PZC} ($pH_{PZC}=7,774$)



Şekil 5.58 Doğal Anaerobik Çamur için pH_{PZC} ($pH_{PZC}=8,211$)

Ni(II) ve M.RED'nin düşük pH değerlerinde biyosorpsiyon kapasitelerinin fazla değişmemesi (+) yükle kaplanan biyosorbentle iyon değişiminin olabileceğinin göstergesi olabilir (Muhamad vd., 2010; Graham vd., 2001; Müjde ve Özer, 2003).

Bu durumu izoelektrik nokta açısından değerlendirecek olursak; doğal aktif çamurun PZC noktası pH_{PZC} 7.57, zeolit için pH_{PZC} 7.774 ve anaerobik çamur için pH_{PZC} 8.211 olarak bulunmuştur. Bu durumda pH_{PZC} 'nin altındaki pH değerlerinde biyosorbentin (+) yüklü olduğu ve Ni(II) katyonları ile M.RED boyar maddesinin (+) yüklü iyonlarının biyosorbent üzerindeki aynı yüklü iyonlar ile yer değiştirdiği, iyon değişiminin etkin olduğu, pH_{PZC} 'nin üzerindeki pH değerlerinde ise biyosorbentin (-) yüklü olduğu ve Ni(II) ağır metal iyonları ile M.RED boyar maddesinin biyosorbentin negatif yüklü reaksiyon alanları ile kompleks oluşturduğu düşünülebilir. Bu durumda en iyi giderim verimi M.RED için pH 5.0'da sağlanırken bu pH değerinde iyon değişim mekanizmasının etkin olduğu, Ni(II) iyonları için pH 6.0'da en iyi giderim sağlandığı göz önüne alınırsa bu pH değerinde de karboksil, fosfat ve amino grupları gibi hücre duvarı bileşenleriyle kompleks oluşumunun etkin olduğu düşünülebilir (Zafar vd., 2007).

5.12. Nikel(II), M.Red ve E.Red Biyosorpsiyonuna İyonik Şiddetin(Tuzluluk) Etkisi

İyonik şiddetin etkisi çalışmasında, Ni(II) iyonu, M.RED ve E.RED boyar maddesinin optimum koşullarında çalışmalar yürütülmüştür (M.RED için; Co;100 mg/L, Xo 10 g/L, pH 5.0, temas süresi 60 dk, Ni(II) için; Co 100 mg/L, Xo 10 g/L, pH 6.0, temas süresi 60 dk, E.RED için; Co 100 mg/L, Xo 10 g/L, pH 5.0, temas süresi 30 dk). Ni(II) iyonu, M.RED ve E.RED boyar maddesinin çözeltiden giderim verimleri Çizelge 5.24’de sunulmuştur.

Çizelge 5.24 M.RED boyar maddesinin farklı adsorbentlerde biyosorpsiyonuna iyonik şiddet etkisi

NaCl Derişimi (mol L ⁻¹)	Giderim Verimi (%)		
	Aktif Çamur	Zeolit	Anaerobik Çamur
0	97,00	98,88	95,17
0,01	97,16	97,97	94,84
0,05	96,17	94,25	94,38
0,1	94,89	96,93	94,01
0,5	94,07	95,15	90,60
1	92,71	94,65	90,39

Çizelge 5.25 Ni(II) iyonları ile E.RED boyar maddesinin biyosorpsiyonuna iyonik şiddet etkisi

NaCl Derişimi (mol L ⁻¹)	Giderim Verimi (%)	
	Ni(II)-Zeolit	E.RED-Modifiye Aktif Çamur
0	97,27	95,34
0,01	96,32	94,55
0,05	95,52	93,24
0,1	94,11	92,12
0,5	93,47	91,00
1	92,33	90,39

Ni(II) iyonu, M.RED ve E.RED boyar maddesinin biyosorpsiyonunda ağır metalin ve boyanın ortamda bulunan NaCl’den olumsuz yönde etkilendikleri, ancak ortamdaki NaCl derişimi 0.50-1.00 mol L⁻¹ olacak şekilde arttığında giderim veriminin önemli derecede etkilenmediği görülmektedir.

5.13. Box-Behnken Modeli(Response Surface Methodology RSM)

5.13.1. M.RED – Doğal Aktif Çamur Box-Behnken Model Çıktısı

Bu çalışmada, tasarlanan program ile sulu çözeltilerden azo boyarmaddesinin (M.RED) doğal aktif çamur tarafından giderimi, dört faktör ile üç seviyede tatbik edilmiştir. Dört bağımsız değişken giriş parametreleri pH: 2-8, Co: 25-200 mg/l, tc: 10-180 dakika, dozaj (m) 1-15 g/l ve A, B, C, ve D, üç düzeyde -1 (düşük), 0(merkez noktası veya orta) ve 1 (yüksek) olarak etiketlendi. Azo boyasının (M.RED) üç farklı konsantrasyonu (25, 112.5 ve 200 mg/l), pH (2, 5, 8), tc (10, 95, 180 dakika) ve m (1, 8, 15 g/l) kritik değişken olarak seçilir ve sırasıyla A, B, C ve D olarak tayin edilir.

Çizelge 5.26. M.RED-Aktif Çamur İçin Bağımsız Değişkenlerin Deneysel Aralık ve Düzeyleri

Değişkenler	Seviyeler		
	Düşük (-1)	Orta (0)	Yüksek (+1)
pH,A	2.0	5.0	8.0
Başlangıç Konsantrasyonu (C ₀), B (mg/L)	25.0	112.5	200
Zaman (T), C (min)	10	95	180
Dozaj-Aktifçamur (m), D (g)	0.1	0.8	1,5

Çizelge 5.27. Box-Behnken Tasarım Matrisinin Kodlanmış ve Doğal Birimleriyle İfade Edilen Üç Bağımsız Değişkeni

Deney No	pH (pH)	Başlangıç Konsantrasyonu (C ₀), (mg/L)	Zaman(T), (min)	Dozaj(m), (g)	M.RED Boya Giderimi %
	Faktör A	Faktör B	Faktör C	Faktör D	
1	5	112,5	180	1,5	96,84
2	5	112,5	95	0,8	94,65
3	5	25	180	0,8	93,18
4	5	112,5	180	0,1	55,51
5	5	25	95	0,1	60,34
6	8	112,5	180	0,8	95,50
7	8	25	95	0,8	92,97
8	8	112,5	95	1,5	96,73
9	5	200	180	0,8	93,93
10	2	112,5	95	1,5	95,87
11	8	200	95	0,8	92,28
12	8	112,5	10	0,8	88,38
13	5	25	10	0,8	91,49
14	5	112,5	95	0,8	92,47
15	2	200	95	0,8	88,30
16	5	112,5	95	0,8	96,23
17	5	112,5	10	0,1	33,32
18	5	112,5	95	0,8	95,80
19	5	112,5	10	1,5	94,81
20	2	112,5	95	0,1	53,20
21	2	25	95	0,8	93,18
22	5	25	95	1,5	93,64
23	5	200	95	0,1	60,83
24	5	200	95	1,5	96,81
25	5	200	10	0,8	77,67
26	5	112,5	95	0,8	95,54
27	2	112,5	10	0,8	79,56
28	8	112,5	95	0,1	51,35
29	2	112,5	180	0,8	93,00

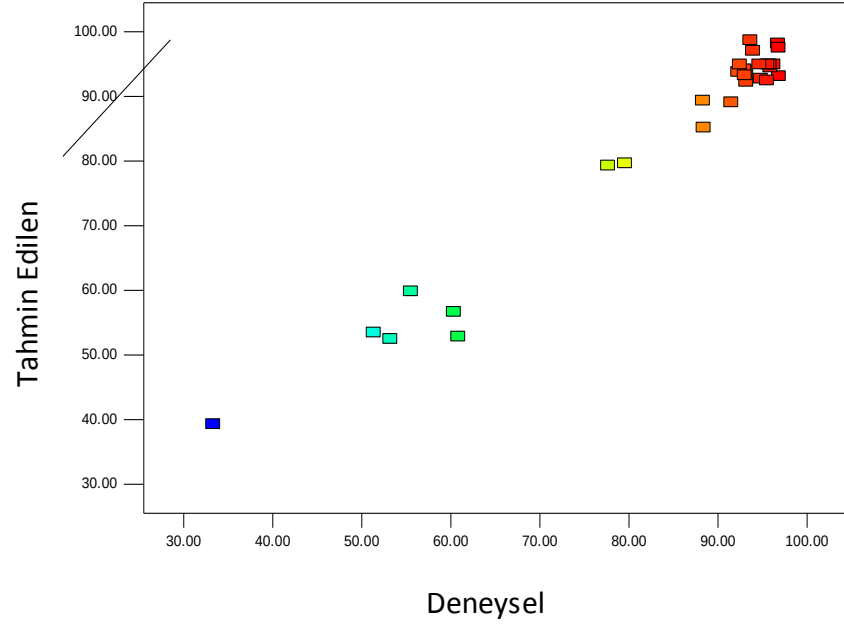
ANOVA varyans analizi sonuçları çizelge 5.28.te gösterilmiştir.

Kodlanmış faktörler açısından nihai denklemin ifadesi eşitlik 5.1 de, boya giderimi (Y) bir fonksiyonu olarak pH (A), ilk boya konsantrasyonu (B), dozaj (C) ve temas süresi (D) gösterirmiştir.

$$\begin{aligned} \text{Boya Giderimi(M.RED-aktif çamurla) (\%)} = & +94.94 + 1.18*A - 1.25*B \\ & + 5.23*C + 21.68*D + 1.05*A*B - 1.58*A*C + 0.68*A*D + 3.65*B*C + 0.67*B*D - \\ & 5.04*C*D - 1.96*A^2 - 0.17*B^2 - 5.35*C^2 - 18.34*D^2 \end{aligned} \quad [5.1]$$

Çizelge 5.28. M.RED Boyasının Aktif Çamurla Giderimi İçin Yanıt Yüzey Modeli(RSM) ile Varyans Analizi(ANOVA)

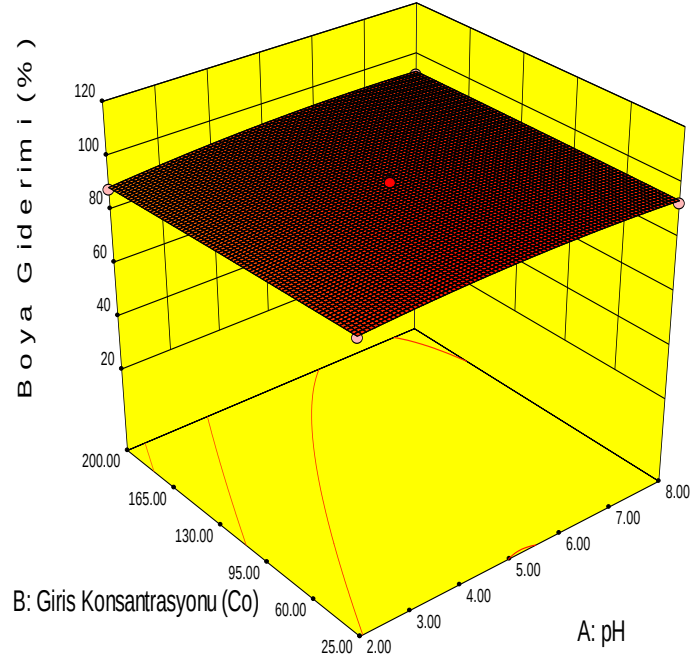
Kaynak	Ortalama		Toplamı	F	p-değer	
	Kareler	df	Kare	Değer	Prob > F	
Model	8483.56	14,00	605.97	35.61	< 0.0001	significant
A-pH	16.57	1,00	16.57	0.97	0.3404	
B-Giriş Konsantrasyonu (Co)	18.72	1,00	18.72	41913,00	0.3120	
C-Zaman (T)	328.06	1,00	328.06	19.28	0.0006	
D-Dozaj(m)	5640.07	1,00	5640.07	331.47	< 0.0001	
AB	14336,00	1,00	14336,00	0.26	0.6195	
AC	10.00	1,00	10.00	0.59	0.4560	
AD	30682,00	1,00	30682,00	0.11	0.7474	
BC	53.16	1,00	53.16	41976,00	0.0989	
BD	28491,00	1,00	28491,00	0.10	0.7510	
CD	101.66	1,00	101.66	35551,00	0.0284	
A^2	24.82	1,00	24.82	16803,00	0.2471	
B^2	0.19	1,00	0.19	0.011	0.9179	
C^2	185.60	1,00	185.60	33512,00	0.0052	
D^2	2181.93	1,00	2181.93	128.23	< 0.0001	
Artık	238.22	14,00	41687,00			
Model Uygunluğu	229.26	10,00	22.93	45566,00	0.0192	significant
Saf Hata	34912,00	4,00	45323,00			
Cor Toplamı	8721.78	28,00				



Şekil 5.59. M.Red-Aktif Çamur Deneysel ve Tahmin Edilen Değerler Arasındaki Korelasyon

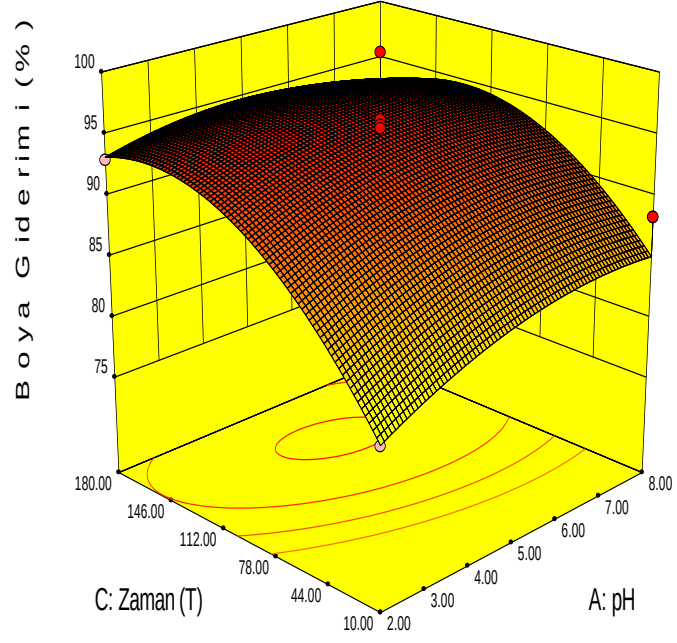
Matematiksel model için R^2 değeri gözlenen(observed) ve tahmin edilen(predicted) değerler arasındaki yüksek korelasyonu gösterir.

Design-Expert® Software
Factor Coding: Actual
Boya Giderimi (%)
● Design points above predicted value
○ Design points below predicted value
96.8374
33.3156
X1 = A: pH
X2 = B: Giriş Konsantrasyonu (Co)
Actual Factors
C: Zaman (T) = 95.00
D: Dozaj (m) = 0.80



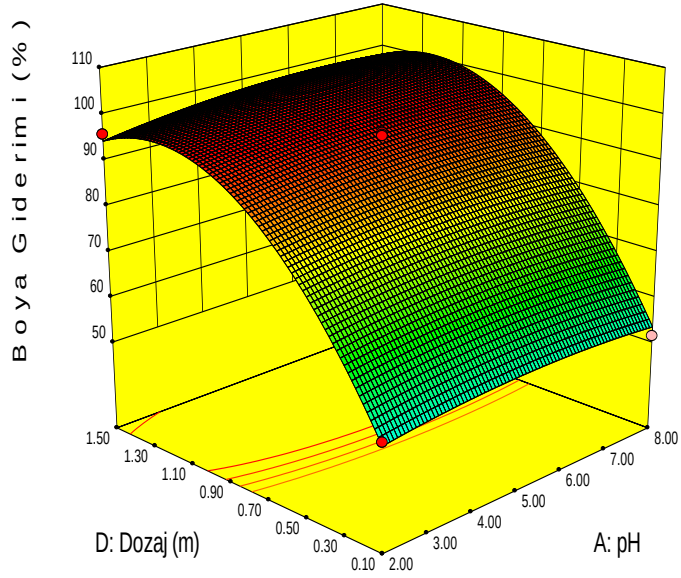
Şekil 5.60. pH-Giriş Konsantrasyonu Grafiği(A-B)

Design-Expert® Software
 Factor Coding: Actual
 Boya Giderimi (%)
 ● Design points above predicted value
 ○ Design points below predicted value
 96.8374
 33.3156
 X1 = A: pH
 X2 = C: Zaman (T)
 Actual Factors
 B: Giriş Konsantrasyonu (Co) = 112.50
 D: Dozaj (m) = 0.80



Şekil 5.61 pH-Zaman Grafiği(AC)

Design-Expert® Software
 Factor Coding: Actual
 Boya Giderimi (%)
 ● Design points above predicted value
 ○ Design points below predicted value
 96.8374
 33.3156
 X1 = A: pH
 X2 = D: Dozaj (m)
 Actual Factors
 B: Giriş Konsantrasyonu (Co) = 112.50
 C: Zaman (T) = 95.00

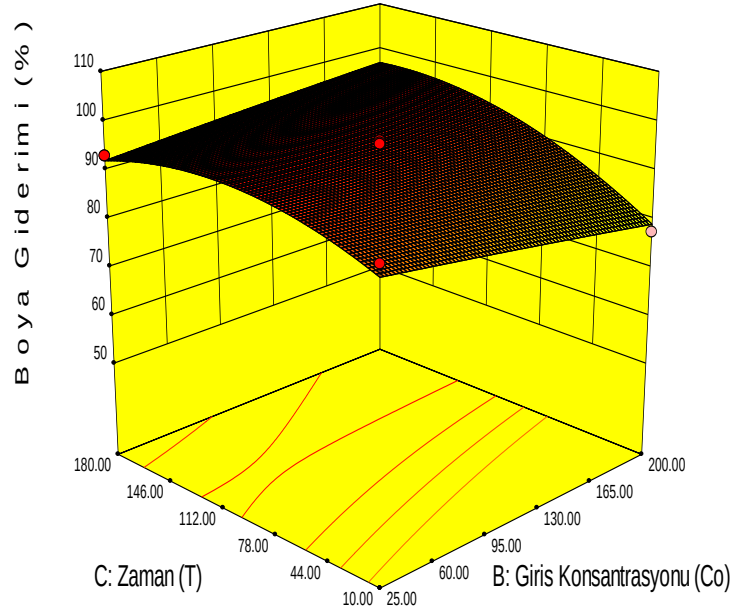


Şekil 5.62. pH-Dozaj Grafiği(A-D)

Design-Expert® Software
 Factor Coding: Actual
 Boya Giderimi (%)
 • Design points above predicted value
 • Design points below predicted value
 96.8374
 33.3156

X1 = B: Giriş Konsantrasyonu (Co)
 X2 = C: Zaman (T)

Actual Factors
 A: pH = 5.00
 D: Dozaj (m) = 0.80

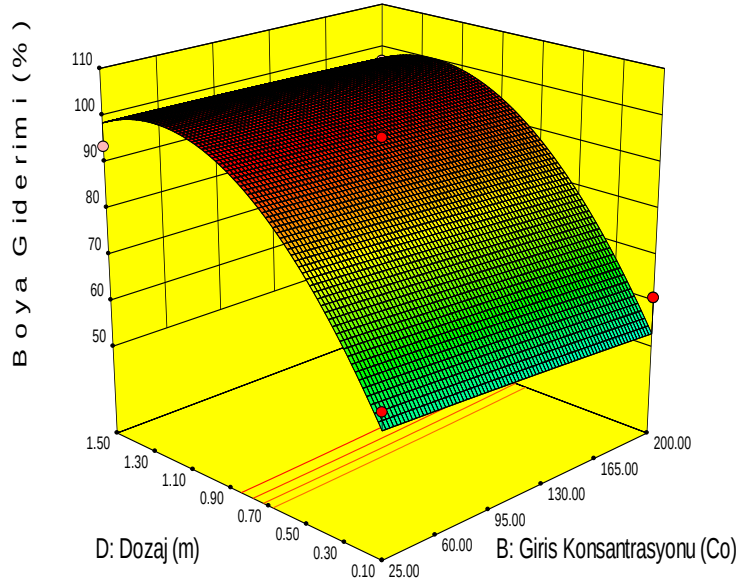


Şekil 5.63. Giriş Konsantrasyonu – Zaman Grafiği (B-C)

Design-Expert® Software
 Factor Coding: Actual
 Boya Giderimi (%)
 • Design points above predicted value
 • Design points below predicted value
 96.8374
 33.3156

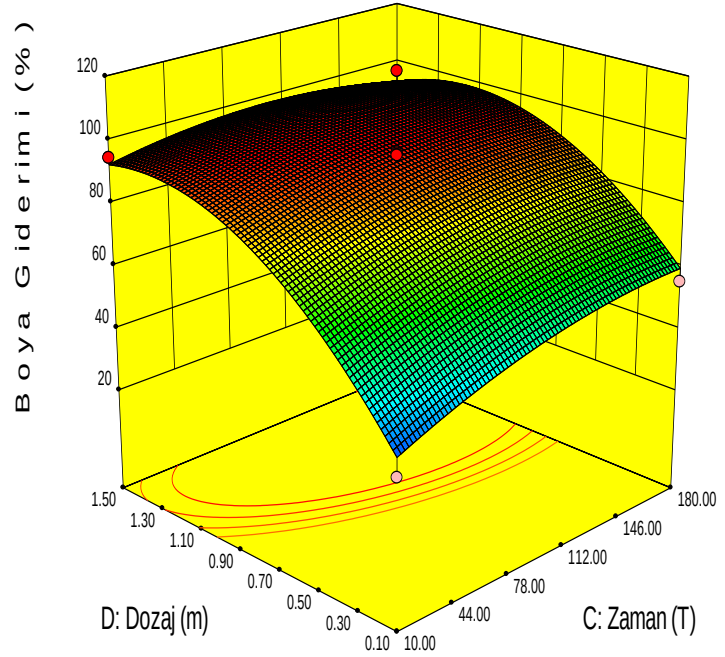
X1 = B: Giriş Konsantrasyonu (Co)
 X2 = D: Dozaj (m)

Actual Factors
 A: pH = 5.00
 C: Zaman (T) = 95.00



Şekil 5.64. Giriş Konsantrasyonu – Dozaj Grafiği (B-D)

Design-Expert® Software
 Factor Coding: Actual
 Boya Giderimi (%)
 ● Design points above predicted value
 ○ Design points below predicted value
 96.8374
 33.3156
 X1 = C: Zaman (T)
 X2 = D: Dozaj (m)
 Actual Factors
 A: pH = 5.00
 B: Giriş Konsantrasyonu (Co) = 112.50



Şekil 5.65. Zaman- Dozaj Grafiği (C-D)

5.13.2. M.RED – Zeolit Box-Behnken Model Çıktısı

Bu çalışmada, tasarlanan program ile sulu çözeltilerden azo boyarmaddesinin (M.RED) doğal zeolit tarafından giderimi, dört faktör ile üç seviyede tatbik edilmiştir. Dört bağımsız değişken giriş parametreleri pH: 2-8, Co: 25-200 mg/l, tc: 10-180 dakika, dozaj (m) 1-15 g/l ve A, B, C, ve D, üç düzeyde -1(düşük), 0(merkez noktası veya orta) ve 1 (yüksek) olarak etiketlendi. Azo boyasının (M.RED) üç farklı konsantrasyonu (25, 112.5 ve 200 mg/l), pH (2,5,8), tc (10,95,180 dakika) ve m (1,8,15 g/l) kritik değişken olarak seçilir ve sırasıyla A, B, C ve D olarak tayin edilir.

Çizelge 5.29. M.RED-Zeolit İçin Bağımsız Değişkenlerin Deneyisel Aralık ve Düzeyleri

Değişkenler	Seviyeler		
	Düşük (-1)	Orta (0)	Yüksek (+1)
pH,A	2.0	5.0	8.0
Başlangıç Konsantrasyonu (C ₀), B (mg/L)	25.0	112.5	200
Zaman (T), C (min)	10	95	180
Dozaj- zeolit (m), D (g)	0.1	0.8	1,5

Çizelge 5.30. Box-Behnken Tasarım Matrisinin Kodlanmış ve Doğal Birimleriyle İfade Edilen Üç Bağımsız Değişkeni

Deney No	pH (pH)	Başlangıç Konsantrasyonu (C ₀), (mg/L)	Zaman(T), (min)	Dozaj(m), (g)	M.RED Boya Giderimi %
	Faktör A	Faktör B	Faktör C	Faktör D	
1	5	112,5	180	1,5	99,71
2	5	112,5	95	0,8	95,34
3	5	25	180	0,8	98,78
4	5	112,5	180	0,1	59,96
5	5	25	95	0,1	68,38
6	8	112,5	180	0,8	91,55
7	8	25	95	0,8	96,84
8	8	112,5	95	1,5	98,45
9	5	200	180	0,8	93,67
10	2	112,5	95	1,5	99,39
11	8	200	95	0,8	91,53
12	8	112,5	10	0,8	49,09
13	5	25	10	0,8	80,51
14	5	112,5	95	0,8	96,14
15	2	200	95	0,8	96,12
16	5	112,5	95	0,8	97,29
17	5	112,5	10	0,1	61,36
18	5	112,5	95	0,8	96,88
19	5	112,5	10	1,5	78,55
20	2	112,5	95	0,1	55,50
21	2	25	95	0,8	99,37
22	5	25	95	1,5	99,83
23	5	200	95	0,1	72,83
24	5	200	95	1,5	96,52
25	5	200	10	0,8	75,26
26	5	112,5	95	0,8	97,38
27	2	112,5	10	0,8	58,80
28	8	112,5	95	0,1	58,80
29	2	112,5	180	0,8	98,13

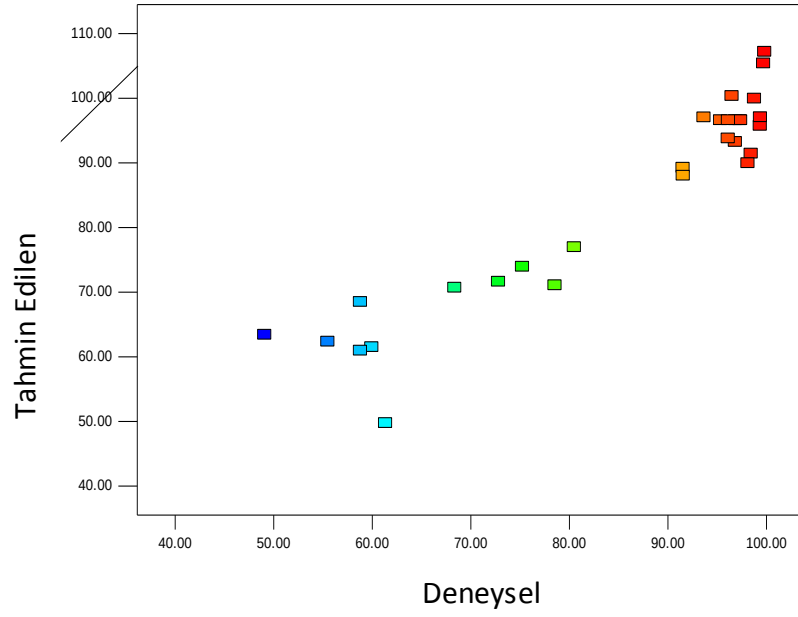
ANOVA varyans analizi sonuçları çizelge 5.31.de gösterilmiştir.

Kodlanmış faktörler açısından nihai denklemin ifadesi eşitlik 5.2 de, boya giderimi (Y) bir fonksiyonu olarak pH (A), ilk boya konsantrasyonu (B), dozaj (C) ve temas süresi (D) gösterirmiştir.

$$\begin{aligned} \text{Boya Giderimi (M.RED-zeolit) (\%)} = & +96.61 - 1.75^* A - 1.48^* B + 11.52^* \\ & C + 16.30^* D - 0.52^* A^* B + 0.78^* A^* C - 1.06^* A^* D + 0.035^* B^* C - 1.94^* B^* \\ & D + 5.64^* C^* D - 6.56^* A^2 + 2.95^* B^2 - 12.59^* C^2 - 12.10^* D^2 \quad [5.2] \end{aligned}$$

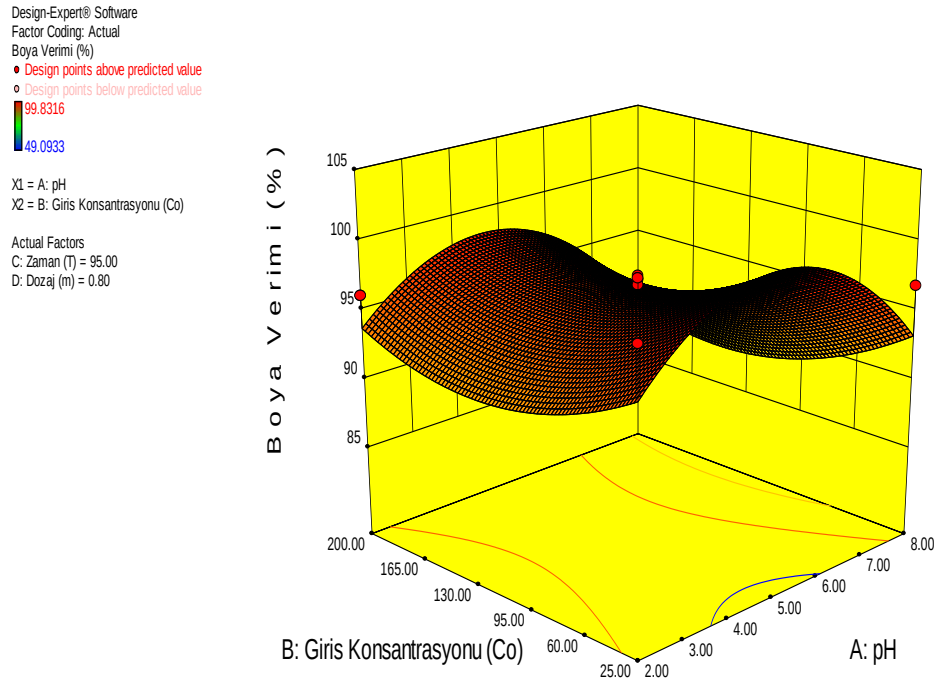
Çizelge 5.31. M.RED Boyasının Giderimi İçin Yanıt Yüzey Modeli(RSM) ile Varyans Analizi(ANOVA)

Kaynak	Ortalama		Toplamı		p-değer	
	Kareler	df	Kare	Değer	Prob > F	
Model	7074.16	14,00	505.30	11171,00	0.0002	significant
A-pH	36.92	1,00	36.92	0.61	0.4490	
B-Giriş Konsantrasyonu (Co)	26.37	1,00	26.37	0.43	0.5210	
C-Zaman (T)	1592.38	1,00	1592.38	26.17	0.0002	
D-Dozaj(m)	3188.91	1,00	3188.91	52.41	< 0.0001	
AB	41791,00	1,00	41791,00	0.017	0.8967	
AC	16469,00	1,00	16469,00	0.040	0.8439	
AD	18354,00	1,00	18354,00	0.074	0.7896	
BC	4,88	1,00	4,88	0,08	0.9930	
BD	41805,00	1,00	41805,00	0.25	0.6265	
CD	127.34	1,00	127.34	41884,00	0.1700	
A^2	279.14	1,00	279.14	21641,00	0.0503	
B^2	56.28	1,00	56.28	0.93	0.3525	
C^2	1027.87	1,00	1027.87	16.89	0.0011	
D^2	949.57	1,00	949.57	15.61	0.0015	
Artık	851.81	14,00	60.84			
Model Uygunluğu	848.84	10,00	84.88	114.60	0.0002	significant
Saf Hata	35096,00	4,00	0.74			
Cor Toplamı	7925.96	28,00				



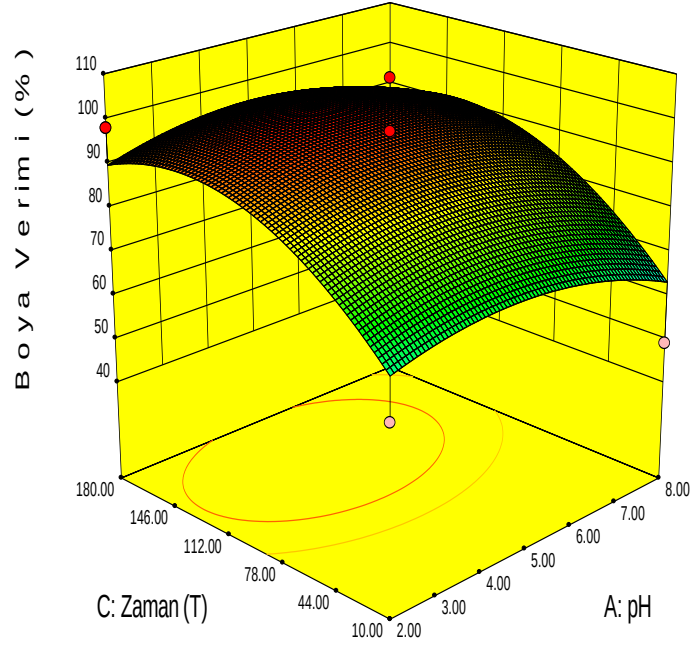
Şekil 5.66. Deneysel ve Tahmin Edilen % Giderme Verimi Değerler Arasındaki Korelasyon

Matematiksel model için R^2 değeri gözlenen(observed) ve tahmin edilen(predicted) değerler arasındaki yüksek korelasyonu gösterir.



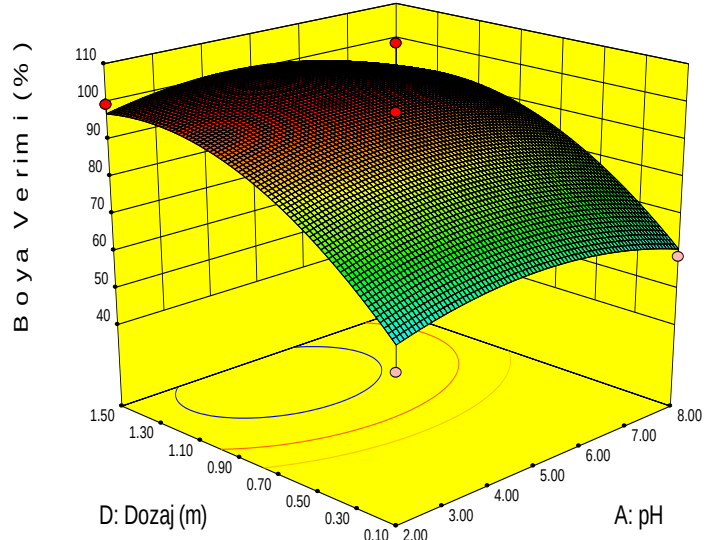
Şekil 5.67. pH-Giriş Konsantrasyonu Grafiği(A-B)

Design-Expert® Software
 Factor Coding: Actual
 Boya Verimi (%)
 ● Design points above predicted value
 ○ Design points below predicted value
 99.8316
 49.0933
 X1 = A: pH
 X2 = C: Zaman (T)
 Actual Factors
 B: Giriş Konsantrasyonu (Co) = 112.50
 D: Dozaj (m) = 0.80



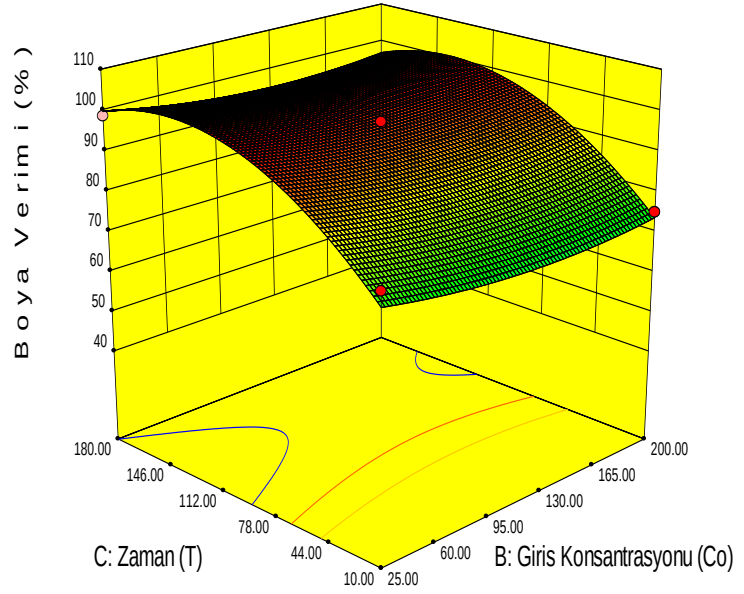
Şekil 5.68 pH-Zaman Grafiği(A-C)

Design-Expert® Software
 Factor Coding: Actual
 Boya Verimi (%)
 ● Design points above predicted value
 ○ Design points below predicted value
 99.8316
 49.0933
 X1 = A: pH
 X2 = D: Dozaj (m)
 Actual Factors
 B: Giriş Konsantrasyonu (Co) = 112.50
 C: Zaman (T) = 95.00



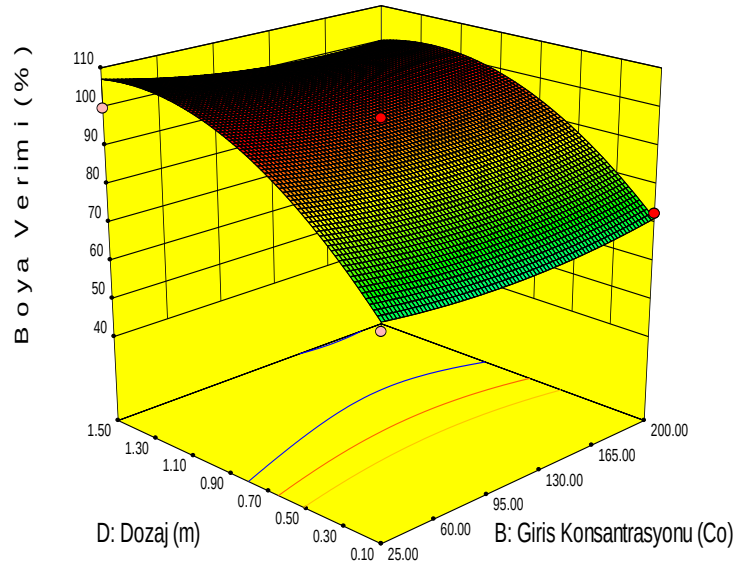
Şekil 5.69. pH-Dozaj Grafiği(A-D)

Design-Expert® Software
 Factor Coding: Actual
 Boya Verimi (%)
 • Design points above predicted value
 • Design points below predicted value
 99.8316
 49.0933
 X1 = B: Giriş Konsantrasyonu (Co)
 X2 = C: Zaman (T)
 Actual Factors
 A: pH = 5.00
 D: Dozaj (m) = 0.80



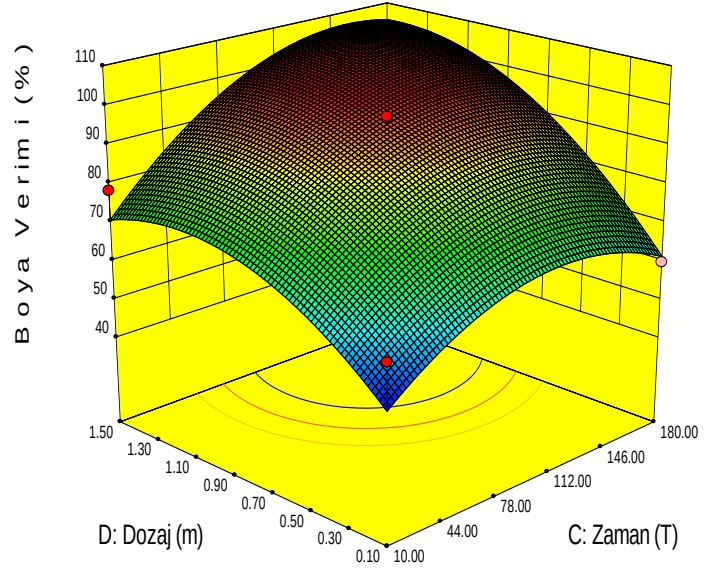
Şekil 5.70. Giriş Konsantrasyonu – Zaman Grafiği (B-C)

Design-Expert® Software
 Factor Coding: Actual
 Boya Verimi (%)
 • Design points above predicted value
 • Design points below predicted value
 99.8316
 49.0933
 X1 = B: Giriş Konsantrasyonu (Co)
 X2 = D: Dozaj (m)
 Actual Factors
 A: pH = 5.00
 C: Zaman (T) = 95.00



Şekil 5.71. Giriş Konsantrasyonu – Dozaj Grafiği (B-D)

Design-Expert® Software
Factor Coding: Actual
Boya Verimi (%)
● Design points above predicted value
○ Design points below predicted value
99.8316
49.0933
X1 = C: Zaman (T)
X2 = D: Dozaj (m)
Actual Factors
A: pH = 5.00
B: Giriş Konsantrasyonu (Co) = 112.50



Şekil 5.72. Zaman- Dozaj Grafiği (C-D)

5.13.3. M.RED – Doğal Anaerobik Çamur Box-Behnken Model Çıktısı

Bu çalışmada, tasarlanan program ile sulu çözeltilerden azo boyarmaddesinin (M.RED) anaerobik çamur tarafından giderimi, dört faktör ile üç seviyede tatbik edilmiştir. Dört bağımsız değişken giriş parametreleri pH: 2-8, Co: 25-200 mg/l, tc: 10-180 dakika, dozaj (m) 1-15 g/l ve A, B, C, ve D, üç düzeyde -1(düşük), 0(merkez noktası veya orta) ve 1(yüksek) olarak etiketlendi. Azo boyasının (M.RED) üç farklı konsantrasyonu (25, 112.5 ve 200 mg/l), pH (2,5,8), tc (10,95,180 dakika) ve m (1,8,15 g/l) kritik değişken olarak seçilir ve sırasıyla A, B, C ve D olarak tayin edilir.

Çizelge 5.32. M.RED-Anaerobik Çamur İçin Bağımsız Değişkenlerin Deneysel Aralık ve Düzeyleri

Değişkenler	Seviler		
	Düşük (-1)	Orta (0)	Yüksek (+1)
pH,A	2.0	5.0	8.0
Başlangıç Konsantrasyonu (C ₀), B (mg/L)	25.0	112.5	200
Zaman (T), C (min)	10	95	180
Dozaj (m), D (g)	0.1	0.8	1,5

Çizelge 5.33. Box-Behnken Tasarım Matrisinin Kodlanmış ve Doğal Birimleriyle İfade Edilen üç Bağımsız Değişkeni

Deney No	pH (pH)	Başlangıç Konsantrasyonu (C ₀), (mg/L)	Zaman (min)	(T), Dozaj (g)	(m), M.RED Boya Giderimi %
	Faktör A	Faktör B	Faktör C	Faktör D	
1	5	112,5	180	1,5	97.35
2	5	112,5	95	0,8	94.12
3	5	25	180	0,8	95.45
4	5	112,5	180	0,1	59.96
5	5	25	95	0,1	71.49
6	8	112,5	180	0,8	94.88
7	8	25	95	0,8	95.20
8	8	112,5	95	1,5	97.60
9	5	200	180	0,8	90.81
10	2	112,5	95	1,5	96.51
11	8	200	95	0,8	90.61
12	8	112,5	10	0,8	92.77
13	5	25	10	0,8	96.59
14	5	112,5	95	0,8	94.64
15	2	200	95	0,8	86.87
16	5	112,5	95	0,8	94.26
17	5	112,5	10	0,1	61.36
18	5	112,5	95	0,8	93.90
19	5	112,5	10	1,5	97.05
20	2	112,5	95	0,1	59.95
21	2	25	95	0,8	92.97
22	5	25	95	1,5	95.45
23	5	200	95	0,1	72.83
24	5	200	95	1,5	95.84
25	5	200	10	0,8	92.98
26	5	112,5	95	0,8	93.33
27	2	112,5	10	0,8	61.47
28	8	112,5	95	0,1	57.02
29	2	112,5	180	0,8	91.13

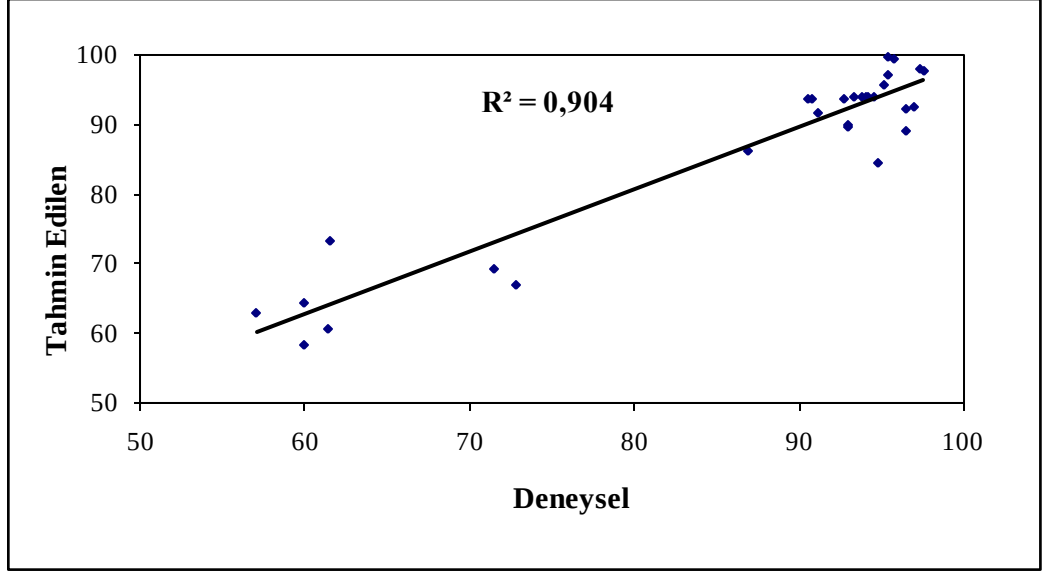
ANOVA varyans analizi sonuçları çizelge 4.te gösterilmiştir.

Kodlanmış faktörler açısından nihai denklemin ifadesi eşitlik 5.3 de, boya giderimi (Y) bir fonksiyonu olarak pH (A), ilk boya konsantrasyonu (B), dozaj (C) ve temas süresi (D) göstermiştir.

$$\text{Boya Giderimi (M.Red-Anaerobik Çamur) (\%)} = +94.05 + 3.27A - 1.44B + 2.28C + 16.43D + 0.38A.B - 6.89A.C + 1.00A.D - 0.26B.C - 0.24B.D + 0.43C.D - 5.08A^2 + 2.44B^2 - 3.22C^2 - 11.90D^2 \quad [5.3]$$

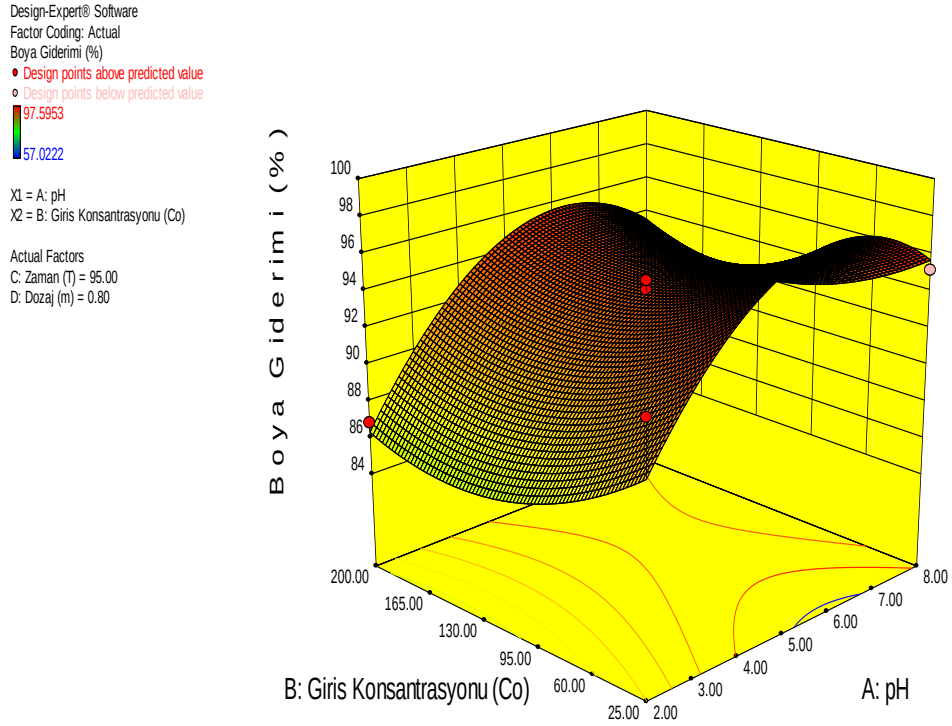
Çizelge 5.34. M.RED Boyasının Giderimi İçin Yanıt Yüzey Modeli(RSM) ile Varyans Analizi(ANOVA)

Kaynak	Ortalama	Toplamı	F	p-değer	
	Kareler	df	Kare	Değer	Prob > F
Model	4815,823	14	343,99	8,82	0.0001
A-pH	127,936	1	127,94	3,28	0.0917
B-Giriş Konsantrasyonu (Co)	24,748	1	24,75	0,63	0.4391
C-Zaman (T)	62,391	1	62,39	1,60	0.2267
D-Dozaj(m)	3240,670	1	3240,67	83,05	< 0.0001
AB	0,566	1	0,57	0,01	0.9058
AC	189,730	1	189,73	4,86	0.0447
AD	4,020	1	4,02	0,10	0.7530
BC	0,269	1	0,27	6,888E-03	0.9350
BD	0,221	1	0,22	5,671E-03	0.9410
CD	0,726	1	0,73	0,02	0.8935
A^2	167,199	1	167,20	4,28	0.0574
B^2	38,557	1	38,56	0,99	0.3371
C^2	67,391	1	67,39	1,73	0.2099
D^2	917,961	1	917,96	23,52	0.0003
Artık	546,294	14	39,02		
Model Uygunluğu	545,354	10	54,54	231,85	< 0.0001
Saf Hata	0,941	4	0,24		
Cor Toplamı	5362,117	28			



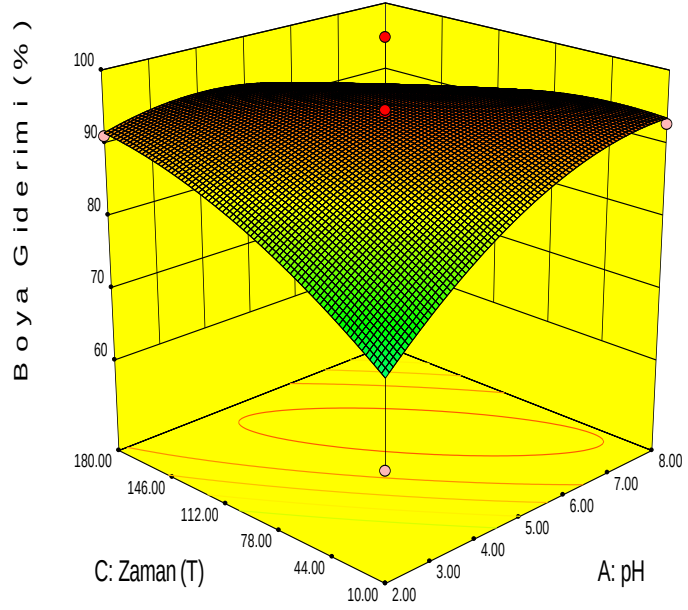
Şekil 5.73. M.RED-Anaerobik Çamur Deneyisel ve Tahmin Edilen Değerler Arasındaki Korelasyon

Matematiksel model için $R^2 > 0.904$ değeri gözlenen(observed) ve tahmin edilen(predicted) değerler arasındaki yüksek korelasyonu gösterir.



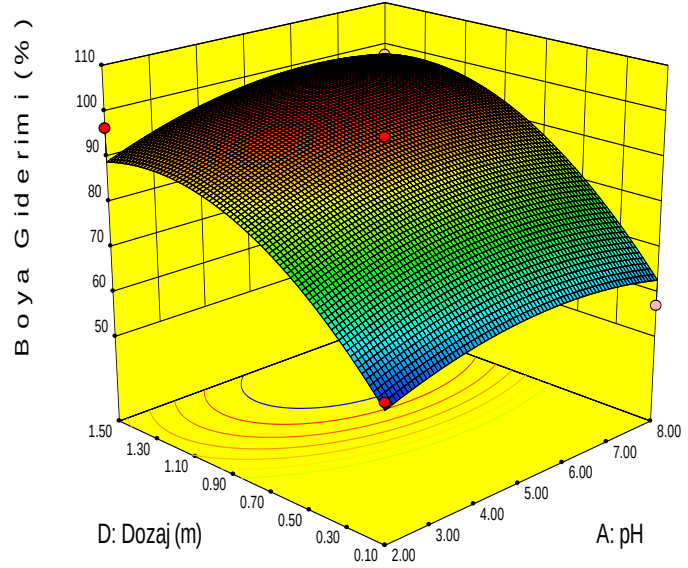
Şekil 5.74. pH-Giriş Konsantrasyonu Grafiği(A-B)

Design-Expert® Software
 Factor Coding: Actual
 Boya Giderimi (%)
 • Design points above predicted value
 • Design points below predicted value
 97.5953
 57.0222
 X1 = A: pH
 X2 = C: Zaman (T)
 Actual Factors
 B: Giriş Konsantrasyonu (Co) = 112.50
 D: Dozaj (m) = 0.80



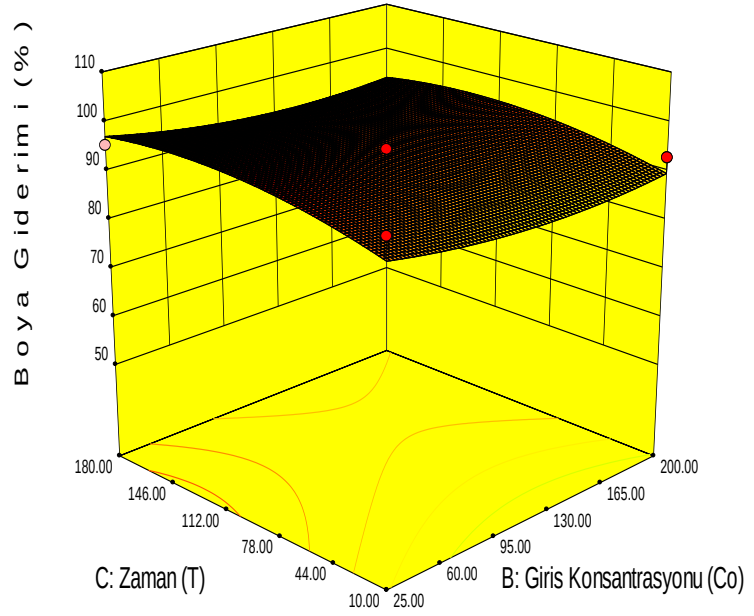
Şekil 5.75. pH-Zaman Grafiği(A-C)

Design-Expert® Software
 Factor Coding: Actual
 Boya Giderimi (%)
 • Design points above predicted value
 • Design points below predicted value
 97.5953
 57.0222
 X1 = A: pH
 X2 = D: Dozaj (m)
 Actual Factors
 B: Giriş Konsantrasyonu (Co) = 112.50
 C: Zaman (T) = 95.00



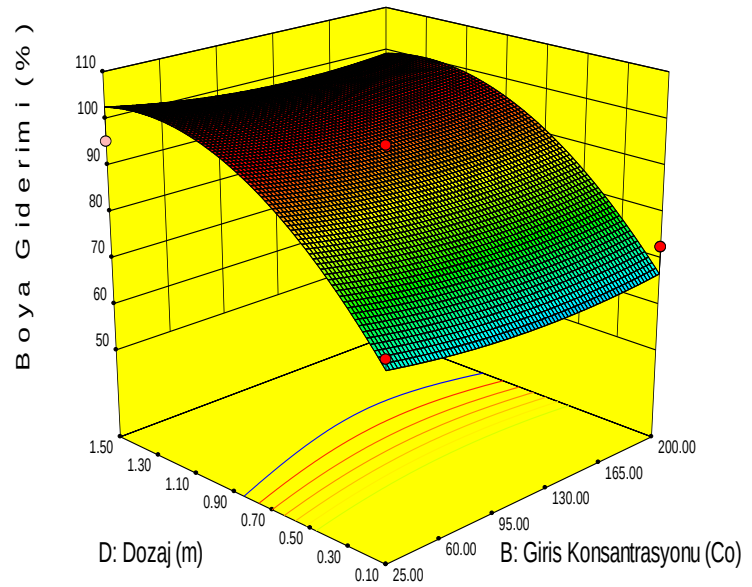
Şekil 5.76. pH-Dozaj Grafiği(A-D)

Design-Expert® Software
 Factor Coding: Actual
 Boya Giderimi (%)
 • Design points above predicted value
 • Design points below predicted value
 97.5953
 57.0222
 X1 = B: Giriş Konsantrasyonu (Co)
 X2 = C: Zaman (T)
 Actual Factors
 A: pH = 5.00
 D: Dozaj (m) = 0.80



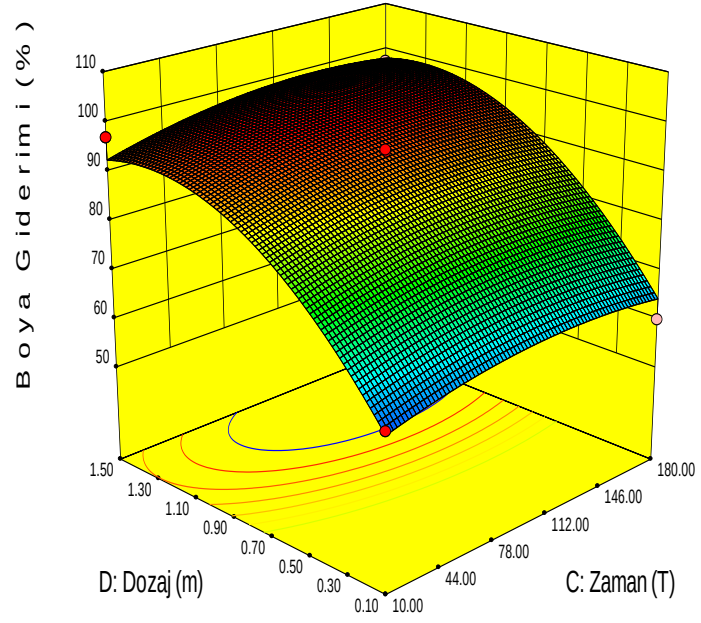
Şekil 5.77. Giriş Konsantrasyonu – Zaman Grafiği (B-C)

Design-Expert® Software
 Factor Coding: Actual
 Boya Giderimi (%)
 • Design points above predicted value
 • Design points below predicted value
 97.5953
 57.0222
 X1 = B: Giriş Konsantrasyonu (Co)
 X2 = D: Dozaj (m)
 Actual Factors
 A: pH = 5.00
 C: Zaman (T) = 95.00



Şekil 5.78. Giriş Konsantrasyonu – Dozaj Grafiği (B-D)

Design-Expert® Software
 Factor Coding: Actual
 Boya Giderimi (%)
 ● Design points above predicted value
 ○ Design points below predicted value
 97.5953
 57.0222
 X1 = C: Zaman (T)
 X2 = D: Dozaj (m)
 Actual Factors
 A: pH = 5.00
 B: Giriş Konsantrasyonu (Co) = 112.50



Şekil 5.79. Zaman-Dozaj Grafiği (C-D)

5.13.4. Ni(II) – Zeolit Box-Behnken Model Çıktısı

Bu çalışmada, tasarlanan program ile sulu çözeltilerden Ni(II) iyonlarının zeolit tarafından giderimi, dört faktör ile üç seviyede tatbik edilmiştir. Dört bağımsız değişken giriş parametreleri pH: 3-7, Co: 10-75 mg/l, tc: 10-180 dakika, dozaj (m) 1-20 g/l ve A, B, C, ve D, üç düzeyde -1(düşük), 0(merkez noktası veya orta) ve 1(yüksek) olarak etiketlendi. Azo boyasının(M.RED) üç farklı konsantrasyonu (25, 112.5 ve 200 mg/l), pH (3,5,7), tc (10, 95, 180 dakika) ve m (1, 10.5, 20 g/l) kritik değişken olarak seçilir ve sırasıyla A, B, C ve D olarak tayin edilir.

Çizelge 5.35. Ni(II)-Zeolit İçin Bağımsız Değişkenlerin Deneysel Aralık ve Düzeyleri

Değişkenler	Seviyeler		
	Düşük (-1)	Orta (0)	Yüksek (+1)
pH,A	3.0	5.0	7.0
Başlangıç Konsantrasyonu (C ₀), B (mg/L)	10.0	42.5	75
Zaman (T), C (min)	10	95	180
Dozaj (m), D (g)	0.1	0.8	1,5

Çizelge 5.36. Box-Behnken Tasarım Matrisinin Kodlanmış ve Doğal Birimleriyle İfade Edilen üç Bağımsız Değişkeni

Deney No	pH (pH)	Başlangıç Konsantrasyonu (C ₀), (mg/L)	Zaman (T), (min)	Dozaj (m), (g)	Ni(II) Giderimi %
	Faktör A	Faktör B	Faktör C	Faktör D	
1	7	42,5	95	0,1	31,46
2	5	42,5	95	1,05	39,06
3	5	42,5	10	0,1	17,48
4	5	10	95	2	90,00
5	7	75	95	1,05	31,61
6	5	42,5	95	1,05	33,18
7	3	75	95	1,05	10,93
8	5	42,5	95	1,05	35,25
9	3	42,5	95	2	29,22
10	5	10	10	1,05	90,00
11	5	42,5	95	1,05	44,14
12	3	42,5	180	1,05	5,11
13	5	42,5	10	2	44,49
14	5	10	180	1,05	90,00
15	5	75	180	1,05	15,51
16	7	10	95	1,05	90,00
17	5	75	95	0,1	28,17
18	7	42,5	10	1,05	29,86
19	5	10	95	0,1	84,50
20	5	42,5	95	1,05	8,73
21	5	75	10	1,05	18,21
22	3	42,5	95	0,1	14,26
23	7	42,5	95	2	54,00
24	7	42,5	180	1,05	35,36
25	3	10	95	1,05	78,80
26	5	75	95	2	30,04
27	5	42,5	180	2	43,67
28	5	42,5	180	0,1	22,42
29	3	42,5	10	1,05	95,81

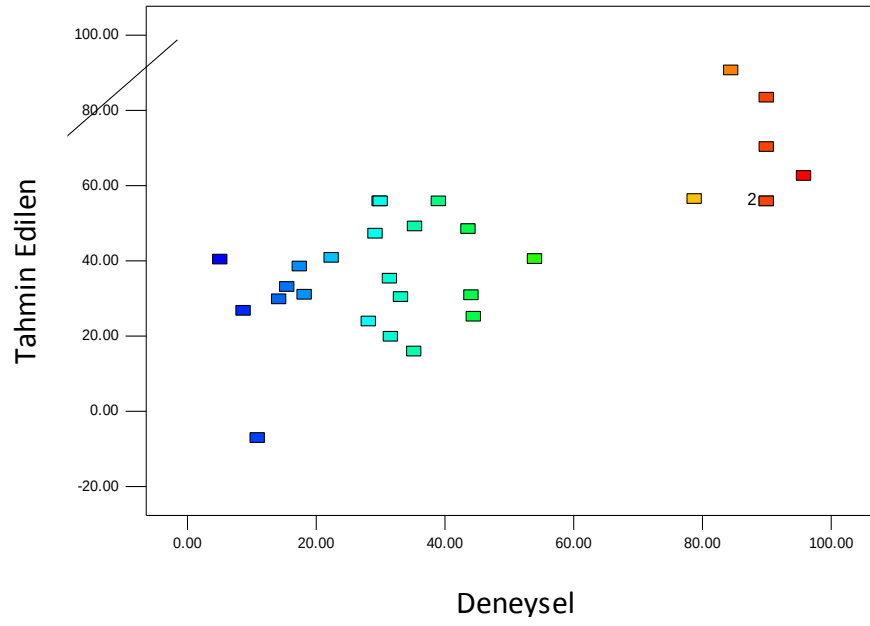
ANOVA varyans analizi sonuçları çizelge 5.37.te gösterilmiştir.

Kodlanmış faktörler açısından nihai denklemin ifadesi eşitlik 5.4 de, boya giderimi (Y) bir fonksiyonu olarak pH (A), ilk Ni(II) konsantrasyonu (B), dozaj (C) ve temas süresi (D) gösterirmiştir.

$$\begin{aligned}
\text{Ni(II) Giderimi (zeolit) (\%)} = & +55.79 - 10.08 * A + 10.00 * B + 1.03 * C + 4.66 \\
& * D + 8.98 * A * B - 6.02 * A * C - 17.11 * A * D - 5.64 * B * C - 0.32 * B * D - 28.72 * C * \\
& D - 15.12 * A^2 - 18.74 * B^2 + 4.74 * C^2 - 2.27 * D^2
\end{aligned}
\quad [5.4]$$

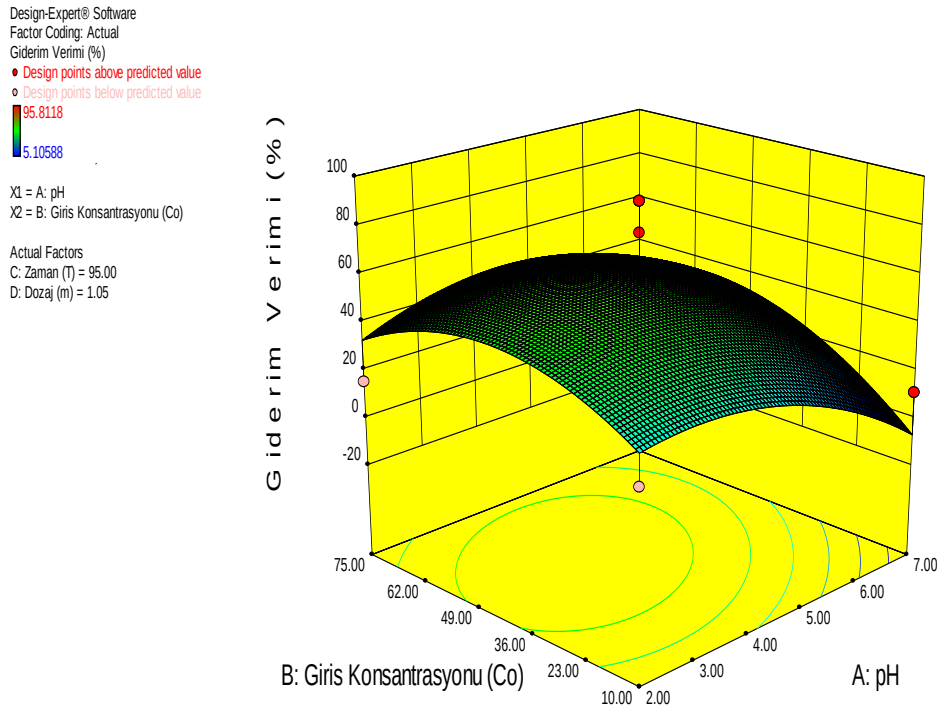
Çizelge 5.37. Ni(II) İyonunun Giderimi İçin Yanıt Yüzey Modeli(RSM) ile Varyans Analizi(ANOVA)

Kaynak	Ortalama		Toplamı	F	p-değer	
	Kareler	df	Kare	Değer	Prob > F	
Model	11665.85	14,00	833.27	41730,00	0.4728	not significant
A-pH	1218.15	1,00	1218.15	18994,00	0.2383	
B-Giriş Konsantrasyonu (Co)	1200.82	1,00	1200.82	18264,00	0.2415	
C-Zaman (T)	30651,00	1,00	30651,00	0.016	0.9012	
D-Dozaj(m)	260.31	1,00	260.31	0.32	0.5781	
AB	322.46	1,00	322.46	0.40	0.5365	
AC	144.85	1,00	144.85	0.18	0.6775	
AD	1171.25	1,00	1171.25	16803,00	0.2471	
BC	127.29	1,00	127.29	0.16	0.6965	
BD	0.41	1,00	0.41	0,51	0.9823	
CD	3298.66	1,00	3298.66	41947,00	0.0621	
A^2	1483.47	1,00	1483.47	31048,00	0.1955	
B^2	2277.69	1,00	2277.69	30713,00	0.1143	
C^2	146.00	1,00	146.00	0.18	0.6763	
D^2	33.47	1,00	33.47	0.042	0.8411	
Artık	11240.12	14,00	802.87			not significant
Model Uygunluğu	7284.05	10,00	728.40	0.74	0.6846	
Saf Hata	3956.07	4,00	989.02			
Cor Toplamı	22905.97	28,00				



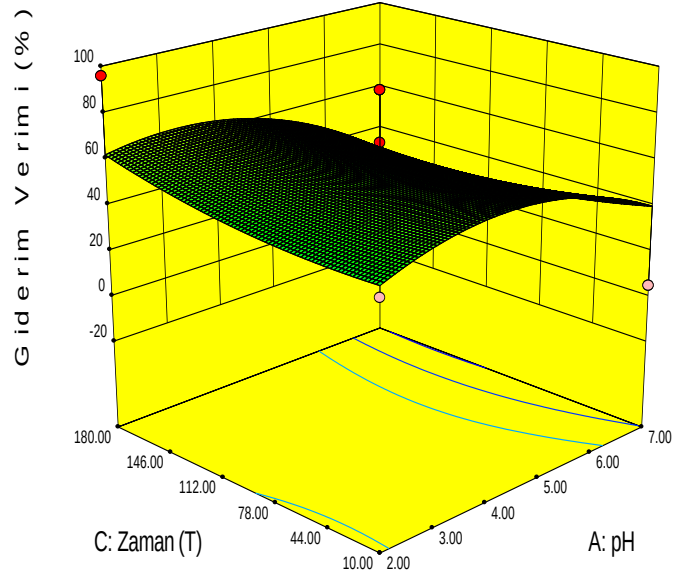
Şekil 5.80. Deneysel ve Tahmin Edilen Değerler Arasındaki Korelasyon

Matematiksel model için R^2 değeri gözlenen(observed) ve tahmin edilen(predicted) değerler arasındaki yüksek korelasyonu gösterir.



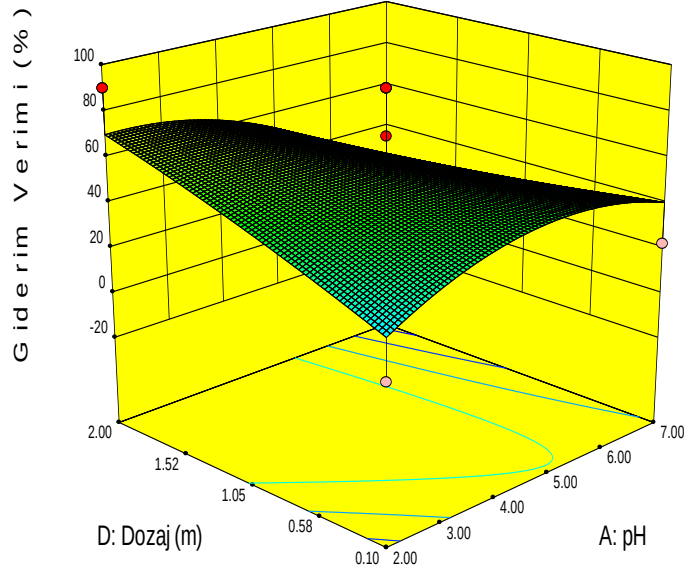
Şekil 5.81. pH-Giriş Konsantrasyonu Grafiği(A-B)

Design-Expert® Software
 Factor Coding: Actual
 Giderim Verimi (%)
 ● Design points above predicted value
 ○ Design points below predicted value
 95.8118
 5.10588
 X1 = A: pH
 X2 = C: Zaman (T)
 Actual Factors
 B: Giriş Konsantrasyonu (Co) = 42.50
 D: Dozaj (m) = 1.05



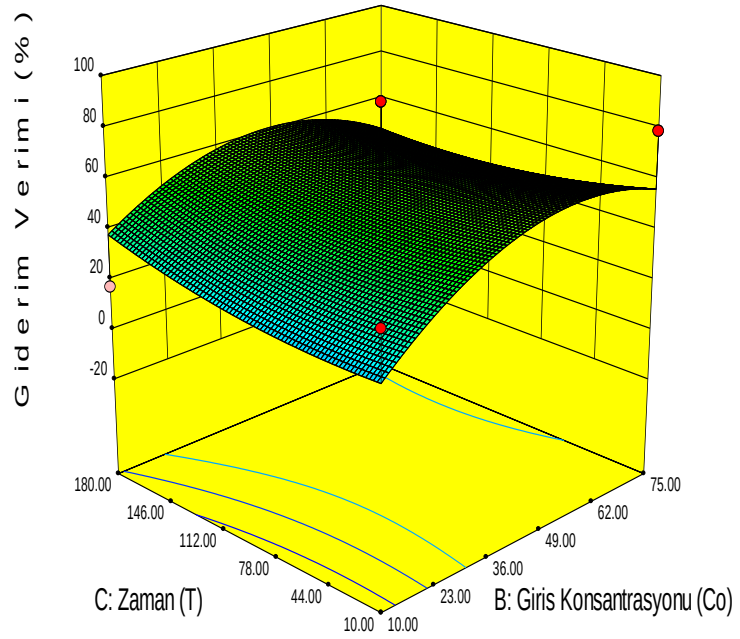
Şekil 5.82. pH-Zaman Grafiği(A-C)

Design-Expert® Software
 Factor Coding: Actual
 Giderim Verimi (%)
 ● Design points above predicted value
 ○ Design points below predicted value
 95.8118
 5.10588
 X1 = A: pH
 X2 = D: Dozaj (m)
 Actual Factors
 B: Giriş Konsantrasyonu (Co) = 42.50
 C: Zaman (T) = 95.00



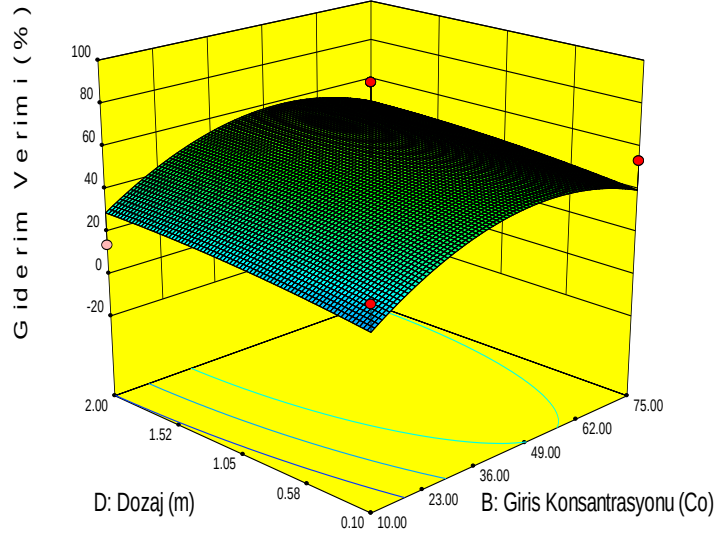
Şekil 5.83. pH-Dozaj Grafiği(A-D)

Design-Expert® Software
 Factor Coding: Actual
 Giderim Verimi (%)
 • Design points above predicted value
 • Design points below predicted value
 95.8118
 5.10588
 X1 = B: Giriş Konsantrasyonu (Co)
 X2 = C: Zaman (T)
 Actual Factors
 A: pH = 4.50
 D: Dozaj (m) = 1.05



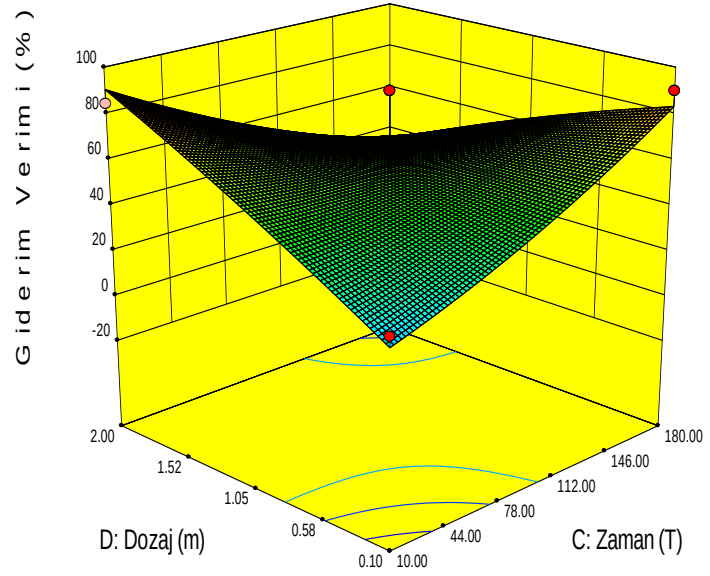
Şekil 5.84. Giriş Konsantrasyonu – Zaman Grafiği (B-C)

Design-Expert® Software
 Factor Coding: Actual
 Giderim Verimi (%)
 • Design points above predicted value
 • Design points below predicted value
 95.8118
 5.10588
 X1 = B: Giriş Konsantrasyonu (Co)
 X2 = D: Dozaj (m)
 Actual Factors
 A: pH = 4.50
 C: Zaman (T) = 95.00



Şekil 5.85. Giriş Konsantrasyonu – Dozaj Grafiği (B-D)

Design-Expert® Software
 Factor Coding: Actual
 Giderim Verimi (%)
 • Design points above predicted value
 • Design points below predicted value
 95.8118
 5.10588
 X1 = C: Zaman (T)
 X2 = D: Dozaj (m)
 Actual Factors
 A: pH = 4.50
 B: Giriş Konsantrasyonu (Co) = 42.50



Şekil 5.86. Zaman-Dozaj Grafiği (C-D)

5.13.5. E.RED – Modifiye Aktif Çamurun Box-Behnken Model Çıktısı

Bu çalışmada, tasarlanan program ile sulu çözeltilerden azo boyarmaddesinin(M.RED) anaerobik çamur tarafından giderimi, dört faktör ile üç seviyede tatbik edilmiştir. Dört bağımsız değişken giriş parametreleri pH: 2-8, Co: 25-200 mg/l, tc: 10-180 dakika, dozaj (m) 1-15 g/l ve A, B, C, ve D, üç düzeyde -1(düşük), 0(merkez noktası veya orta) ve 1(yüksek) olarak etiketlendi. Azo boyasının(M.RED) üç farklı konsantrasyonu (25, 112.5 ve 200 mg/l), pH (2,5,8), tc (10,95,180 dakika) ve m (1,8,15 g/l) kritik değişken olarak seçilir ve sırasıyla A, B, C ve D olarak tayin edilir.

Çizelge 5.38. E.RED-Modifiye Aktif Çamur İçin Bağımsız Değişkenlerin Deneysel Aralık ve Düzeyleri

Değişkenler	Seviyeler		
	Düşük (-1)	Orta (0)	Yüksek (+1)
pH,A	2.0	5.0	8.0
Başlangıç Konsantrasyonu (C ₀), B (mg/L)	25.0	112.5	200
Zaman (T), C (min)	10	95	180
Dozaj (m), D (g)	0.1	0.8	1,5

Çizelge 5.39. Box-Behnken Tasarım Matrisinin Kodlanmış ve Doğal Birimleriyle İfade Edilen üç Bağımsız Değişkeni

Deney No	pH (pH)	Başlangıç Konsantrasyonu (C ₀), (mg/L)	Zaman (T), (min)	Dozaj (m), (g)	E.RED Boya Giderimi %
	Faktör A	Faktör B	Faktör C	Faktör D	
1	5	112,5	180	1,5	95,85
2	5	112,5	95	0,8	73,63
3	5	25	180	0,8	85,56
4	5	112,5	180	0,1	39,56
5	5	25	95	0,1	65,78
6	8	112,5	180	0,8	61,88
7	8	25	95	0,8	75,33
8	8	112,5	95	1,5	90,02
9	5	200	180	0,8	65,58
10	2	112,5	95	1,5	95,01
11	8	200	95	0,8	54,31
12	8	112,5	10	0,8	40,49
13	5	25	10	0,8	83,11
14	5	112,5	95	0,8	77,83
15	2	200	95	0,8	78,53
16	5	112,5	95	0,8	83,90
17	5	112,5	10	0,1	38,47
18	5	112,5	95	0,8	81,78
19	5	112,5	10	1,5	48,94
20	2	112,5	95	0,1	37,19
21	2	25	95	0,8	88,67
22	5	25	95	1,5	91,11
23	5	200	95	0,1	61,81
24	5	200	95	1,5	80,61
25	5	200	10	0,8	62,28
26	5	112,5	95	0,8	84,40
27	2	112,5	10	0,8	38,17
28	8	112,5	95	0,1	37,53
29	2	112,5	180	0,8	88,35

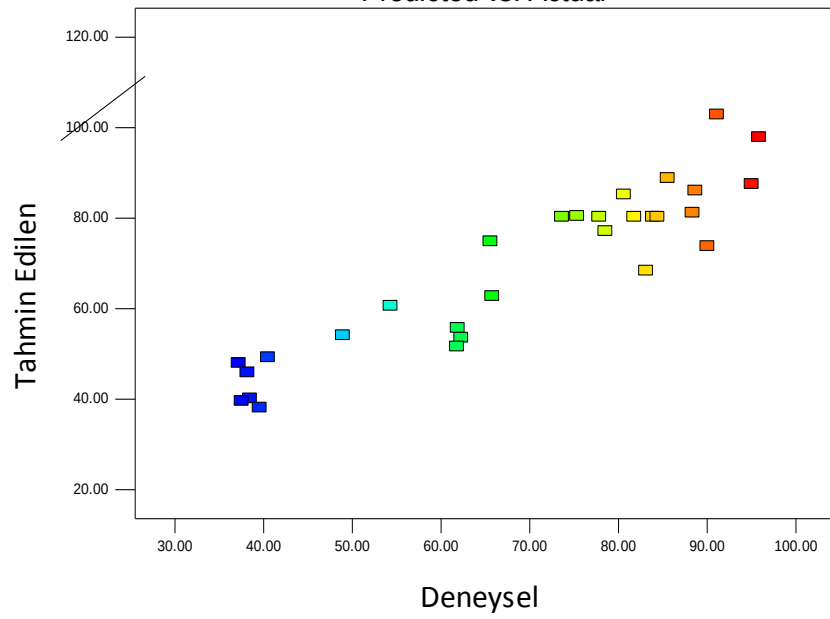
ANOVA varyans analizi sonuçları çizelge 5.40.ta gösterilmiştir.

Kodlanmış faktörler açısından nihai denklemin ifadesi eşitlik 5.5 de, boya giderimi (Y) bir fonksiyonu olarak pH (A), ilk boya konsantrasyonu (B), dozaj (C) ve temas süresi (D) gösterirmiştir.

$$\begin{aligned} \text{Boya Giderimi (E.Red- Modifiye Aktif Çamur) (\%)} = & +80.31 - 5.53 * A - 7.20 * \\ & B + 10.44 * C + 18.44 * D - 2.72 * A * B - 7.20 * A * C - 1.33 * A * D + 0.22 * B * C - 1.63 * \\ & B * D + 11.46 * C * D - 8.81 * A^2 + 4.59 * B^2 - 13.46 * C^2 - 9.26 * D^2 \end{aligned} \quad [5.5]$$

Çizelge 5.40. E.RED Boyasının Giderimi İçin Yanıt Yüzey Modeli(RSM) ile Varyans Analizi(ANOVA)

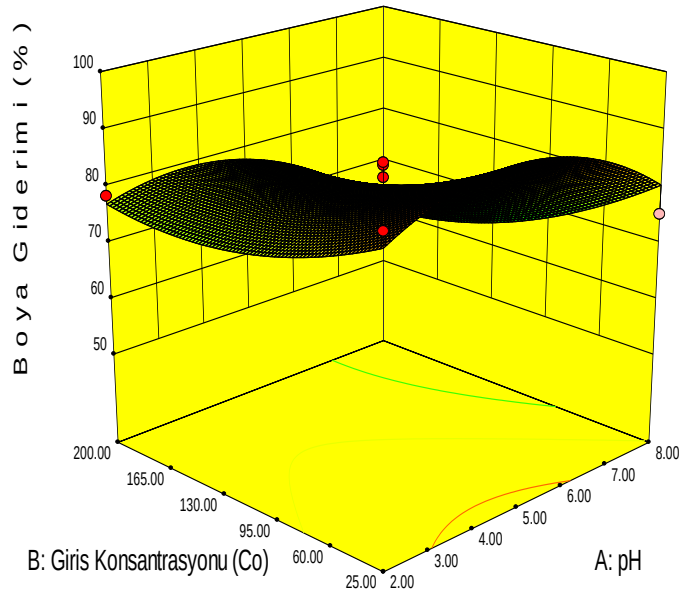
Kaynak	Ortalama	df	Toplamı	F	p-değer	
	Kareler		Kare	Değer	Prob > F	
Model	9380.45	14,00	670.03	42522,00	0.0008	önemli
A-pH	366.81	1,00	366.81	13575,00	0.0875	
B-Giriş Konsantrasyonu (Co)	622.72	1,00	622.72	26785,00	0.0313	
C-Zaman (T)	1308.46	1,00	1308.46	41741,00	0.0038	
D-Dozaj(m)	4078.39	1,00	4078.39	37.52	< 0.0001	
AB	29.64	1,00	29.64	0.27	0.6097	
AC	207.22	1,00	207.22	33239,00	0.1890	
AD	41950,00	1,00	41950,00	0.065	0.8018	
BC	0.19	1,00	0.19	1,71	0.9676	
BD	24016,00	1,00	24016,00	0.098	0.7588	
CD	525.03	1,00	525.03	30407,00	0.0453	
A^2	503.13	1,00	503.13	23102,00	0.0494	
B^2	136.76	1,00	136.76	46023,00	0.2809	
C^2	1175.63	1,00	1175.63	30225,00	0.0054	
D^2	555.89	1,00	555.89	41948,00	0.0402	
Artık	1521.69	14,00	108.69			
Model Uygunluğu	1439.16	10,00	143.92	35947,00	0.0381	önemli
Saf Hata	82.53	4,00	20.63			
Cor Toplamı	10902.15	28,00				



Şekil 5.87. E.Red-Modifiye Aktif Çamur Deneysel ve Tahmin Edilen Değerler Arasındaki Korelasyon

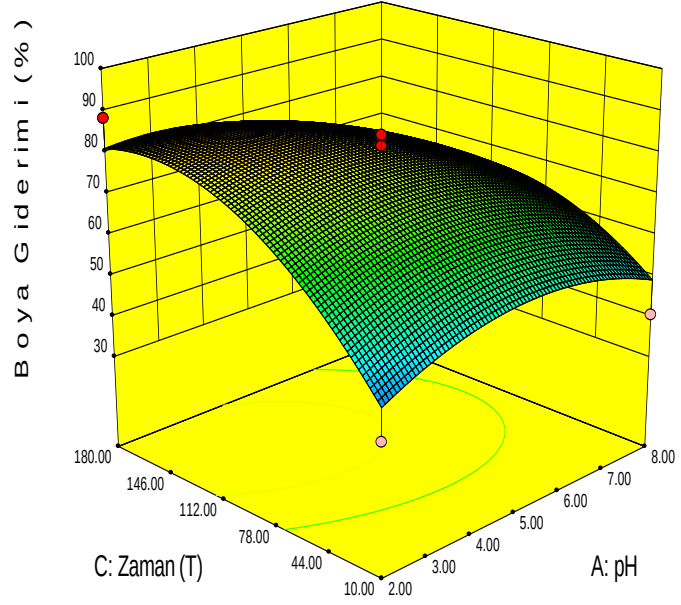
Matematiksel model için R^2 değeri gözlenen(observed) ve tahmin edilen(predicted) değerler arasındaki yüksek korelasyonu gösterir.

Design-Expert® Software
 Factor Coding: Actual
 Boya Giderimi (%)
 • Design points above predicted value
 • Design points below predicted value
 95.8519
 37.1852
 X1 = A: pH
 X2 = B: Giriş Konsantrasyonu (Co)
 Actual Factors
 C: Zaman (T) = 95.00
 D: Dozaj (m) = 0.80



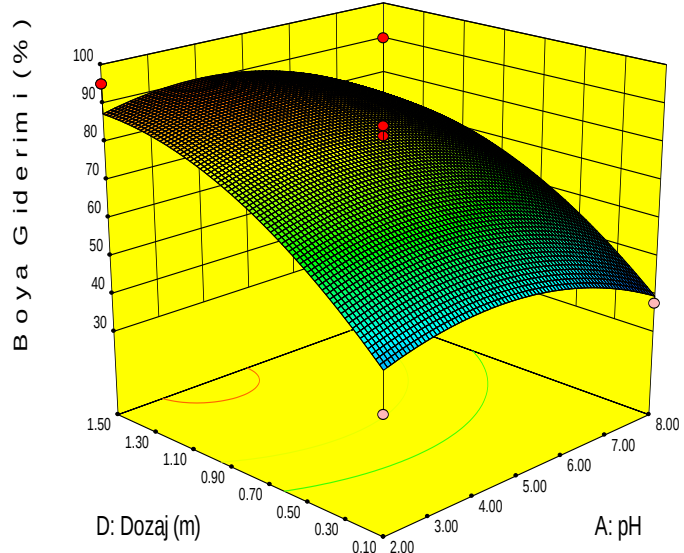
Şekil 5.88. pH-Giriş Konsantrasyonu Grafiği(A-B)

Design-Expert® Software
 Factor Coding: Actual
 Boya Giderimi (%)
 • Design points above predicted value
 • Design points below predicted value
 95.8519
 37.1852
 X1 = A: pH
 X2 = C: Zaman (T)
 Actual Factors
 B: Giriş Konsantrasyonu (Co) = 112.50
 D: Dozaj (m) = 0.80



Şekil 5.89. pH-Zaman Grafiği(A-C)

Design-Expert® Software
 Factor Coding: Actual
 Boya Giderimi (%)
 • Design points above predicted value
 • Design points below predicted value
 95.8519
 37.1852
 X1 = A: pH
 X2 = D: Dozaj (m)
 Actual Factors
 B: Giriş Konsantrasyonu (Co) = 112.50
 C: Zaman (T) = 95.00



Şekil 5.90. pH-Dozaj Grafiği(A-D)

Design-Expert® Software

Factor Coding: Actual

Boya Giderimi (%)

• Design points above predicted value

○ Design points below predicted value

95.8519

37.1852

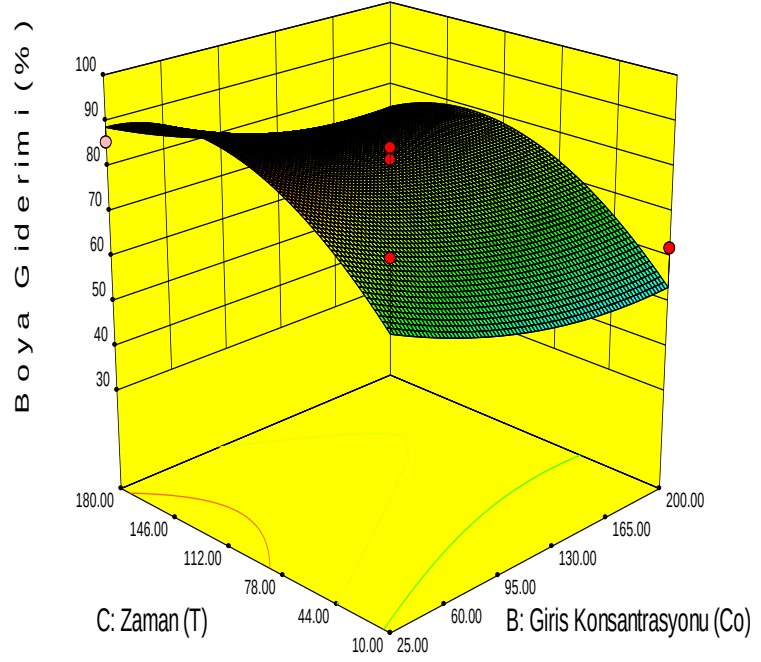
X1 = B: Giriş Konsantrasyonu (Co)

X2 = C: Zaman (T)

Actual Factors

A: pH = 5.00

D: Dozaj (m) = 0.80



Şekil 5.91. Giriş Konsantrasyonu – Zaman Grafiği (B-C)

Design-Expert® Software

Factor Coding: Actual

Boya Giderimi (%)

• Design points above predicted value

○ Design points below predicted value

95.8519

37.1852

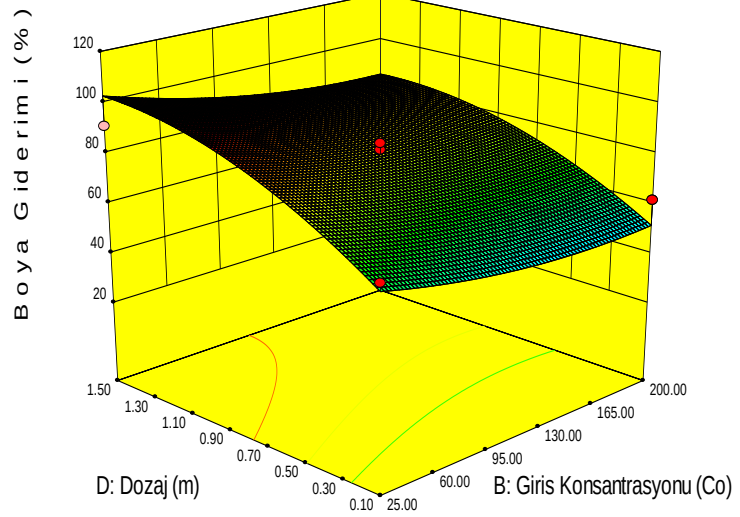
X1 = B: Giriş Konsantrasyonu (Co)

X2 = D: Dozaj (m)

Actual Factors

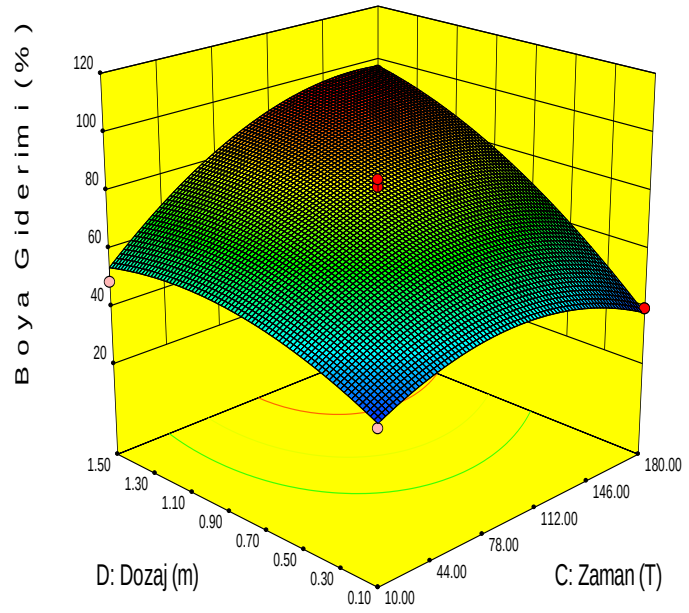
A: pH = 5.00

C: Zaman (T) = 95.00



Şekil 5.92. Giriş Konsantrasyonu – Dozaj Grafiği (B-D)

Design-Expert® Software
 Factor Coding: Actual
 Boya Giderimi (%)
 • Design points above predicted value
 • Design points below predicted value
 95.8519
 37.1852
 X1 = C: Zaman (T)
 X2 = D: Dozaj (m)
 Actual Factors
 A: pH = 5.00
 B: Giriş Konsantrasyonu (Co) = 112.50



Şekil 5.93. Zaman-Dozaj Grafiği (C-D)

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu tez kapsamında, sulu çözeltilerden ağır metal (Ni^{+2}) ve boyar maddelerin (azo reaktif boyaları: Everzol Red [E.RED] ve katyonik bazık boya: Maxilon Red-BR-46 (M.RED)) giderimi zeolit adsorbent, aktif çamur ve anaerobik çamur biyosorbent olarak kullanılarak araştırılmıştır. Zeolit (Sivas, Yıldızeli bölgesinden), aktif çamur (Sivas, Cumhuriyet Üniversitesi Biyolojik Atıksu Arıtma Tesisi) ve anaerobik çamur (Kayseri Atıksu Arıtma Tesisi) adsorbent/biyosorbent olarak sıcaklık kontrollü çalkalamalı inkübatörde 250 ml kapasiteli erlenmayerlerin 100 ml'lik çalışma hacminde ağır metaller ve boyaları gidermek için kullanılmıştır. Başlangıç pH, başlangıç kirlilik konsantrasyonu(C_0), zeolit/aktif/anaerobik çamur miktarı(m), temas süresi(t), sıcaklık(T^0) gibi çeşitli parametrelerin etkisi adsorpsiyon/biyosorpsiyon verimi üzerine araştırılmıştır.

Başlangıç pH, başlangıç kirlilik konsantrasyonu zeolit/aktif/anaerobik çamur miktarı, temas süresi, sıcaklık gibi optimum koşullar ağır metaller ve boyar maddeler için belirlenmiştir.

Öncelikle Ni(II) iyonu ile boyar maddelerin tüm biyosorbentler üzerine biyosorpsiyonundan elde edilen biyosorpsiyon verimleri genel olarak % 70-% 100 aralığında bulunmuştur. Bu durum, Ni(II) iyonu ile boyar maddelerin kullanılan biyosorbentler üzerine biyosorpsiyonunun kuvvetli olduğunu ve çalışmada denenen tüm biyosorbentlerin biyosorbent olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

Çalışmada, tüm biyosorbentlerin ve adsorbentin, biyosorpsiyonlarından ve adsorpsiyonlarının önceki ve sonraki durumları hakkında yorum yapabilmek amacıyla FT-IR spektrumları ile SEM görüntüleri çekilmiştir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) denge deneylerinden önce ve sonra zeolit, aktif ve anaerobik çamurun yüzeyindeki morfolojiyi belirlemek için kullanılmıştır.

Deneyisel denge değerleri Freundlich ve Langmuir ve D-R adsorpsiyon izoterm modellerine uymuştur. Doğal aktif çamurun E.RED için biyosorpsiyon kapasitesinin düşük olmasından dolayı HTAB yüzey aktif maddesi ile aktif çamurun modifiye edilmesiyle yüksek biyosorpsiyon kapasitesi bulunmuştur.

kF ve n değerlerinin büyük olması Ni(II), M.RED ve E.RED boyar maddeleri ile çalışılan biyosorbentler üzerine biyosorpsiyonunun ilgisinin fazla

olduğunu göstermektedir. Ayrıca biyosorpsiyonun elverişliliğini bulmak için tüm biyosorbentlerin RL değerleri hesaplanmış ve tüm RL değerleri 0 ila 1 arasında çıkmıştır. Bu da biyosorpsiyonun elverişlilik durumunun sağlandığına işaret etmektedir.

Adsorpsiyon/biyosorpsiyon mekanizmalarını incelemek için yalancı ikinci dereceden hız eşitliği test edilmiştir. Çalışmalarda boyar maddelerin ve ağır metalin adsorpsiyon/biyosorpsiyonunda yalancı ikinci dereceden model ile açıklandığı görülmüştür. Bu durum, biyosorbent ile çözünen arasındaki iyon değişimini ya da kompleks oluşumunu içeren kimyasal bir sürecin hız sınırlayıcı basamak olduğu ve biyosorpsiyonun derişime bağı olduğunu ifade etmektedir. Bu modellerin kinetik parametreleri hesaplanmıştır.

Ayrıca Ni(II), M.RED ve E.RED boyar maddeleri için tüm biyosorbentlere biyosorpsiyonunda, tanecik içi (Weber-Morris modeli) difüzyon için hız sabiti değerleri $t^{0.5}$ 'e karşı çizilen qt (mg/g) değerlerinin lineer kısmının eğiminden bulunmuş ve sonuçlar çizelgeler halinde sunulmuştur. Tüm biyosorbent-adsorbatlar için elde edilen Weber-Morris modelinden iki doğrusal bileşen elde edilmiştir (birincisi biyosorbent yüzeyine hızlı difüzyon (sınır tabakası difüzyonu), ikincisi ise tanecik içine difüzyon ile ilgili).

D-R izoterm modelinden hesaplanan E değerlerine bakıldığında ise bu değerlerin tüm biyosorbentler için 8-16 kJ/mol aralığında olduğu görülmektedir. Adsorpsiyon enerjisi (E) değerinin 8-16 kJ/mol değerleri arasında yer alması, biyosorpsiyonun kimyasal nitelikte olduğunu kanıtlamaktadır.

Sıcaklığın etkisine dayanarak çalışmada kullanılan ağır metal ve boyaların zeolit/aktif/anaerobik çamura adsorpsiyon ve biyosorpsiyonun termodinamik parametreler hesaplanarak (ΔH , ΔG ve ΔS) ekzotermik veya endotermik olarak belirlenmiştir. Termodinamik parametreler termodinamik denge sabitinin (Kd) sıcaklıkla değişen verileri kullanılarak Gibbs enerjisi ΔG (kJ/mol), entalpi değişimi ΔH (kJ/mol) ve entropi değişimi ΔS (kJ/mol K) hesaplanmıştır. Ni(II), M.RED ve E.RED boyar maddelerin tüm biyosorbentlere biyosorpsiyonunun spontane (kendiliğinden) geliştiği belirlenmiştir.

Doğal zeolit tarafından adsorplanan Ni(II) ve M.RED'in desorpsiyonu için 0.1M HCl ve 0.1M NaOH kullanılmıştır ve NaOH nin ağır metaller için en iyi desorbent olduğu belirlenmiştir. Aktif çamur desorpsiyonunda HCl daha

verimlidir. Genel olarak desorpsiyon işlemi adsorpsiyon sonrasında maksimum % 10 civarında olduğundan aslında desorpsiyon işleminin olmadığından bahsedilebilir.

Zeolit, aktif çamur ve anaerobik çamur gibi düşük fiyatlı adsorbent/biyosorbentler atıksulardan ağır metal ve renk giderimi için kullanılabilir.

Sonuç olarak, çeşitli sebeplerle sulara karışan Ni(II), M.RED ve E.RED boyar maddelerin biyosorpsiyonunda çalışılan tüm biyokütlelerin biyosorbent olarak kullanılabilir özellikte oldukları görülmüştür. Büyük ölçekli pratik uygulamalarda, adsorbent/biyosorbent olarak seçilecek olan materyalin kolay temin edilebilmesi, ucuz olması, devamlılığının olması, patojen olmaması göz önünde bulundurulması gereken faktörlerdendir. Bu nedenle adsorbent olarak yörenizde bolca bulunan zeolit bu faktörler de göz önüne alındığında adsorpsiyon kapasitesi daha yüksek olduğu doğal halinin sadece kurutularak, ağır metal ve boya gideriminde rahatlıkla adsorbent olarak kullanılabileceği görülmektedir.

KAYNAKLAR

- Açikel, Ü. (1996).** Endüstriyel Atıksulardaki Ağır Metal İyon Karışımlarının Yeşil Alglerden *C. Vulgaris*'e Adsorpsiyonun İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Ens., Ankara.
- Akaya, G. (2005).** Supranol Red 3BW (Acid Red 274) Boyasının *Dicranella varia*'ya Biyosorpsiyon Ortam Koşullarının Etkisinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Ens. Kimya Mühendisliği ABD, Mersin.
- Akın, A. H.(2006),** Farklı Yöntemlerle Hazırlanmış Aktif Çamur Biyosorbentleriyle Küçük Boyar Maddelerin Gideriminde Adsorpsiyon Hız ve Verimliliklerinin Karşılaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Ens. Kimya Mühendisliği ABD). Ankara, 123-134
- Aksu, Z. (1998).** Biosorption of Heavy Metals by Microalgae in Batch and Continuous Systems, *Algae for Wastewater Treatment*, (Wong, Y.S., Tam, N.F.Y.,-eds), 37-53, Germany.
- Aksu, Z. (2002).** Determination of The Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Parametres of the Biosorption of Nickel(II) Ions Onto *Chlorella Vulgaris*, *Process Biochem.*, 38, 89-99.
- Aksu, Z. (2005).** Application of Biosorption For the Removal of Organic Pollutants: a Kevuew, *Process Biochemisly*, 40. 997-1026
- Aksu, Z. and Yener, J. (2001).** A Comperative Adsorpton/Biosorption Study of Mono- Chlorinated Phenols on to Various Sorbentls. *Waste Managment*. 21, 695-702. 120
- Aksu, Z., Sağ, Y., Niourbakhsh, M ve Kutsal, T. (1994).** Atıksulardaki Bakır (II), Krom(VI) ve Kurşun(II) İyonlarının Çeşitli Mikroorganizmalara Adsorplanarak Giderilmesinin Karsılaştırılmalı Olarak incelenmesi. *Doğa Türk Mühendislik ve Çevre Bilimleri Dergisi*, Yayın No:2().
- Al-Asheh. S., Banat, F. and Al-Rousan. D. (2003).** Beneficial Reuse of Chicken Feathers of Heavy Metals From Wastewater, *Journal of Cleaner Production* 11, 321-326.
- Alp, T. (2007).** Ağır Metal Kirliliği İçeren Atıksularda Çeşitli Türdeki Maya ve Küf Manian Hücrelerinin Büyüme Kinetiğinin ve Hücrelerdeki Metal Biyobirikimi ile Biyosorpsiyonunun Karsılaştırılmalı incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Ens. Kimya Mühendisliği ABD, Sivas.
- Al-Qodah, Z. (2006).** Biosorption of Heavy Metal Ions From Aqueous Solution by Activated Sludge. *Desalination*, 196, 164-176.
- Armağan, B., Turan, M., Çelik, M. S. (2004),** Equilibrium studies on the adsorption of reactive azo dye, into zeolite. *Desalination* 170, 33-39
- Armağan, B., Turan, M., Çelik, M. S., (2003).** Boyar Maddelerin Doğal Kil Mineraller Kullanılarak Adsorpsiyonu: Katı Konsantrasyonu ve Temas Süresinin Etkisi, 5. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi.
- Atımtay, A. ve Yetis. Ü. (1992).** Atıksu Özelliklen ve Analizleri, Endüstriyel Atıksu Arıtım Kitabı İçinden. (Editörler; Tanyolac, A., Çelebi, S.), TMMOB Kimya Mühendisleri Odası Yayınları, Bölüm 3, 67-83, Ankara.

- Babuşcu, F., (2007).** Modifiye ve Ham Zeolit Kullanılarak Boyar Madde Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Gebze İleri teknoloji Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilimdalı, Gebze, 94s.
- Balcı, B. (2007).** Atıksulardan Tekstil Boyar Maddelerinin Sürekli ve Kesikli Sistemlerde Ağaç Kabuğu (*Eucalyptus camaldulensis*) Kullanılarak Adsorpsiyon ile Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Ens. Çevre Mühendisliği ABD.). Adana.
- Banal, L, Nigam, P., Singh, D. and Marchant, R. (1996).** Microbial Decolorization of Textile Dye-Containing Containing: A Review. Biosource Technology, 58:217-227.
- Banat, M, Nigam, P, Sing D, Marchant, R.(1996),** Microbial Decolourization of textile-dye containing Effluents: a review. Bioresour Technol;58:2127
- Banga, JR, Balsa-Canto E, Moles CG, Alonso AA. 2003.** Improving food processing using modern optimization methods. Trends Food Sci & Tech, 14: 131-144.
- Baser, İ. ve İnanıcı, Y. (1990).** Boyarmadde Kimyası, Marmara Üni., Yayın No: 482, İstanbul, 214s.
- Baş, D, Boyacı İH. 2007.** Modeling and optimization I: Usability of response surface methodology. J Food Eng, 78: 836-845.
- Başbüyük M., Forster, C.F., (2003)** An examination of adsorption characteristics of a basic dye (Maxilon Red BL-N) and live activated sludge system. Process Biochemistry 38, 1311-1316.
- Bayhan, Y. (1996).** Çapraz Akis Mikrofiltrasyon Sistemi Kullanılarak *S. Cerevisiae* ile Endüstriyel Atıksulardan Ağır Metal Giderimi. Doktora Tezi, Atatürk Üni. Fen Bilimleri Ens. Çevre Müh. ABD, Erzurum
- Bellot, J.C. and Condoret, J.S. (1993).** Modelling of Liquid Chromatography Equilibria, Process Biochemistry, 28, 365-376.
- Benefield, L.D., Judkins, JR, J.F., and Weand, B.L. (1982).** Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment, Englewood Cliff's, New Jersey, p. 433-435.
- Box GEP, Draper NR. 2007.** Empirical Model Building and Response Surfaces. 2nd ed. John Wiley and Sons, New York, NY.
- Brown. M.A., and Devitoli, S.C. (1993).** Predicting Azo Dye Toxicity, Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 23, 249-324.
- Bustard, M., McMullan, G. and McHale, AP. (1998).** Biosorption of Textile Dyes by Biomass Derived from *Kluyveromyces Marxianus* IMB3, Bioprocess Eng., 19, 427-30.
- Calace, N., Nardi, E., Petronio, B.M., Pietroletti, M. and Tosti, G. (2003).** Metal Ion Removal From Water by Sorption on Paper Mill Sludge, Chemosphere, 51, 9, 797-803.
- Can, O.T. (2002).** Alüminyum Elektrotlar Kullanılarak Tekstil Atıksu ve Boyalarının Elektrokoagülasyon ile Arıtımı, Yüksek Lisans Tezi, GYTE Müh. Ve Fen Bil. Ens., Gebze.
- Caner, N., Kiran, İ., İlhan, S(2009),** Isotherm and kinetic studies of Burazol Blue ED dye biosorption by dried anaerobic sludge. Journal of Hazardous Materials. 165, 279-284
- Castillo, ED. 2007.** Process Optimization, a Statistical Approach. Springer Science + Business Media, LLC, New York, NY.

- Ceyhan, Ö. and Baybaş, D. (2001).** Adsorption of Some Textile Dyes by Hexadecyltrimethylammonium Bentonite, Turk J Chem., 25, 193-200, TÜBİTAK.
- Chiou, M.S. and Li, H.Y. (2002).** Equilibrium and Kinetic Modeling of Adsorption of Reactive Dye on Cross-Linked Chitosan Beads, Journal of Hazardous Materials, 233-248.
- Choy, K.K.H., McKay, G. and Porter, J.F. (1999)** Sorption of Acid Dyes From Effluents Using Activated Carbon, Resources. Conservation and Recycling, 27, 57-71.
- Chu, H.C. and Chen KM.(2002)** Reuse of activated sludge biomass: II. The rate processes for the adsorption of basic dyes on biomass. Process Biochem:37:1 129-34.
- Çabuk, A., Akar, T., Tunali, S. and Gedikli, S. (2007).** Biosorption of Pb(II) by Industrial Strain of *Saccharomyces cerevisiae* Immobilized on the Biomatrix of Cone Biomass of *Pinus nigra*: Equilibrium and Mechanism Analysis, Chemical Engineering Journal, 131, 293–300.
- Çerikçioglu, B., 1997,** Doğal Zeolitler, Yüksek Lisans Semineri, Cumhuriyet Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, Sivas.
- D.S.İ. (1980).** Metal Kaplama Sanayi Atıksuları, D.S.İ. Genel Müdürlüğü, Araştırma ve Geliştirme Dairesi Başkanlığı Yayını, Ankara, K_-703.
- Dakiky, Y., M., Khamis, M., Manassra, A., Mer'eb, M. (2002).** Selective Adsorption of Chromium in Industrial Wastewater. Using Low-Cost Abundantly Available Adsorbents. Advances In Environ. Res., 6: 533-540.
- Deng, L., Su, Y., Su, H., Wang, X. and Zhu, X. (2007).** Sorption and Desorption of Lead(II) From Wastewater by Green Algae *Cladophora fascicularis*, Journal of Hazardous Materials, 143, 220–225.
- Deniz, C. (2010).** Ağır metal ve Renk İçeren Atıksuların Gideriminin Adsorpsiyon/Biyosorpsiyon Yöntemleriyle Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üni. Fen Bilimleri Ens. Çevre Mühendisliği ABD, Sivas.
- Doğan, M. and Alkan, M. (2003).** Removal of Methly Violet From Aqueous Solution by Perlite, Journal of Colloid and Interface Sci., 267, 1, 32-41.
- DPT, 1996,** VII. Beş Yıllık Kalkınma Planı, Özel ihtisas Komisyonu Raporu, Diğer Endüstri Mineralleri, Cilt-1, Ankara, Yayın No; DPT: 2421-Ö_K:480.
- Dubinin, M.M. and Radushkevich, L.V. (1947).** Equation of the Characteristic Curve of Activated Charcoal, Chem. Zentr., 1, 875.
- Dubinin, M.M., Zaverina, E.D. and Radushkevich, L.V. (1947).** Sorption and Structure of Active Carbons, I. Adsorption of Organic Vapors, Zhurnal Fizicheskoi Khimii, 21, 1351–1362.
- Eren İ. 2004.** Patateslerin osmotik dehidrasyonunun “response surface” metodu kullanılarak optimizasyonu. Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, İzmir, Türkiye.
- Erkurt, F. (2006).** Reaktif Boyar Maddelerin Canlı Aktif Çamur Biyokütlesi Tarafından Adsorplanabilme Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Ens. Çevre Mühendisliği ABD.
- Fereidouni, M., Daneshi, A. and Younesi, H. (2009).** Biosorption Equilibria of Binary Cd(II) and Ni(II) Systems Onto *Saccharomyces cerevisiae* and *Ralstonia eutropha* cells: Application of Response Surface Methodology, Journal of Hazardous Materials, 168, 1437–1448.

- Filibeli, A. (2002).** Arıtma Çamurlarının İşlenmesi, Dokuz Eylül Üni. Müh. Fak. Yayınları, No:255, 3. Baskı, s. 10, İzmir.
- Flanigen, E.M. and Mumpton, F.A., 1981,** Commercial Properties of Natural Zeolites. in *Minerology and Geology of Natural Zeolites*, F.A. Mumpton ed., Book Crafters Inc., Michigan., pp. 165-174.
- Forgacs, E., Cserhoti, T. and Oros, G. (2004).** Removal of Synthenic dyes from wastewaters: a review. *Environment international* 30, 953-971
- Fu, Y. and Viraraghavan, T. (2001).** Fungal Decolorization of Dye Wastewaters: a Review, *Bioresource Tech.*, 79, 251-262.
- Garg V.K., Amita M., Kumar R. and Gupta R. (2004).** Basic dye (methylene blue) removal from simulated wastewater by adsorption using Indian rosewood sawdust: a timber industry waste, *Dyes and Pigments*, 63, 243-250.
- Gottardi, G., 1978,** *Minerology and Crystal Chemistry of Zeolites*, Natural Zeolites; Occurence, Properties, Use Ed. L.B. Sand and F.A. Mumpton, Pergamon Press Ltd., p. 537.
- Graham, N., Chen, X.G. and Jeyaseelan, S. (2001).** The Potential Application of Activated Carbon from Sewage Sludge to Organic Dyes Removal, *Water Sci. Technol.*, 34 (2), 245-252.
- Gupta, V.K. and Rastogi, A. (2008).** Sorption and Desorption Studies of Chromium(VI) From Nonviable Cyanobacterium *Nostoc muscorum* Biomass, *Journal of Hazardous Materials*, 154, 347-354.
- Gupta, V.K., Shrivastava, A.K. and Jain, N. (1990).** Biosorption of Chromium (VI) From Aqueous Solutions by Green Algae *Spirogyra* Species, *Water Research*, 35, 17, 4079-4085.
- Gurnham, C. F. (1965).** *Industrial Waste Water Control*, Academic Press, USA, 168- 199, 221-285, 339-357.
- Güler, Ü.A. (2010).** Farklı Biyosorbentler Üzerine Cu(II), Ni(II) Ve Metilen Mavisi Biyosorpsiyonunun Kesikli ve Sürekli Sistemlerde İncelenmesi. Doktora Tezi, Cumhuriyet Üni. Fen Bilimleri Ens. Çevre Mühendisliği ABD, Sivas.
- Gülnaz, O., Saygideger, S. and Kusvuran, E. (2005).** Study of Cu(II) Biosorption by Dried Activated Sludge: Effect of Physico-Chemical Environment and Kinetics Study, *Journal of Hazardous Materials B120*, 193-200.
- Gürbüz, M.G. (2006).** Bakır (II) ve Nikel (II) İyonlarının *Enteromorpha prolifera*'ya Biyosorpsiyonunda Denge, Kinetik ve Termodinamik Parametrelerin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üni. Fen Bilimleri Ens. Kimya Mühendisliği ABD, Mersin.
- Harward, D.O. and Trapnel, B. M. W. 1964.** *Chemisorption*, Butter worth, 2nd ed., 67-159, 226-257, USA.
- Hawari, H., Mulligan, U. (2006).** Pb(II) biosorption using anaerobically digested sludge. *Journal of Hazardous Materials. B* 137, 1674-1680.
- Ho, Y.S. and Wang, C.C. (2004).** Pseudo-Isotherms for The Sorption of Cadmium Ions Onto Tree Fern., *Process Biochem.*, 39, 759-763.
- Ho. Y.S. and McKAY, G. (1999).** Pseudo-Second Order Model For Sorption Processes, *Process Biochem.*, 34, 45 1-465.
- Hu TL, 1992.** Sorption of Reactive dyes by *Aeromonas* biomass. *Water Sci Technol.*:26:357-66

- Hullebush, E., Peerbolte, A. (2005).** Sorption of cobalt and nichel on anaerobic granular sludges: Isotherms and sequontial extraction. *Chemosphere*. 58, 493-505
- İkiz F, Püskülcü H, Eren Ş. 2000.** İstatistiğe Giriş. Barış Yayınları, Fakülteler Kitabevi, 6. baskı, İzmir, Türkiye.
- İleri, R. (2000).** Çevre Biyoteknolojisi Kitabı, Sakarya Üniversitesi Çevre Müh. Bölümü, Değişik Yayınları, 651S. Adapazarı.
- İleri, S., 1978,** Zeolitler, Hacettepe Üniversitesi Yer bilimleri Enstitüsü yayını, Ankara, ss.40-44.
- İpek, İ., 2008,** “Nikel ve monel malzemelerin kaynağı”, Yüksek lisans tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Kabak, H. (2008).** Kullanılan Bazı Tıbbi İlaçların Canlı Aktif Çamur Biyokütlesi Tarafından Adsorplama Özelliğinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Adana, 138s.
- Kaptan, I. ve Kargı, F. (1998).** Atıksulardan Tekstil Boyar Maddelerinin Adsorpsiyonlu Biyolojik Arıtım ile Giderimi, *Turkish Journal of Engineering & Environmental Scien*, 24, 161-169.
- Kayacan, S. (2007).** Kömür ve Koklarla Sulu Çözeltilerden Boyar Maddelerin Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Ankara, 84s.
- Keskinkan, O., Göksu, M.Z.L., Yüceer, A., Basıbüyük, M. and Forster, C.F. (2003).** Heavy Metal Adsorption Characteristics of a Submerged Aquatic Plant (*Myriophyllum spicatum*.), *Process Biochem.*, 39, 2, 179-183
- Khuri Al. Cornell JA. 1996.** Response Surfaces: Designs and Analyses. 2nd edition, Marcel Dekker Inc., New York, 190p.
- Koç, B. ve Kaymak-Ertekin, F. (2009).** Yanıt Yüzey Yöntemi Ve Gıda İşleme Uygulamaları, Ege Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Bornova, İzmir, GD08060.
- Kuleyin, A., 1999,** Doğal Klinoptilolit ile Sızıntı Suyu ve Atıksudan Ağır Metal ve Amonyak Giderimi, Doktora Tezi, OMU Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, s.115.
- Kurama, H., Kaya, M., 1995.** Doğal klinoptilolitin İyon Değişim Özellikleri Pb⁺⁺, Cu⁺⁺, Hg⁺⁺/Na⁺ Dengesi, Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, 24-33
- Laurent, J., Casellas, M., Pons, M.N., Dagot, C., (2009):** Flocc Surface Functionality Assessment of Sonicated Activated Sludge in Relation with Physico-Chemical Properties, *Ultrasonics Sonochemistry*, 16, pp. 488-494
- Lin, S.H. and Liu, W.Y. (1994).** Continuous Treatment of Textile Water b Ozonation and Coagulation, *Journal of Environ, Eng. ASCE*, 120, 437-446.
- Machenbach, I. (1998).** Membrane Technology for Dyehous Effluent Treatment, *Membrane Technology*, 96, 7-11.
- Malik, U.R., Hasany, S.M. and Subhani, M.S. (2005).** Sorptive Potential of Sunflower Stem for Cr(III) Ions From Aqueous Solutions and Its Kinetic and Thermodynamic Profile, *Talanta*, 66, 166–173.
- Marques, P.A., Pinheiro, H.M., Teixeira, J.A. and Rosa, M.F. (1999).** Removal Efficiency of Cu(II), Cd(II), Pb(II) by Waste Brewery Biomass: pH and Cation Association Effects, *Desalination*, 124, 137–144.

- Mavruz, S. (2004).** Tekstilde Suyun, Jet Makinelerinde Uygulanan Reaktif Boyamalara Etkisinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tekstil Mühendisliği ABD, Adana
- Mckay, G. (1979).** Waste Colour Removal From Textile Effluents, Am. Dyes. Rep., 68, 29-36.
- Metcalf, L. and Eddy, H.P. (1991).** Wastewater Engineering, 3 rd. Ed., Mc Graw Hill, N.Y., 48-126.
- Mishra, G. and Tripathy, M. (1993).** A Critical Review of the Treatment for the Colorization of Textile Effluent, Colourage, 40, 35-38.
- Muhamad, H., Doan, H. and Lohi, A. (2010).** Batch and Continuous Fixed-Bed Column Biosorption Cd^{+2} and Cu^{+2} , Chemical Engineering Journal, 158, 369-377.
- Müjde, B. ve Özer, A. (2003).** Şeker Pancarı Küspesi Karbonizasyon Ürünü ile Sulu Çözeltilerden Cd(II) İyonlarının Adsorpsiyonu, F.Ü. Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 15 (2), 233-243
- Myers RH, Montgomery DC, Vining GG, Borror CM, Kowalski SM. 2004,** Response Surface Methodology: A Retrospective and Literature Survey, J Quality Tech, 36:53-77.
- Myers RH, Montgomery DC. 1995.** Response Surface Methodology, Process and Product Optimization Using Designed Experiments. 2nd ed. John Wiley and Sons, New York, NY.
- Nadeem, R., Ansari, T.M. and Khalid, A.M. (2008).** Fourier Transform Infrared Spectroscopic Characterization and Optimization of Pb(II) Biosorption by Fish (Labeo rohita) Scales, Journal of Hazardous Materials, 156, 64–73.
- Neter J, Wasserman W, Kutner M. 1990.** Applied Linear Regression Models. Richard D. Irwin Inc., Homewood, IL.
- Nollet, F., Roels, M., Lutgen, Y., Ash. P. and Van Der Meeren P., Verstraete, W. (2003).** Removal of PCBs From Wastewater Using Fly Ash, Chemosphere, 53, 655-665.
- Otero, M., Rozada, F., Calvo, L.F., Garcia, A.I. and Moran, A. (2003).** Kinetic and Equilibrium Modelling of the Methylene Blue Removal From Solution by Adsorbent Materials Produced from Sewage Sludges, Biochemical Eng. Journal, 15, 59-68.
- Ouki S.K., Kavannagh M. (1999):** “Treatment of Metals-Contaminated Wastewaters by Use of Natural Zeolites”, Water Science & Technology, Vol.39, No. 10-11, pp 115-122.
- Özdemir, Ö. Ve Turan, M.,(2007).** Sabit Yataklı Modifiye Zeolit Kolon Reaktörde Tekstil Atıksuyundan Renk Giderimi ve Zeolit Yatağın Rejenerasyonu. İTÜ e-dergisi/Su Kirlenmesi Kontrolü. 3, 35-44
- Özdemir, T. (2006).** Nitratın Çeşitli Topraklardaki Adsorpsiyon ve Taşınımının İncelenmesi, Doktora Tezi; Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilimdalı, Elazığ, 138s.
- Patterson, J. W. (1997).** Wastewater Treatment, Science Publishers Inc., U.S.A. Peric, J., Trgo, M, and Vukojevic Medvidovic N, Removal of zinc, copper and lead by natural zeolite a comparison of adsorption isotherms. Water Research 38,1893–1899
- Ramalho P A, Scholze H. Cardoso MH, Ramalho MT, Oliveira Campos AM. 2002.** Improved conditions for the aerobic reductive decolourisation of azo dyes by Candida zeylanoides. Enzyrae Microbial Technol; 31:45-54.

- Rengaraj, S., Kim, Y., Joo, C.K. and Yi, J. (2004).** Removal of Cooper From Aqueous Solution by Aminated and Protonated Mesoporous Aluminas: kinetics and equilibrium, *Journal of Colloid and Interface Science*, 273, 14-21.
- Reynold, T. D. and Richards P. A. (1996).** Unit Operation and Process in Environmental Engineering, Second Edition, PWS Publishing Company 20 Park Plaza, Bostan, MA 2116, 798p.
- Robinson, T., Memullan, G., Marchant, R., and Nigam, P. (2001).** Remediation of Dyes in Textile Effluent: A Critical Review on Current Treatment Technologies With a Proposed Alternative, *Bioresource Technology*, 77, 247-255.
- Sağ, Y. (1993).** Atıksulardaki Ağır Metal İyonlarının Giderilmesi ve Geri Kazanılması için En Uygun Biyosorbent Türünün Seçilmesi ve Değişik Reaktör Sistemlerinin Matematiksel İncelenmesi, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Ens., Ankara.
- Sağ, Y. and Kutsal, T. (2000).** Determination of the Biosorption Heats of Heavy Metal Ions on *Zoogloea ramigera* and *Rhizopus arrhizus*, *Biochemical Engineering Journal*, 6, 145-151.
- Sarı, A., Mendil, D., Tuzen, M. and Soylak, M. (2008).** Biosorption of Cd(II) and Cr(III) From Aqueous Solution by moss (*Hylocomium splendens*) Biomass: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies, *Chemical Engineering Journal*, 144, 1–9.
- Sarioglu, M. ve Bisgin, T. (2007),** Removal of Maxilon Yellow GL in a mixed methanogenic anaerobic culture. *Dyes and Pigments* 75, 544-549
- Sarioglu, M., Akkoyun, S. and Bisgin, T. (2010).** Decolorization of Basic Red 46 and Methylene Blue by anaerobic sludge: Biotic and abiotic processes. *Desalination and water Treatment*. 23, in press
- Sarioglu, M. (2005),** Removal of ammonium from municipal wastewater using natural Turkish (Dogantepe) zeolite. *Separation and Purification Technology* 41, 1–11
- Sarioglu, M., Bali, U., Bisgin, T. (2007),** The removal of C.I. Basic Red 46 in a mixed methanogenic anaerobic culture. *Dyes and Pigments* 74, 223-229
- Sarkar M., Acharya P.K. and Bhattacharya B. (2003).** Modelling the Adsorption Kinetics of Some Priority Organic Pollutants in Water from Diffusion and Activation Energy Parameters”, *Journal of Clloid and Interface Science*, 266,28-32.
- Sawalha, M.F., Videa, J.R.P., Gonz’alez, J.R. and Gardea-Torresdey, J.L. (2006).** Biosorption of Cd(II), Cr(III), and Cr(VI) by Saltbush (*Atriplex canescens*) Biomass: Thermodynamic and Isotherm Studies, *J. Colloid Interface Sci.*, 300, 100–104.
- Sawyer, C.N. and Mccarty P.L. (1978).** Chemistry for Environmental Engineering, Mcgraw Hill Inc., Singapore, s. 519.
- Seventekin, N. (1988).** Boyar Madde Kimyasına Giriş Kitabı, E.Ü. Mühendislik Fakültesi Çoğaltma Yayın, 129, Bornova-İzmir.
- Singh T.S. and Pant K.K. (2004).** Equilibrium, Kinetics and Thermodynamic Studies for Adsorption of As(III) on Activated Aumina, *Seperetaion and Purification Technology*, 36,, 139-147.
- Slokar, Y.M., and Marechal, A.M.L. (1998).** Methods of Decoloration of Textile Wastewaters, *Dyes and Pigment*, 37, 4, 335-356.

- Stat-Ease, Inc.**, DesignExpert (Ver. 8.0), www.stat-ease.com
- Su Kirliliği Yönetmeliği. (1988).** Resmi Gazete, 4 Eylül, Sayı 19919.
- Şencan, A. (2006).** Sulu Çözelti ve Deri Endüstrisi Atıksuyundan Cr^{+6} İyonunun Aktif Çamur Biyokütlesi ile Biyosorpsiyonunu, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Gebze, 80s.
- Şengül, F. ve Müezzinoğlu, A. (2001).** Çevre Kimyası Kitabı, s. 232, İzmir.
- Tabakçı, M. (2006).** Toksik Anyon ve Katyonların Kaliksarenler Kullanılarak Nanofiltrasyon ve Adsorpsiyon Teknikleriyle Giderilmesi, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Ens. Kimya ABD, Konya.
- Thompson, D. 1982,** Response Surface Experimentation. J Food Process Preservation, 6: 155-188.
- Toprak R. Ve Girgin I. (2000).** Aktifleştirilmiş klinoptilolit ile deri sanayii atık sularından kromun giderilmesi, TUBİTAK, T. J. Engin. Environmental Scientist, 343- 351.
- Toprak, R. ve Girgin, İ. 1999.,** Balıkesir-Bigadi Klinoptilolitlerinin Adsorplama Özelliklerinin İyileştirilmesi İçin Anorganik Asitlerle Aktivasyonu", Yerbilimleri, 21, 201-209.
- Tsitsishvili, G.V., Andronikashvili, T.G., v.d., 1992,** Natural Zeolites, Ellis Hanwood Ltd. (Erd. Williams, P.A.), p. 290.
- Tunalı S, Batmaz I. 2000.** Dealing with the least squares regression assumptions in simulation metamodeling. Computers and Industrial Eng, 38: 307–320.
- Tünay, O. ve Kapdaşlı, N.I. (1996).** 1. Fiziksel Kimya, ISBN: 975-561-087-1, İstanbul Teknik Üniversitesi Yayınları, 168s.
- Türkman, A., Aslan, S., Ege İ., (2001),** “Doğal Zeolitlerle Atıksulardan Kursorun Giderimi (Lead Removal From Wastewaters By Natural Zeolites)” DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi Cilt: 3 Sayı: 2 Sh. 13-19 Mayıs.
- Ülkü, S. ve Turgut, F., 1991,** Zeolitler ve Uygulama Alanları, Ulusal Kil Sempozyumu Tebliğleri, ss. 387-399.
- Veglio, F. and Beolchini, F. (1997).** Removal of Metals by Biosorption: A review, Hydrometallurgy. 44, 301-316.
- Wang, L.K., Hung, Y. Ve Shammass, N.K. (2004).** Advanced Physicochemical Treatment Process, Handbook of Environmental Engineering, Volume 4, 690p.
- Wang, Y., Mu, Y., Zhao, Q.B. and Yu, H.Q. (2006).** Isotherms, Kinetics and Thermodynamics of Dye Biosorption by Anaerobic Sludge, Sep. Purif. Technol., 50, 1–7.
- Weber, J. R., 1972,** Physicochemical Processes for Water Quality Control. Willey Interscience, USA. 45-56
- Wilmott, N., Guthrie, J., and Nelson, G. (1998).** The Biotechnology Approach to Colour Removal From Textile Effluent, Journal of the Society of Dyers and Colorists, 114,38-41.
- Wu, J., and Wang, T. (2001).** Ozonation of Aqueous Azo Dye In a Semi-Batch Reactor, Water Research, 35, 4, 1093-1099.
- Yener, J. Ve Aksu, Z. (1999).** Atıksulardaki Fenol ve Klorofenollerin Aktif karbon ve Kurutulmuş Aktif Çamura Adsorpsiyonu, Tr. J. of Engineering Environmental Science, 23 (1999), s.93-104.

- Zafar, M.N., Nadeem, R. and Hanif, M.A. (2007).** Biosorption of Nickel From Protonated Rice Bran, *Journal of Hazardous Materials*, 143, 478–485.
- Zepp, R.G. (1992).** Hydroxyl Radical Formation In Aqueous Reactions (Ph 3-8) of Iron (II) With Hidrojen Peroksid: The Phot-Fenton Reaction. *Trans II, Environ. Sci Technol*, 26, 313-319.
- Zhou JL, Banks CJ. 1991,** Removal of Mum i c acid fraction by Rhizopuzs Arrhizus: uptake and kinetic studies. *Environ Techanol*;12:859-69
- Zhou JL. Banks CJ. 1993** Mechanism of humic acid colour removal from Natural Waters by fungal biomass biosorption. *Chemosphere*;27:607-20.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel bilgiler

Adı Soyadı	Mustafa AŞKAL
Doğum Yeri ve Tarihi	Sivas, 25/12/1987
Medeni Hali	Bekar
Yabancı Dil	İngilizce
Askerlik	Terhis
İletişim Adresi	Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 58140-Sivas
E-posta Adresi	mustafaskal@gmail.com

Eğitim ve Akademik Durumu

Lise	Çorum Atatürk Lisesi, 2004
Lisans	Atatürk Üniversitesi, 2008