



**İSTANBUL  
ÜNİVERSİTESİ**

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

***YÜKSEK LİSANS TEZİ***

**ATIK MADDE OLARAK PATATES KABUĞUNDAN  
BİYOSORBAN ÜRETİMİ VE METİLEN MAVİSİ İÇİN  
ADSORPSİYON KARAKTERİSTİKLERİ**

***Çevre Müh. Nevin AYTAN***

**Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı  
Çevre Mühendisliği Programı**

**Danışman  
Yrd.Doç.Dr.Yalçın Aşkın ÖKTEM**

**İSTANBUL**

Bu çalışma 22/02/2010 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Çevre Mühendisliğı Anabilim Dalı Çevre Mühendisliğı programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Yrd. Doç. Dr. Yalçın Aşkın ÖKTEM (Danışman)  
İstanbul Üniversitesi

Doç. Dr. Nüket SİVRİ  
İstanbul Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Serdar AYDIN  
İstanbul Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. İlda VERGİLİ  
İstanbul Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Selda Gülin POZAN  
İstanbul Üniversitesi

## **ÖNSÖZ**

İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda gerçekleştirmiş olduğum yüksek lisans tez konumu seçmemde bana yol gösteren, büyük bir özveriyle hazırlanan çalışmamıza ışık tutan değerli danışmanım Yrd. Doç. Yalçın Aşkın ÖKTEM'e yardımlarını, desteğini, sabrını ve bilgisini benden esirgemediği için sonsuz teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarımıza sürekli destek veren Yrd.Doç.Dr. İlda VERGİLİ'ye, Doç.Dr. Kevser SÖZGEN'e ve Çevre Mühendisliği Bölümü laboratuvar imkanlarından yararlanmamı sağlayan tüm hocalarıma teşekkür ederim.

Tüm öğrenim hayatım boyunca benden desteğini esirgemeyen annem, babam ve tüm aileme, yardımları için lisans ve yüksek lisans arkadaşlarıma teşekkürü bir borç bilirim.

**Şubat, 2010**

**Nevin AYTAN**

# İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ .....	i
İÇİNDEKİLER .....	ii
ŞEKİL LİSTESİ .....	v
TABLO LİSTESİ .....	vi
SEMBOL LİSTESİ .....	vii
ÖZET .....	viii
SUMMARY .....	ix
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
1.1. ÇALIŞMANIN ANLAM VE ÖNEMİ .....	1
1.2. ÇALIŞMANIN AMAÇ VE KAPSAMI .....	2
<b>2. GENEL KISIMLAR .....</b>	<b>4</b>
2.1. SU KİRLİLİĞİ VE KİRLETİCİLER .....	4
2.2. SU KİRLİLİĞİ YARATAN MADDELER .....	5
2.2.1 Kirletici Parametreler ya da Kirleticiler .....	6
2.2.1.1 Ağır Metal Kirliliği.....	6
2.2.1.2 Renk Kirliliği .....	6
2.2.2 Kirleticilerin Çevresel Etkileri .....	7
2.2.2.1. Zehirlenme Etkisi .....	7
2.2.2.2. Çözünebilir Maddelerin Etkileri .....	8
2.2.2.3. Biyolojik Bozunma Etkisi .....	8
2.2.2.4. Atık Isı Etkisi .....	8
2.2.2.5. Yağların Etkisi .....	8
2.3. ARITMA SİSTEMLERİ .....	9
2.3.1. Atıksu Arıtma Sistemleri .....	9
2.3.1.1. Fiziksel Arıtma Sistemleri.....	9
2.3.1.2. Kimyasal Arıtma Sistemleri .....	10

2.3.1.3. <i>Biyolojik Arıtma Sistemleri</i> .....	10
2.3.1.4. <i>İleri Arıtma Sistemleri</i> .....	11
<b>2.4. ADSORPSİYON</b> .....	<b>11</b>
2.4.1. Adsorpsiyonun Kullanıldığı Prosesler .....	14
2.4.2. Adsorpsiyon Çeşitleri .....	14
2.4.2.1. <i>Fiziksel Adsorpsiyon</i> .....	14
2.4.2.2. <i>Kimyasal Adsorpsiyon</i> .....	15
2.4.2.3. <i>Değişim (Exchange) Adsorpsiyonu</i> .....	15
2.4.3. Adsorban .....	16
2.4.3.1. <i>Adsorban Özellikleri</i> .....	16
2.4.4. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler .....	17
2.4.5. Adsorpsiyon İzotermi .....	19
2.4.5.1. <i>Langmuir İzotermi</i> .....	20
2.4.5.2. <i>Freundlich İzotermi</i> .....	22
2.4.5.3. <i>Temkin İzotermi</i> .....	22
2.4.5.4. <i>Dubin-Radushkevich İzotermi</i> .....	23
2.4.5.5. <i>Redlich-Peterson İzotermi</i> .....	23
2.4.6. Adsorpsiyon Kinetiği.....	24
2.4.6.1. <i>Biyosorpsiyon</i> .....	26
<b>3. MALZEME VE YÖNTEMLER</b> .....	<b>30</b>
3.1. BİYOSORBAN .....	30
3.2. BİYOSORBANIN HAZIRLANMASI.....	30
3.2.1. Elemental Analizi .....	30
3.2.2. Kül Analizi .....	31
3.2.3. Zeta Potansiyeli .....	32
3.2.4. FTIR .....	32
3.3. ÇÖZELTİNİN HAZIRLANMASI.....	33
3.3.1. Metilen Mavisi .....	33
3.3.2. Ölçüm Yöntemleri ve Kalibrasyon Eğrisi .....	35
3.4. ADSORPSİYON ÇALIŞMALARI .....	36
3.5. ANALİZLER VE CİHAZLAR.....	37

<b>4. BULGULAR.....</b>	<b>38</b>
<b>4.1. METİLEN MAVİSİNİN BİYOSORPSİYONU.....</b>	<b>38</b>
4.1.1. Ön Çalışmalar .....	38
4.1.2. pH'nın Adsorpsiyona Etkisi .....	39
4.1.3. Biyosorban Miktarının Adsorpsiyona Etkisi .....	40
4.1.4. Karıştırma Süresinin Adsorpsiyona Etkisi .....	42
4.1.5. İzoterm Modelleri .....	43
4.1.6 Kinetik Çalışmalar .....	49
<b>5. TARTIŞMA VE SONUÇLAR .....</b>	<b>60</b>
5.1. ÖNERİLER .....	61
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>62</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>66</b>

## ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	: Sıvı içinde saçılan moleküllerin derişimleri ile arakesiti kateden madde miktarı arasındaki ilişki.....	3
Şekil 3.1	: Patates kabuğuna ait Fourier Transform Infrared Spektrometresi .....	33
Şekil 3.2	: Metilen mavisine ait açık formül .....	34
Şekil 3.3	: Okside olmuş metilen mavisini modeli .....	34
Şekil 3.4	: Metilen mavisini için kalibrasyon eğrisi .....	36
Şekil 4.1	: Metilen mavisini için yapılan başlangıç çalışması .....	38
Şekil 4.2	: Adsorpsiyonda etkin pH'nın belirlenmesi.....	39
Şekil 4.3	: Daraltılmış pH aralığının belirlenmesi .....	40
Şekil 4.4	: Etkin biyosorban miktarının belirlenmesi .....	41
Şekil 4.5	: Etkin karıştırma süresinin belirlenmesi.....	42
Şekil 4.6	: Adsorpsiyon öncesi ve sonrası patatesdeki fonksiyonel grupların değişimi (FTIR).....	43
Şekil 4.7	: Metilen mavisini için Langmuir İzotermini.....	44
Şekil 4.8	: Metilen mavisini için Freundlich İzotermini .....	45
Şekil 4.9	: Metilen mavisini için Temkin İzotermini .....	46
Şekil 4.10	: Metilen mavisini için Dubinin-Radushkevich İzotermini .....	47
Şekil 4.11	: Metilen mavisini için Redlich-Peterson İzotermini.....	49
Şekil 4.12	: Metilen mavisini için film difüzyon eğrileri .....	50
Şekil 4.13	: Metilen mavisini için parçacık içi difüzyon eğrileri .....	51
Şekil 4.14	: Metilen mavisini için parçacık içi difüzyon eğrileri ve korelasyon .....	52
Şekil 4.15	: Yalancı birinci derece hız (Lagergren) modeli.....	53
Şekil 4.16	: Yalancı birinci derece hız modeli ve korelasyon katsayıları.....	54
Şekil 4.17	: Yalancı birinci derece hız katsayıları Lagergren modeli.....	55
Şekil 4.18	: İkinci derece hız modeli .....	56
Şekil 4.19	: İkinci derece hız modeli ve korelasyon katsayıları .....	57
Şekil 4.20	: İkinci derece hız katsayıları korelasyonu .....	57
Şekil 4.21	: Yalancı ikinci derece hız modeli .....	58
Şekil 4.22	: Yalancı ikinci derece hız eğrileri ve korelasyon katsayıları.....	58
Şekil 4.23	: İkinci derece hız katsayıları korelasyonu .....	59

## TABLO LİSTESİ

<b>Tablo 3.1</b>	: Patates kabuğuna ait elemental analiz sonuçları .....	<b>31</b>
<b>Tablo 3.2</b>	: Değişik konsantrasyonlardaki çözeltilerin absorpsiyon değerleri.....	<b>35</b>
<b>Tablo 4.1</b>	: Langmuir izotermine ait katsayılar ve metilen mavisi ile ilgili çalışmalar.....	<b>45</b>
<b>Tablo 4.2</b>	: Deneme-yanılma metodu ile Redlich-Peterson izoterminin çözümü.....	<b>48</b>
<b>Tablo 4.3</b>	: Film difüzyon hız katsayıları .....	<b>50</b>
<b>Tablo 4.4</b>	: Parçacık içi difüzyon hız katsayıları .....	<b>51</b>
<b>Tablo 4.5</b>	: Yalancı birinci derece hız Lagergren modeli hız katsayıları .....	<b>53</b>
<b>Tablo 4.6</b>	: İkinci derece hız modeli yardımıyla elde edilen hız katsayıları.....	<b>56</b>
<b>Tablo 4.7</b>	: Yalancı ikinci derece hız modeli yardımıyla elde edilen hız katsayıları .....	<b>59</b>

## SEMBOL LİSTESİ

$q_e$	: birim adsorbant üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)
$C_0$	: çözeltinin başlangıç boyar madde konsantrasyonu (mg/L)
$C_e$	: adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan boyar madde konsantrasyonu (mg/L)
$V$	: çözeltinin hacmi (mL)
$m$	: adsorbant miktarı (g)
$Q_{max}$	: adsorbantın maksimum adsorplama kapasitesi
$a_L$	: adsorbant yüzeyinde bulunan aktif yerlerin birbirlerine yakınlıkları ile alakalı, sıcaklık ve adsorpsiyon entalpisine bağlı bir sabitti
$R_L$	: Langmuir izoterminin boyutsuz sabit ayırma faktörü
$B$	: basınca bağlı sabit
$K_F$	: adsorbat ile adsorbant arasındaki ilişkinin gücü
$N$	: adsorpsiyon yoğunluğunun ifadesi
$R$	: universal gaz sabiti
$T$	: mutlak sıcaklık
$b_T$	: Temkin izoterm sabiti
$A_T$	: Temkin izoterm sabiti
$E$	: sorpsiyonun ortalama serbest enerjisi
$B_D$	: Dubunin-Radushkevich izoterm sabiti
$k_1$	: Lagergren, yalancı 1. dereceden, adsorpsiyon hız sabiti
$k_2$	: Ho yalancı 2. dereceden adsorpsiyon hız sabiti
$q_t$	: t zamanda adsorplanan boyar madde miktarı
$x$	: Adsorbat miktarı (g)
$K_{RP}$	: Redlich-Peterson sabiti
$A_{rp}$	: Redlich-Peterson sabiti.

## ÖZET

### ATIK MADDE OLARAK PATATES KABUĞUNDAN BİYOSORBAN ÜRETİMİ VE METİLEN MAVİSİ İÇİN ADSORPSİYON KARAKTERİSTİKLERİ

Bu çalışmada, atık bir madde olan patates kabuğu hiçbir kimyasal bir işleme tabii tutulmadan kurutulmuş ve ortalama  $16 \mu_m$  partikül boyutu elde edilmiştir. Biyosorban madde ile öncelikli olarak referans bir boya maddesi olan metilen mavisi giderimi için adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Metilen mavisi ile yapılan çalışmada; pH 8’de, 38 mg/l metilen mavisi çözeltisinden, 60 dakikada maksimum giderim verimi alınmıştır. Elde edilen en uygun şartlar altında iki ve üç parametrelili denge izotermi (Langmuir, Freundlich, Temkin vd.) uygulanmış, özellikle Langmuir izotermi en yüksek korelasyona sahip izoterm olarak belirlenmiştir. Langmuir izotermi metilen mavisinin maksimum adsorplama kapasitesi ( $Q_{max}$ ): 68,07 mg/g olarak belirlenmiştir. Patates kabuğunun metilen mavisinin adsorpsiyonunda kullanımının uygun olup olmayacağını gösteren boyutsuz  $R_L$  katsayısı da 0,81 olarak bulunmuştur. Metilen mavisi ile aynı şartlar altında elde edilen sonuçlara bağlı olarak yapılan kinetik değerlendirmelerde ise sınır tabakası difüzyonu (film difüzyonu) ve parçacık içi difüzyonu hızının adsorpsiyonda hız sınırlayıcı olmadığı sonucuna varılmıştır. İlerleyen aşamalarda yapılan kinetik değerlendirmelerde ise *Yalancı İkinci Derece Hız* eşitliğinin en yüksek korelasyona (% 99) sahip olduğu görülmüştür.

## SUMMARY

### PRODUCTION OF BIOSORBENT FROM POTATO SHELL AS A WASTE MATERIAL AND ITS ADSORPTION CHARACTERISTICS FOR METHYLENE BLUE

In this study, potato shell, which is a waste material, has been ground by having dried without subjecting to any chemical process and average particle size of 16  $\mu\text{m}$  has been obtained. Adsorption studies have been made with biosorbent material for removal of methylene blue, which is a reference dyestuff. Maximum removal capacity has been obtained in 60 minutes from approximately 38 mg/l methylene blue solution in pH 8, in the study, performed with methylene blue. Equilibrium isotherms with two and three parameters (Langmuir, Freundlich, Temkin etc.) have been applied under the most appropriate conditions, which have been obtained; especially Langmuir isotherm has been determined as isotherm, which has the highest correlation. Maximum adsorption capacity of methylene blue in Langmuir isotherm has been determined as ( $Q_{\text{max}}$ ): 68,07 mg/g. Dimensionless  $R_L$  coefficient, which shows whether it will be appropriate to use potato shell in the adsorption of methylene blue or not, has been found as 0,81. It has been concluded in the kinetic assessments, performed subject to the results, which have been obtained under the same conditions with methylene blue that there is no limiter in the adsorption of film diffusion and in-particle diffusion speed. It has been seen in the kinetic assessments, performed in the following steps that *Pseudo-Second-Order* equation has the highest correlation (99 %).

# 1. GİRİŞ

## 1.1. ÇALIŞMANIN ANLAM VE ÖNEMİ

Günümüzde gittikçe artan çevre kirliliği sebebiyle atıkların geri kazanılması çalışmaları oldukça önem kazanmıştır. Özellikle katı atık formundaki kirleticiler, yakılmakta ya da depo edilerek uzaklaştırılmaktadır. Her iki şekilde de uzaklaştırılan atıkların ekolojik sistemi oluşturan tüm bileşenler üzerinde ciddi etkileri görülmektedir.

Son yıllarda bu tip atıklar ve doğada bulunan çeşitli maddeler bazı ön işlemlerden geçirilerek adsorban/biyosorban olarak geri kazanılmaya çalışılmaktadır. Üretilen bu adsorban/biyosorbanlar çeşitli arıtma süreçlerinde farklı fazlarda kullanılarak ağır metal, renk, koku ve gaz oluşumunu engellenmesinde veya giderilmesinde oldukça yoğun olarak kullanılmaktadır.

Bununla birlikte biyosorbanların, biyolojik arıtma sistemleri çıkışlarında kısmi renk ve özel kirleticilerin giderilmesinde ya da ileri arıtma proseslerinde suyun membranlar için hazırlanmasında kullanılan bir madde olduğu da bilinmektedir. Farklı atıkların, farklı şartlarda kömürleştirilmesi ya da aktivasyonu, geri dönüştürülemeyen atıkların daha zararsız formlarda uzaklaştırılmasını sağlamakla birlikte çevresel etkilerinin minimize edilmesine de yardımcı olmaktadır. Literatürde bu konuyla ilgili oldukça kapsamlı ve farklı çalışmalar görülmektedir.

Günümüzde farklı atık maddelerden elde edilen aktif karbon çeşitli adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmakla birlikte, aktif karbon üretimi sırasında harcanan enerji ve kimyasal maddeler bu süreci günümüzde kuşku ile karşılanan bir giderim yöntemi olarak tartışılmaktadır. Biyosorbanlar çok fazla ön işlem geçirilmeden elde edildiğinde ise bu tip çekinceler ortaya çıkmamaktadır. Literatürde fiziksel-kimyasal işlemlere tabi tutularak hazırlanan biyosorbanlarla gerçekleştirilen biyosorpsiyon çalışmaları oldukça fazla görülmektedir. Adsorpsiyon çalışmalarında; sentetik ve gerçek atıksularda çeşitli ağır metal formları (Cd, Ni, Cu, vs.), renk veren maddeler (metilen mavisi, kongo kırmızısı), özel toksik maddelerin giderimi; yüzey alanı, fonksiyonel gruplar gibi karakterizasyon parametrelerinin adsorpsiyon sürecine olan etkileri ile ilgili çok sayıda çalışma görülebilir.

Adsorpsiyon prosesi çok uzun yıllardan beri uygulanıyor olmasına rağmen doğada çevre kirliliğine sebep olan atıkların ya da değerlendirilemeyen maddelerin çeşitli giderim proseslerinde kullanılmalrı son yıllarda büyük bir hız kazanmıştır.

Biyosorbanlarla yapılan giderim çalışmalarında, sorban üretiminin düşük maliyetli/maliyetsiz oluşu ve çevresel olarak minimum seviyede kirlletici üretmesi önemli bir avantaj olarak vurgulanmaktadır. Biyosorpsiyon prosesinin daha iyi anlaşılması ve adsorpsiyon koşullarının optimizasyonu üzerine literatürde farklı maddelerle çok sayıda çalışma yapılmaktadır. Herbir farklı biyosorban için işletme koşullarının optimizasyonu ve adsorpsiyonda etkin mekanizmaların belirlenmesi bu anlamda oldukça önem kazanmaktadır.

## **1.2. ÇALIŞMANIN AMAÇ VE KAPSAMI**

Çeşitli sucul kirlleticilerin (organik-anorganik kökenli) giderimi için günümüzde yaygın olarak kullanılan pekçok arıtma prosesi mevcuttur. Ancak bunlar yüksek maliyetleri ve arıtma sonucunda ortaya çıkan kirlleticilerin nihai gideriminin zorlukları nedeniyle çevresel açıdan fazla tercih edilmemektedir. Bu sebeple son yıllarda düşük maliyetli adsorbanlar kullanılarak, çeşitli kirlleticilerin su ve atıksulardan adsorpsiyon prosesleri ile giderimi gerek ekonomik gerekse giderim veriminin yüksek olması nedeniyle tercih edilmektedir. Farklı atıklardan farklı şartlarda adsorban üretilmesi; kirlleticilerin daha zararsız formlarda uzaklaştırılmasını sağlamakla birlikte çevresel etkilerinin minimize edilmesine de yardımcı olmaktadır.

Bu çalışmada, geri dönüşümü mümkün olmayan atık maddelerden adsorban üreterek, farklı ortam şartlarında çeşitli kirlleticilerin giderilmesi veya geri kazanılması sırasında oluşan adsorpsiyon karakteristik eğrileri, giderime ait kinetik katsayıların hesaplanması hedeflenmiştir. Optimum işletme koşullarının belirlenmesi (pH etkisi, karıştırma süresi, başlangıç konsantrasyonu gibi), daha sonra giderim mekanizmasını tanımlayan izoterm grafiklerinin ve kinetik katsayıların belirlenmesi amaçlanmıştır.

Bu kapsamda patates kabuğunun biyosorban olarak karakteristik özelliklerinin belirlenmesinde metilen mavisi referans bir madde olarak kullanılmıştır. Deneysel sistematik oluşturulurken, atık madde olan patates kabuğunun farklı pH, karıştırma

süresi, kirletici madde başlangıç konsantrasyonu, adsorban miktarı değişken olarak kullanılmış sıcaklık, karıştırma hızı gibi işletme koşulları ise sabit olarak alınmıştır.

## **2. GENEL KISIMLAR**

### **2.1. SU KİRLİLİĞİ ve KİRLETİCİLER**

Yeryüzündeki sular, güneşin sağladığı enerji ile sürekli bir döngü içinde bulunur. İnsanlar, ihtiyaçları için, suyu bu döngüden alır ve kullandıktan sonra tekrar aynı döngüye iade ederler. Bu süreç içinde insan kaynaklı kirleticiler ya da doğal aşırı koşullar nedeniyle suya karışan maddeler, suyun fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerini değiştirerek “su kirliliği” olarak adlandırılan durum ortaya çıkmaktadır. Su kirlenmesi, su kaynağının fiziksel, kimyasal, bakteriyolojik, radyoaktif ve ekolojik özelliklerinin olumsuz yönde değişmesi olarak tanımlanabilir.

Yeryüzünü saran yüzeysel ve yeraltı su kaynaklarında bulunan sularla atmosferdeki su buharının tümüne hidrosfer adı verilir. İnsanlar yaşamlarını sürdürebilmek ve ekonomik ihtiyaçlarını giderebilmek için bu su kaynaklarını alır, kullandıktan sonra yine aynı sisteme iade ederler. Bu olaylar sırasında suya karışan maddeler suların özelliklerinin olumsuz yönde değişmelerine neden olurlar. Su kirliliği olarak adlandırılan bu değişimler, aynı zamanda sularda yaşayan canlı varlıkları da etkiler. Böylece su kirlenmesi; suya bağlı ekosistemlerin etkilenmesine, dengelerin bozulmasına ve giderek doğadaki tüm suların sahip oldukları kendi kendini temizleme kapasitesinin azalmasına veya yok olmasına yol açar.

Çevre kirliliği genellikle hava, su ve toprağın kirliliği olarak düşünülmektedir. Bununla birlikte en kolay ve en çok kirlenen kuşkusuz sudur. Çünkü her kirlenen madde genelde su ile yıkanarak temizlenir, bu da kirliliğin son mekânının su olması anlamına gelir. Su kirliliği günümüzde özellikle antropojenik etkiler sonucunda ortaya çıkan, kullanımı kısıtlayan veya engelleyen ve ekonomik dengeleri bozan kalite değişimleri olarak tanımlanmaktadır.

- a)** Havadaki ve topraktaki kirletici maddeler sonuç olarak suya geçerler.
- b)** Dünyadaki tüm suların tek sistem içinde birbirine bağlı olup hepsi kirlenme tehdidi altında bulunmaktadır.

c) Sularda, çok çeşitlilikte ve miktarla canlı yaşamı olması dolayısı ile önemli bir ekonomik bir kaynaktır. Burada gerçekleşecek bir denge bozulması bütün dünyamızdaki yaşamı ciddi ve olumsuz yönde etkileyecektir.

## 2.2. SU KİRLİLİĞİ YARATAN MADDELER

Su kirliliğinin önemli bir kısmı, evsel ve endüstriyel atıkların su ortamına arıtılmaksızın bırakılmaları sonucu ortaya çıkmaktadır. Endüstriyel atıklar, kanalizasyon atıkları ve tarımsal amaçlı suların kullanım sonucu doğaya geri verilmesi doğal su kaynaklarını kirleterek su kirliliğine neden olmaktadır. Dünya Sağlık Örgütü (WHO), yüzeysel sularda kirletici etki yapabilecek unsurları şöyle sıralamaktadır; **Bakteriler, virüsler ve diğer hastalık yapıcı canlılar, organik maddelerden kaynaklanan kirlenme**; ölmüş hayvan ve bitki atıkları ile tarımsal atıkların yüzeysel sulara karışması sonucunda ortaya çıkan kirlenme. Çeşitli endüstrilerden çıkarlar ve fenol, arsenik, siyanür, krom, kadmiyum gibi toksik maddeler içerir. **Yağlar ve benzeri maddeler, sentetik deterjanlar**; nükleer atıkların yeraltında veya denizaltında çok uzun zaman boyunca saklanması için kullanılan kaplardan kaynaklanabilecek sızmalar, bu maddelerin oluşturabilecekleri toksik etkiler açısından önemlidir. Atmosferde yapılan nükleer silah denemeleri onucunda ortam radyoaktivitesi, yağmur sularını da kirletmekte ve bunun sonucu olarak yüzeysel sular, radyoaktif kirlenmeye uğrayabilmektedir. **Pestisitler**; bu yapay organik maddeler, zararlı böcek, bitki ve mantarlarla mücadelede kullanılmaktadır. Uygulamada genellikle insanlara zararlı olmayacak derecede düşük oranda verilmesine rağmen, uzun süre bu maddelere maruz kalındığında zararlı etkileri görülmektedir. **Yapay organik kimyasal maddeler**; farmasotik, petrokimya ve zirai kimya endüstrilerince giderek artan miktarlarda üretilmektedir. Bu yapay maddeler yerlerini aldıkları doğal maddelere göre biyolojik olarak daha zor bozulurlar. **Anorganik tuzlar, yapay ve doğal tarımsal gübreler, atık ısı**; tek geçişli soğutma suyu sistemlerine sahip termik santraller, yüzeysel sulara büyük miktarda atık sıvı verir. Suyun sıcaklığının artması, bir yandan doğal arıtma süreçlerini hızlandırırken, öte yandan oksijen sudaki doygunluk derişimini azaltır. Böylece anaerobik duruma geçişi kolaylaşabilir. Sıcaklığı artmış suyun içme suyu olarak kullanımı da uygun değildir.

## **2.2.1 Kirletici Parametreler ve/veya Kirleticiler**

### **2.2.1.1. Ağır Metal Kirliliği**

Sucul ya da karasal ortamlarda özellikle ağır metaller konsantrasyonları en önemli kirleticiler olarak yer almaktadır. Ağır metaller madencilik, metal parlatma, metal kaplama, boyama, elektroliz kaplama, pil üretimi, demircilik ve metal prosesleri gibi birçok endüstri atıksularından nehir, göl, deniz ve diğer doğal sularda karışarak bitki ve hayvanlar için toksik risk oluşturmakla beraber insan sağlığına da etki etmektedir (Shuguang ve Stuart, 2008). Bu ağır metallerin doğrudan veya dolaylı olarak alıcı ortama verilmesi çevre açısından büyük tehlikelere neden olmaktadır. Metaller toprağa ve oradan da yeraltı sularına karışabilmektedir. En başta toprak kullanılmaz hale gelir ve metallerin yarattığı su kirliliği sudaki ekosistemi alt üst eder. Etkilenen sadece su ekosistemi değil, aslında tüm ekosistemdir. Zaman içerisinde bu etkiler insanlar üzerinde de görülmektedir. Bu ağır metal iyonlarının canlı metabolizmasında birikimi birçok hastalığa sebep olmakla beraber doz aşımı ölümlerine sonuçlanabilmektedir. Literatürde metal iyonlarının giderimi için birçok proses mevcuttur ancak bunlar yüksek maliyetleri ve arıtma sonucunda ortaya çıkan kirleticilerin nihai gideriminin zorlukları nedeniyle çevresel açıdan fazla tercih edilmemektedir. Bu sebeple son yıllarda düşük maliyetli adsorbanlar kullanılarak, metallerin atıksulardan adsorpsiyon prosesi ile giderimi gerek ekonomik olması gerekse ekolojik olarak kullanımının tercih edilmesi nedeniyle yaygın olarak kullanılan bir yöntem haline gelmektedir.

### **2.2.1.2 Renk Kirliliği**

Son yıllarda ağır metal kirlenmesi kadar önem arz eden diğer bir kirlilik ise renk kirliliğidir. Renk kirliliğine sebep olan sentetik boya ve pigmentler özellikle tekstil, kâğıt, plastik, deri, gıda ve kozmetik endüstrilerinde oldukça yaygın bir kullanıma sahiptir. (Aroguz vd., 2008). Boyalar genellikle sentetik orijinli ve kompleks aromatik moleküler yapıya sahiptir. Bakterilerle boyaların düşük giderilebilme özelliğinden dolayı klasik bir biyolojik atıksu arıtma prosesi boyalı suların arıtımında etkili değildir. Genellikle fiziksel ve kimyasal yöntemlerle arıtılırlar (Yuzhu ve Viraraghavan, 2002). Sentetik boyaların sebep olduğu rengin sulu sistemlerden giderimi günümüzde oldukça

önemlidir. Çünkü bu boyaların çoğu toksik, mutajenik ve kanserojeniktir (Pavan vd., 2007).

Boyalar atıksularda ciddi çevresel kirlilik problemlerine (ışık geçirgenliği, fotosentez azalması vb.) neden olmaktadır. Boyaların atıksulardan giderimi için adsorpsiyon, koagülasyon, filtrasyon, oksidasyon, sedimentasyon, çökeltme ve ters osmoz gibi teknikler kullanılmaktadır. Fakat bu yöntemler yüksek maliyet gerektirdiğinden atıksulardan boyaların düşük maliyetli adsorbanlarla giderimi gittikçe önem kazanmaktadır (Aroguz vd., 2008).

### **2.2.2 Kirleticilerin Çevresel Etkileri**

Su kirliliği insanları, hayvanları, bitkileri kısacası tüm canlıları olumsuz yönde etkilemektedir. Kirli sularla insan ve hayvan sağlığı tehlikeye girmekte, bitkilerin yapısı bozulmakta ve çevre de estetik açıdan değer kaybetmektedir. Su kirliliği, içme ve kullanma sonucu insan hayatına girmekte ve ölümle sonuçlanabilecek çeşitli hastalıklara neden olmaktadır. Su kirliliğinin insan sağlığına olan olumsuz etkilerinin yanında, ekonomik etkileri de vardır. Su kirliliğinin ekonomik yönden yarattığı sorunları da şu şekilde sıralamak mümkündür:

- İçme ve atıksu arıtma tesislerinde daha fazla işlem gerekmesi nedeniyle giderlerin artması.
- Kirli sularla sulanan alanların kirlenmesi nedeniyle verimin düşmesi
- Su ortamlarında yaşayan canlıların yaşamının olumsuz yönünde etkilenmesiyle su ürünlerinde azalma meydana gelmesi
- Su kaynaklarında estetik yönden bozulma olması, turizm, su sporları ve dinlenme amacıyla suların kullanılamaması.

#### **2.2.2.1 Zehirlenme Etkisi**

Ağır metaller ve diğer zehirli maddeleri ihtiva eden kullanılmış atıksuların alıcı ortama verilmesi, su ortamında yaşayan organizmalar için zehirleyici etki yapmaktadır. Toplu haldeki balık ölümleri çoğu zaman bu nedenle ortaya çıkmaktadır. Zehirlenme etkisi; kirlenici cinsi, konsantrasyon ve temas süresine bağlı olarak değişmektedir. Ani

ölümlere neden olan zehirlenmelere *Akut Zehirlenme*, birikim ve temas süresine bağlı zehirlenmelere de *Kronik Zehirlenme* adı verilmektedir (Vural, 2005).

#### **2.2.2.2 Çözünebilen Maddelerin Etkileri**

Çözünebilen maddelerin su kaynaklarına ulaşması sonucu birçok problem ortaya çıkmaktadır. Bu suların içme ve kullanma suyu olarak kullanılması mümkün olmayacağı gibi, su içerisinde yaşayan canlıların yaşamını da olumsuz yönde etkilemektedir. Özellikle bulanıklığın artması sonucunda fotosentez olaylarını azaltarak su ortamının doğal dengesini bozmaktadır.

#### **2.2.2.3. Biyolojik Bozunma Etkisi**

Su ortamına ulaşan organik maddeler zamanla biyolojik olarak ayrışırken sudaki oksijeni kullanırlar. Organik maddelerin çok olması durumunda oluşan hızlı bozunma sonucunda sudaki oksijen tükenerek, aerobik bir ortam meydana gelebilir. Bu da suda yaşayan canlıların yaşamlarını inhibe etmektedir.

#### **2.2.2.4. Atık Isı Etkisi**

Başta termik ve nükleer elektrik santralleri olmak üzere muhtelif sanayi tesislerinin soğutma sularının alıcı ortamlara deşarjı sonucunda ortaya çıkmaktadır. Sıcaklığın değişmesi alıcı ortamdaki ekolojinin büyük ölçüde zarar görmesine sebep olmaktadır.

#### **2.2.2.5. Yağların Etkisi**

Yağlar; petrol ve türevi atık saçılmaları ya da evsel atıksularla alıcı ortama ulaşmaktadır. Yağların su ortamındaki yaşamı olumsuz etkilemesinin yanı sıra suları kullanılamaz hale getirmeleri çevresel açıdan oldukça önem kazanmaktadır. Sucul yada karasal ortamlarda özellikle ağır metaller konsantrasyonları en önemli kirleticiler olarak yer almaktadır.

## **2.3. ARITMA SİSTEMLERİ**

### **2.3.1. Atıksu Arıtma Sistemleri**

Atıksu arıtma sistemleri genel olarak temel işlemler ve temel prosesler olmak üzere iki ana kısımda ele alınabilmektedir. Temel işlemlerde arıtma veya kirleticilerin giderimi fiziksel faktörlerin etkisiyle sağlanır. Temel proseslerde ise arıtmayı sağlayan etkenler kimyasal ve biyolojik reaksiyonlardır. Atıksuların arıtılmasında, atıksu içerisindeki organik ve inorganik maddelerin özellik ve konsantrasyonları etkili olmaktadır. Kaba, çökebilir organik ve inorganik katı maddeler genellikle ızgara, kum tutucu ve ön çöktürme birimlerini içeren fiziksel arıtma sistemi ile giderilebilirler. Çözünmüş organik maddelerin giderimi ise fiziksel arıtmayı takiben kimyasal veya biyolojik arıtma sistemleri ile sağlanabilir.

#### ***2.3.1.1 Fiziksel Arıtma Sistemleri***

Izgara, kum tutucu, yüzdürme havuzları ve ön çöktürme fiziksel arıtma sistemleridir. Fiziksel arıtma sistemlerinde atıksuya hiçbir kimyasal madde uygulanmaksızın, mekanik işlemlerle ön arıtım sağlanır. Izgaralar: ızgaralar atıksu içerisindeki büyük boyutlu katı maddelerin sudan ayrıştırılması amacıyla kullanılırlar.

Belirli aralıklarla yerleştirilmiş çubuk şeklinde olabileceği gibi delikli tabakalar şeklinde de olabilirler. Izgaralarda biriken katı atıklar; şehir çöplerine verilebilir, yakılabilir veya öğütülerek diğer birimlerde arıtılabilirler. Kum tutucular: atıksu arıtma tesislerinde kum tutucular genellikle ızgaralardan sonra ve ön çökeltim havuzundan önce yapılır. Kum tutucular sudan kum ve çakıl türü maddeleri ayırarak; kanallarda ve su oluklarında u birikimini önler, tesisteki mekanik aksamın zarar görmesini engeller ve kumların anaerobik çamur üretücü gibi tanklarda birikmesini önler. Ön çöktürme: ön çökeltim havuzları askıda bulunan organik ve inorganik partiküllerin yerçekimi ile çöktürülerek sudan ayrılması amacıyla kullanılmaktadır. Böylece su içerisinde bulunan sudan ağır maddeler çöker ve sudan hafif askıda maddeler yükselerek su yüzeyine çıkar. Ön çökeltim havuzları genellikle kum tutucudan sonra ve biyolojik ünitelerden önce gelir.

### **2.3.1.2 Kimyasal Arıtma Sistemleri**

Kimyasal arıtma; kendi ağırlıkları ile çökelemeyen askıda katı maddelerin kimyasal madde ilavesi ile yumaklaştırılıp, çöktürülmesi esasına dayanır. Koagülasyon: atıksu içerisinde boyut ve ağırlık yönünden çökmeye elverişli olmayan askıda maddelerin çökebilir forma dönüştürülebilmesi için ortama koagülant madde ilave edilerek homojen bir şekilde karıştırılması işlemidir. Flokülasyon: koagülant ilavesinden sonra atıksu yavaş karıştırma ünitesine alınır ver burada koagülant etkisiyle askıda katı maddelerin bir araya getirilerek flok (yumak) oluşturması sağlanır. Çöktürme: çöktürme havuzlarında; oluşan floklar yerçekimi etkisiyle çöktürülerek sudan uzaklaştırılır.

### **2.3.1.3. Biyolojik Arıtma Sistemleri**

Biyolojik arıtma sistemleri; ön çöktürmede arıtılmayan ve kendi ağırlıkları ile çökelemeyen askıda katı maddelerin, biyolojik olarak dönüştürülebilen organik maddelerin, düşük konsantrasyonlardaki bazı toksik maddelerin giderimi amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır.

Biyolojik sistemlerde arıtma mikroorganizmalar tarafından gerçekleştirilir. Burada mikroorganizmalar yardımı ile organik maddeler inorganik ya da kararlı organik katı maddelere dönüştürülürler. Biyolojik arıtma sistemlerinde rol oynayan önemli mikroorganizmalar; bakteriler, mantarlar, algler, tek hücreliler (protozoalar), kabuklular ve virüslerdir. Biyolojik arıtmayı en çok etkileyen faktörler pH ve sıcaklıktır.

Aktif Çamur Sistemi: Bütün Dünya'da en yaygın şekilde kullanılan havalı (aerobik) biyolojik arıtma sistemleridir. Havalandırma havuzlarında atıksudaki askıda veya çözünmüş haldeki organik madde aktif çamur yani mikroorganizmalar tarafından giderilir. Aktif çamur havalandırma havuzunda meydana gelir ve arıtma işlemi tamamlandıktan sonra son çöktürme havuzunda çöktürülerek sistemden ayrılır. Biyodiskler: Yatay bir mil üzerine yerleştirilmiş dairesel disklerden oluşmaktadır. Diskler kısmen suya daldırılmış olup, yavaş yavaş döndürülür. Mikroorganizmalar bu diskler üzerinde büyüyerek bir film tabakası oluştururlar. Atıksu biyodisk üzerinden akarken yüzeydeki mikroorganizmalar atıksudaki organik maddeyi parçalar. Belirli bir kalınlığa ulaşan biyofilm tabakası suyun kesme kuvvetiyle koparak son çöktürme tankında çöktürülerek sistemden ayrılır. Stabilizasyon Havuzları (Lagünler): kısmen ya

da tamamen toprağa gömülü olarak inşa edilirler. Bu sistemde atıksular sığ havuzlarda uzun süre bekletilir ve organik maddelerin giderimi sağlanır. Bu havuzlarda herhangi bir mekanik aksama ihtiyacı olmadığı gibi enerji ihtiyaçları da bulunmamaktadır. Gerekli oksijen ihtiyacı lagün yüzeyinden havalanma ve alglerin sağladığı fotosentez ile temin edilir. Ancak uzun bekletme süreleri dolayısıyla geniş araziye ihtiyaç duymaları en önemli dezavantajıdır.

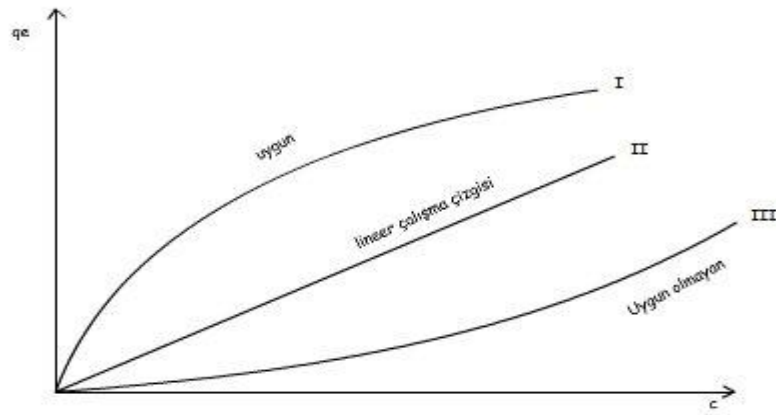
#### **2.3.1.4. İleri Arıtma Sistemleri**

Fiziksel arıtma ile birlikte biyolojik veya kimyasal arıtma birimlerini içeren arıtma sistemine ikinci kademe arıtma sistemi denilmektedir. Bu sistemlere ilaveten temel işlem ve proseslerle azot, fosfor ve diğer kirleticilerin giderimi de sağlanabilir. Bu sisteme de üçüncü kademe arıtma veya ileri arıtma sistemi denilmektedir. Üçüncü kademe arıtma şu şekilde özetlenebilmektedir; Nitrifikasyon: bu proses, amonyumu nitrate dönüştürmek için kullanılır. Biyolojik reaktör ve biyofilm sistemleri ile nitrifikasyonu gerçekleştirmek mümkündür. Denitrifikasyon: bu prosesde nitrit ve nitrat, mikroorganizmalar sayesinde azot gazına dönüştürülmektedir. Karbon adsorpsiyonu: çözülmüş ve biyolojik olarak parçalanamayan organikleri gidermek için kullanılmaktadır. Özellikle renk ve bulanıklık veren askıda katı maddelerin sulardan uzaklaştırılması amacı ile kullanılmaktadır.

#### **2.4. ADSORPSİYON**

Adsorpsiyon, bir yüzey veya ara kesit üzerinde bir maddenin birikmesi ve derişiminin artması olarak tanımlanmaktadır. Bu işlem herhangi iki değişik fazın ara kesitinde meydana gelebilir; sıvı-sıvı, gaz-sıvı, gaz-katı, sıvı-katı gibi. Katı örgüsü içinde bulunan iyonlar çekim kuvvetlerince dengelenmiştir. Ancak katı yüzeyindeki atomların dengelenmemiş kuvvetleri, çözültideki maddeleri katı yüzeyine çekerler ve yüzey kuvvetleri dengelenmiş olur. Oysa fazlar arası yüzeyde, moleküllere etki eden çekim kuvvetleri farklılık göstermektedir. Bu yüzden malzemenin derişimi ara yüzeye yakın bölgede ara yüzeyi oluşturan fazlar içerisindeki yığın derişiminden farklıdır. Dolayısıyla katı yüzeylerine değmekte olan gazlar, sıvılar veya bunların içerisinde çözülmüş olan maddeler bu yüzeyler tarafından tutulur. Şekil 2.1'de de görüldüğü üzere, katı yüzeyindeki atom ve moleküllerin etkileşim kuvvetlerinden dolayı adsorpsiyon katı

yüzeyinde meydana gelir. Adsorpsiyonda birikim gösteren maddeye adsorbat, adsorplayan katıya da adsorban denilmektedir. Adsorpsiyon olayı adsorban üzerinde aktif merkez olarak adlandırılan yerlerde olur. Aktif merkezler, adsorbanın yüzeyi üzerinde yer alan atomlar arasındaki bağ kuvvetlerinin tamamen doyurulmaması sonucu oluşurlar. Bunun yanında, adsorban üzerine adsorplanmış bir madde, kendisine oranla daha şiddetle adsorplanan bir madde ile yer değiştirir. Yer değiştiren madde adsorban tarafından desorplanır veya serbest bırakılır. Bu olay daha çok tercih edilen türlerin adsorpsiyonu boyunca devam eder ve süreç bir anlamda fizikseldir.



Şekil 2.1: Sıvı içinde saçılan moleküllerin derişimleri ile ara kesiti kateden madde miktarı arasındaki ilişki

Adsorpsiyon prosesi; bir sıvı veya bir gaz moleküllerinin, bir sıvı ya da bir katının (adsorban) yüzeyinde birikerek bir film tabakası oluşturmasıdır. Bu adsorpsiyon prosesinden farklıdır. Adsorpsiyonda moleküller sıvı veya katı maddenin içerisine nüfuz etmektedir. Sorpsiyon; bu iki süreci kapsadığı gibi, desorpsiyon da tam tersi bir prosesidir.

Adsorpsiyon; fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtmada kullanıldığı gibi; aktif karbon, sentetik reçine ve su arıtma gibi proseslerde yaygın olarak kullanılmaktadır. İyon değiştirme ve kromatografi bir sorpsiyon prosesidir ve seçilmiş adsorbatlar adsorbanın yüzeyine transfer edilirler.

Gergin yüzeye benzer şekilde, adsorpsiyon yüzey enerjinin bir sonucudur. Bir madde yığını içerisinde, bir maddeyi oluşturan atomların tüm bağlama şartları (iyonik,

kovalent ve metalik) diğerk maddeyi oluşturan atomlar tarafından doldurulmuştur. Bununla birlikte adsorban yuzyeyindeki atomlar diğerk adsorban atomları tarafından tamamen çevrili değıldir ve adsorbatlar çekilebilmektedir. Adsorpsiyon prosesi genel olarak fiziksel (zayıf Van Der Waals kuvvetlerinin özelliğı) ve kimyasal (kovalent bağıların özelliğı) olarak sınıflandırılabilir.

**Sorpsiyon;** absorpsiyon (emme) ve adsorpsiyon (yuzyeyde tutunma) proseslerinin bir arada gerçekteşmesi esasına dayanmaktadır. Partiküllerin bir fazdan diğerk faza veya başka bir molekül yuzyeyine birikmek üzere hareketleridir. Absorpsiyon, bir maddenin, başka bir maddenin yuzyeyine bağılanmasına denir. Örneğink; sıvıların bir katı tarafından absorplanması veya gazların bir sıvı tarafından absorplanması. Adsorpsiyon ise fiziksel bağılılık ya da iyon ve moleküllerin başka bir molekülün yuzyeyine bir bağı oluşturması esasına dayanmaktadır. Çözünmüs bir bileşiğink adsorban tarafından adsorpsiyonunun üç adımda gerçekteştiğı belirtilmektedir;

a) Film difüzyonu: Adsorplanacak olan çözünen moleküller, adsorbanın parçacıklarının içine girerek yuzyey filmi oluştururlar.

b) Gözenek difüzyonu: Adsorban gözeneklerinden, adsorpsiyon merkezine doğıru çözünen moleküllerin göçünü içerir.

c) Adsorban Yuzyeylerine Çözünen Moleküllerin Yapışması: Çözünen molekül, adsorban gözenek yuzyeyine bağılandığıında tutunma meydana gelir. Adsorpsiyonun matematiksel ifadesi  $q_e$  olarak verilir ve birimi de  $mgg^{-1}$ 'dir.  $q_e$ 'nin anlamı, g miktar adsorbant başına adsorplanan mg miktar adsorbattır. Adsorpsiyon ifadesinin denklemleri:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) V}{m} \quad (2.1)$$

$q_e$  : Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

$C_0$  : Çözeltinin başlangıç boyar madde konsantrasyonu (mg/L)

$C_e$  : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan boyar madde konsantrasyonu (mg/L)

V : Çözeltinin hacmi (mL)

Adsorpsiyon metodunda  $q_e$  değerinin büyük olması istenir. Bu değer büyük olması, adsorbanın adsorplama kapasitesinin büyük olması anlamına gelir (Pavan vd., 2007).

#### **2.4.1. Adsorpsiyonun Kullanıldığı Prosesler**

Yüksek oranda saflaştırma sağlamasından dolayı adsorpsiyon prosesi arıtımın en son basamağında sıklıkla kullanılmaktadır (Noll vd. 1992). Adsorpsiyonun kullanıldığı prosesler, aşağıda maddeler halinde verilmiştir (Özer, 2004).

- Gazların gazlardan ayrılması,
- Buharların gazlardan ayrılması,
- Sıvıların renginin giderilmesi ve saydamlaştırılması,
- Suyun sertliğinin giderilmesi,
- Sıvılarda çözülmüş gazların ve kolloidal taneciklerin ayrılması,
- Tıpta sıvılarda çözülmüş olan zehirli maddelerin ayrılması,
- Fraksiyonlama işlemlerinde kullanılır.

#### **2.4.2. Adsorpsiyon Çeşitleri**

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

##### **2.4.2.1. Fiziksel Adsorpsiyon**

Adsorpsiyon bir yüzeydeki dengelenmemiş Van Der Waals kuvvetleri yardımıyla gerçekleşiyorsa, buna fiziksel adsorpsiyon denir. Bu tip adsorpsiyonda, adsorbe olan madde katı yüzeyinde belirli bir yere bağlanmamıştır sadece yüzey üzerinde hareketli durumdadır. Bununla birlikte adsorbat, adsorbanın yüzeyinde birikir ve gevşek bir tabaka oluşturur. Adsorbat iyonları, adsorban yüzeyinde belirli noktalarda sabit olmayıp yüzeyin tamamı üzerinde hareket edebilirler.

Bu şekilde katı haldeki adsorbanların yüzey alanlarının ölçülmesi mümkün olmaktadır. Bu tip adsorpsiyon termodinamik anlamda tersinirdir. Yani, adsorplanan maddenin adsorban yüzeyinden ayrılması, desorpsiyonu söz konusudur.

Fiziksel adsorpsiyon çok tabakalı olabilir. Fiziksel adsorpsiyonun meydana gelmesi için ekstra bir aktivasyon enerjisi gerekmez. Fiziksel adsorpsiyon, düşük adsorpsiyon ısı ile karakterize edilir (<10 kcal/mol) ve adsorpsiyonun derecesi sıcaklık yükseldikçe azalır. Fiziksel adsorpsiyon (özellikle düşük derisim aralıklarında ayırmanın gerekli olduğu durumlarda) önemli endüstriyel ayırma işlemlerinin temelini teşkil etmektedir.

#### **2.4.2.2. Kimyasal Adsorpsiyon**

Adsorplanan maddenin, adsorban yüzeyindeki atomlar tarafından kimyasal bağ ile tutunması sonucu oluşur. Kimyasal bağın dayanıklılığı her adsorbat için farklıdır. Bununla beraber oluşan bağlar fiziksel adsorpsiyondaki bağlardan kuvvetlidir. Kimyasal adsorpsiyon “aktif adsorpsiyon” olarak da tanımlanır ve genellikle heterojen katalizörler ile etkileşim sonucu meydana gelir. Kimyasal adsorpsiyon yalnızca bir tabakalı olabildiği halde, fiziksel adsorpsiyon bir tabakalı veya çok tabakalı olabilir. Kimyasal adsorpsiyonda kuvvetli bağ oluşumu söz konusu olduğu için tersinmez bir işlemdir. Adsorpsiyonun ekzotermik veya endotermik olmasına ve aktivasyon enerjisine bağlı olarak sıcaklık yükseltilmesi ile artış veya azalma gösterebilir. Adsorpsiyon yüksek sıcaklık gerektirir (>10 kcal/mol) ve termodinamik anlamda tersinir değildir. Sıcaklık çok yükselirse fiziksel adsorpsiyon olayı kimyasal adsorpsiyona dönüşebilir.

#### **2.4.2.3. Değişim (exchange) Adsorpsiyonu**

Adsorbat ile yüzey arasındaki elektriksel çekim nedeniyle olmaktadır. Bir başka ifade ile, adsorban üzerine çözeltilerin adsorplanmasından sorumlu elektriksel çekim kuvvetlerinin etkisi olarak tanımlanır. Negatif yüklü adsorban parçacıkları ile pozitif yüklü adsorbat iyonları arasındaki elektriksel çekim difüzyon sırasında ortaya çıkan engelleri azaltır ve bu yüzden de adsorpsiyonun verimliliğini artırır. İyon değişimi bu sınıfa dahil edilir. Burada, zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorbat ile adsorban yüzeyinin birbirlerini çekmesi önem kazanmaktadır. Bu nedenle, elektrik yükü fazla olan iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olurlar. Adsorpsiyonu üç çeşit olarak ayırmamıza rağmen, bir adsorpsiyon işlemini tek bir adsorpsiyon çeşidi ile

açıklamak zordur. Genelde bir adsorpsiyon işleminde birden fazla adsorpsiyon çeşidinin yer aldığını görürüz.

### **2.4.3. Adsorban**

Adsorpsiyonun hızı ve miktarı adsorbanın yüzeyinin bir fonksiyonudur. Bunun için, adsorban olarak kütlesine oranla yüzey alanı büyük olan maddeler kullanılır. Adsorbanın iç yüzeyi çoğunlukla BET yüzey alan olarak tanımlanır ve  $m^2/g$  şeklinde ifade edilir. Su arıtımında kullanılan adsorbanların iç yüzey alanı 500–1500  $m^2/g$ 'dir. Adsorpsiyon için por yapısı toplam iç yüzeyden daha önemli bir parametredir. Porlar ortalama yarıçaplarına göre şu şekilde sınıflandırılabilirler;

Makroporlar  $r = 1000$  nm

Mezoporlar  $r = 100$  nm

Mikroporlar  $r = 1$  nm

Mezoporlar geçiş porları olarak da adlandırılırlar. Geçiş porları ve mikroporlar iç yüzeyin en önemli kısmını teşkil ederler (%95). Makroporlar adsorpsiyon için rölatif olarak önemli değildirler, ancak mikroporlara doğru hızlı difüzyon için iletici olarak gereklidirler.

#### **2.4.3.1. Adsorban Özellikleri**

Adsorpsiyon işleminde birikim gösteren maddeye adsorban denilmektedir. Adsorbanın özellikleri, adsorpsiyonun hızı ve karakteristiğini belirlemede çok önemlidir. Adsorpsiyonun büyüklüğü suda çözülmüş olan maddenin sudaki çözünürlüğü ile yakından ilgilidir. Suda az çözünen maddelerin adsorplanması daha az gerçekleşecektir. Yapısında hidrofilik ve hidrofobik gruplar içeren moleküllerde, molekülün hidrofobik ucu yüzeye tutunma eğilimi gösterecektir. Ayrıca molekülün boyutu da adsorpsiyonu olumsuz etkileyen faktörlerdendir.

#### 2.4.4. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

**a. Adsorbanın yüzey alanı;** kimyasal bir reaksiyonda yüzey alanı büyüklüğünün reaksiyonu olumlu yönde artırdığını söyleyebiliriz. Burada da adsorbanın yüzey alanının büyük olması demek, onun adsorbat ile temasının daha fazla olması demektir. Dolayısıyla alan büyüdükçe adsorpsiyon da artar.

**b. Adsorbanın gözenek büyüklüğü;** adsorpsiyondaki temel mantığın adsorbatı, adsorban üzerine almak olduğunu daha önce söylemiştik. Burada adsorbanın gözenek büyüklüklerinin artması demek adsorbat moleküllerinin bu gözeneklere tutunabilme şanslarının artması yani adsorpsiyonun artması demektir.

**c. Adsorbatın çözünürlüğü;** bir çözeltildeki maddenin adsorpsiyonu, çözünürlüğü ile ters orantılıdır. Çözücü-çözünen bağı ne kadar güçlü olursa adsorpsiyon da o kadar düşük olur. Çünkü bu durumda adsorbatı çözeltiden ayırmak zorlaşacaktır (Lundelius kuralı). Bu da adsorpsiyonun azalması anlamına gelir.

**d. Adsorbatın molekül büyüklüğü;** eğer adsorpsiyon oranı parça içine difüzyon aşaması ile kontrol ediliyorsa ve adsorplanacak maddenin molekül kütlesi küçükse reaksiyon genellikle daha hızlı olur. Molekül büyüklüğü fazla olan adsorbatın gözeneklere adsorpsiyonu zordur. Dolayısıyla molekül büyüklüğünün azalması demek adsorpsiyonun artması demektir.

**e. Adsorbatın iyon yükü;** adsorpsiyon oranı, yüklü olan moleküller için nötral moleküllere göre daha azdır. Eğer adsorban yüzeyi ile adsorbat yüzeyi birbiriyle aynı iyon yüküne sahipse, elektrostatik etkileşimden dolayı birbirlerini iteceklerdir. Bu da adsorbatın, adsorban üzerine bağlanmasını dolayısıyla da adsorpsiyonu zorlaştıracaktır. Eger birden fazla maddenin aynı çözeltiden adsorpsiyonundan bahsediliyorsa iyon yükünün adsorpsiyon için önemi azalıyor demektir.

**f. Çözeltinin pH değeri;** Parçacık yüzeyi, içinde bulunduğu ortamın asidik yada bazik özelliğine bağlı olarak fonksiyonel gruplar ihtiva etmektedir. Çözelti fazında bulunan adsorbat, katı faz yüzeyinde bulunan gruplar üzerinde tutulur. Genel olarak, maddelerin nötral olduğu pH değerlerinde adsorpsiyon hızı artar. Bunun nedeni, hidrojen ve hidroksit iyonlarının oldukça güçlü adsorplanma yetenekleridir. Ortamda fazlaca

hidrojen ve hidroksit iyonu bulunursa, bu iyonlar adsorbat iyonları ile yüzeye bağlanma yarışına gireceklerdir. Bu da yüzeyin adsorbat molekülleri ile daha az kaplanma riskinin olması demektir. Dolayısıyla adsorpsiyon da nötr duruma göre daha az olacaktır.

**g. Ortam sıcaklığı;** adsorpsiyon reaksiyonları genelde ekzotermiktir, yani reaksiyon sırasında ortama ısı aktarılır. Bu yüzden de adsorpsiyon derecesi genellikle sıcaklığın düşmesi ile artar. Eğer reaksiyon endotermik yani ortamdan ısı alan bir reaksiyonsa, adsorpsiyon sıcaklığın artması ile artacaktır.

**h. Çözelti karışımları;** çok bileşenli çözeltiler içerisinde bulunan madde, saf olarak bulunduğu çözeltideki durumuna göre daha az adsorbe olur. Bunun nedeni, aynı çözücüde birlikte bulunduğu diğer maddelerle olan adsorbe olma rekabetidir.

**i. Yüzey gerilimi;** adsorpsiyon, yüzey reaksiyonları ve bunlarla alakalı kuvvetlerle (faz sınırları ya da yüzey sınırları gibi) bağlantılıdır. Yüzey gerilimini azaltabildiğimiz ölçüde bahsedilen kuvvetlerin etkileri azaltılarak adsorpsiyonun daha kolay gerçekleşmesi sağlanabilir. Yüzey gerilimini azaltmakla yüzeyi bir nevi genişletmiş, artırmış oluruz. Gerilimi azaltmak için sıvı fazı oluşturan moleküller arası bağların koparılması ve bu moleküllerle diğer faz arasındaki bağların oluşması sağlanmalıdır. Bu nedenle de bir sıvının yüzeyini artırmak için bir yandan da yüzey gerilimi ile ilgili çalışılmalıdır.

**j. 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. Polar adsorbatlar hidrofiliktirler. Zeolit, poroz alümina, silika jel ve alüminosilikatlar bunlara örnek olarak gösterilebilir. Polar olmayan adsorbatlar ise genelde hidrofobiktirler. Örnek olarak; karbon esaslı adsorbatlar, polimer adsorbatlar ve silikalit sayılabilir. Ayrıca, çözeltideki moleküllerin lifobik (çözelti sevmeme) karakteri veya katıya olan yüksek ilgileri de adsorpsiyonu olumlu yönde etkiler.

**k. Basınç;** gazların adsorpsiyonu sırasında basınç yükseltilecek olunursa, adsorban daha fazla miktarda madde adsorplayacaktır. Çözeltilerin adsorpsiyonu için de aynı kural geçerlidir.

#### 2.4.5. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon dengesi, adsorpsiyon izotermi olarak bilinen bağlantılarla ifade edilir. Çözeltide kalan boyar madde konsantrasyonu  $C_e$  ile adsorplayıcının birim ağırlığı başına tuttuğu madde miktarı  $q_e$  arasındaki ilişkiler adsorpsiyon izotermi olarak tanınır.

Adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon sistemlerinin dizaynı için oldukça önemlidir. Genel olarak adsorpsiyon izotermi adsorbanın, adsorbat ile nasıl etkileştiğini tarif eder ve bu yüzden de adsorbanların optimizasyonları için gereklidir. Adsorpsiyon, adsorban yüzeyinde biriken madde konsantrasyonu ve çözeltide kalan madde konsantrasyonu arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder. Gazlar için konsantrasyon genellikle mol yüzdesi veya kısmi basınç olarak verilir. Çözeltiler içinse konsantrasyon kütle birimleri olarak verilir (mg/l, mol/l, ppm vs.). Yine, adsorpsiyon izotermi bir yüzeye adsorbe olan adsorbat için denge şartlarını gösterir. Genel olarak, adsorbe olan madde miktarı, adsorban konsantrasyonunun kompleks bir fonksiyonudur. Adsorpsiyon izotermi genel olarak, bilinen miktardaki bir adsorban ile farklı konsantrasyonlarda adsorbat çözeltilerini dengeye ulaştırarak elde edilir. Ölçümler sabit sıcaklıkta yapılır. Bazı kaynaklarda da konsantrasyonun sabit olduğu ve sıcaklığın değiştirildiği çalışmalardan alınan veriler ile izoterm hesapları yapılmıştır. Deney sonunda çözeltideki adsorbat konsantrasyonları adsorban üzerindeki adsorbat konsantrasyonlarına karşı noktalanır. Matematiksel olarak bu denge adsorpsiyon izotermi ile açıklanmaktadır. Adsorpsiyon izotermi matematiksel olarak uygun formüllerle ifadesi için başlıca üç yaklaşım gerçekleştirilmiştir; **Langmuir**, **Freundlich** ve **Brunaur-Emmet-Teller (BET)**. Bunun yanı sıra **Redlich-Peterson**, **Toth**, **Sips**, **Dubin-Radushkevich** gibi birçok farklı izotermle de adsorpsiyon mekanizması açıklanmaya çalışılmıştır. Bir adsorpsiyonun hangi izotermle daha iyi açıklandığının bulunması için deneysel olarak elde edilen veriler iki parametrelili (**Langmuir**, **Freundlich**, **Temkin**, **Dubin-Radushkevich** gibi) yada üç parametrelili (**Redlich-Peterson**, **Khan**, **Sips**, **Toth**) izoterm denklemlerine uygulanır. İki parametrelili izoterm denklemlerine verilerin uygulanması ile doğrusal bir grafik oluşturularak (korelasyon katsayısı  $R^2$  nin 0.90'dan büyük olduğu izoterm çeşidi o adsorpsiyon için en uygun olanıdır. Üç parametrelili izotermde ise non-lineer regresyon yapılarak uygun izoterm bulunmaya çalışılır. Birçok durumda bir veya daha fazla izoterm de uygun olabilmektedir. Yukarıda anlatılmış olan izoterm genel kullanım gören izotermle

örneklerdir. Özel durumlarda kullanılan bazı izotermlere örnek olarak aşağıdakiler verilebilir:

- **Temkin:** Adsorpsiyon ısısındaki düşüşün logaritmik yerine lineer düşüş gösterdiği sistemler için uygun bir izotermdir.
- **Dubinin-Radushkevich:** Karakteristik adsorpsiyon eğrisinin, adsorbanın gözenekli yüzeyine bağlı olduğu sistemler için uygun bir izotermdir.
- **Toth:** Karbon üzerindeki fenolik bileşikler gibi heterojen sistemler için uygun bir izotermdir.
- **Sips:** Bir molekülün iki aktif yeri de kapsadığı durumlar için uygun bir izotermdir.

#### 2.4.5.1. Langmuir İzotermi

Langmuir izotermi, üç temel kabul üzerine oturtulmuş basit ve fiziksel olarak oldukça mantıklı bir adsorpsiyondur. Bu kabuller: (1) Adsorpsiyonda adsorban yüzeyi tek tabakalı kaplanmadan öteye gidemez. (2) Adsorbanın tüm yüzey gözenekleri eşittir ve en fazla bir adet adsorbat molekülü için yerleşime elverişlidir. Böylece meydana gelen tabaka bir molekül kalınlığında olur. (3) Bunun yanında, tüm adsorpsiyon alanları adsorbat iyonlarına karşı eşit miktarda çekim uygular ve adsorbe olan bir molekül bitişik alandaki bir başka molekülle herhangi bir etkileşim içinde olamaz. Yani bir molekülün gözeneğe bağlanması, komşu gözeneğin bir molekül tarafından doldurulup doldurulmadığından bağımsızdır. Boyar maddeler adsorbanın homojen yüzeyini denge anına kadar doldururlar. Denge anında ise maksimum adsorplama miktarına ulaşılmış olur. Langmuir izoterminde adsorpsiyon, adsorbat başlangıç konsantrasyonu ile birlikte lineer olarak artar. Maksimum doyma noktasında, yüzey tek tabaka ile kaplanmakta ve yüzeye adsorbe olmuş adsorbat miktarı sabit kalmaktadır. Ayrıca, bu izoterimde adsorpsiyon enerjisi üniformdur. Adsorpsiyon hızı adsorbat konsantrasyonu ve yüzey üzerinde bulunan aktif yerler ile doğru orantılıdır. Desorpsiyon hızı ise yüzeyde adsorplanmış adsorbat miktarı ile doğru orantılıdır. Langmuir izoterminin matematiksel ifadesi;

$$q_e = \frac{Q_{max} b C_e}{1 + b C_e} \quad (2.2)$$

Langmuir izoterm sabitleri olarak adsorpsiyonun doğasını daha iyi anlayabilme konusunda bize yardımcı olurlar. Bu sabitleri ;

$C_e$  ; Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan boyar madde konsantrasyonu (mg/l)

$q_e$  ; Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

$Q_{max}$  ; Adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesini verecektir. (Özellikle tek tabakalı sorpsiyonun meydana geldiği heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermi denge durumunu net olarak açıklayamaz).

$b$  ; Adsorban yüzeyinde bulunan aktif yerlerin birbirlerine yakınlıkları ile alakalı, sıcaklık ve adsorpsiyon entalpisine bağlı bir sabittir. L/mg veya L/mol cinsinden ifade edilir. Sıcaklık düştükçe ve adsorpsiyon kuvveti arttıkça  $b$  sabiti de artar. Ayrıca adsorbant ile gaz fazındaki moleküllerin birbirlerine göre dengelerinden ve basınçtan da etkilenir. Basınç artırıldığında  $b$  sabiti de artacaktır.

Langmuir izoterminin önemli özellikleri boyutsuz sabit ayırma faktörü ( $R_L$ ) ile açıklanabilir. Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için  $R_L$  sabiti hesaplanır ve bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması adsorpsiyona elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder.

$$R_L = \frac{1}{1 + a_L b} \quad (2.3)$$

$R_L > 1$  Elverişli değil

$R_L = 1$  Lineer

$0 < R_L < 1$  Elverişli

$R_L = 0$  Tersinmez

#### 2.4.5.2. Freundlich İzotermi

Freundlich 1926 yılında adsorpsiyon prosesini ifade eden bir ampirik denklem geliştirmiştir. Freundlich izotermi de ana fikir olarak Langmuir izoterminden yola çıkılarak, bazı varsayımlar ve gelişimler yapılarak matematiksel olarak ifade edilmiştir. Freundlich'e göre bir adsorbanın yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon alanları heterojendir yani farklı türdeki adsorpsiyon alanlarından teşkil edilmiştir.

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

$C_e$ ; Adsorpsiyon sonrası çözültide kalan boyar madde konsantrasyonu (mg/l)

$K_f$ ; Adsorpsiyonun kesin bir işaretidir. Adsorbat ile adsorban arasındaki ilişkinin gücünü gösterir [(mg/g) (L/mg)<sup>1/n</sup>].  $K_f$ 'nin yüksek değerleri adsorban ile adsorplanan maddenin birbirlerine yakınlığının oldukça yüksek olduğunun göstergesidir.

$n$ ; Adsorpsiyon yoğunluğunun bir ifadesidir. Genellikle  $n$  değerlerinin 1-10 arasında olması iyi bir adsorpsiyon olduğunun bir göstergesidir. Bu izotermin doğruluğu, heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermine göre daha iyidir.

#### 2.4.5.3. Temkin İzotermi

Isı sorpsiyonundaki düşmeyi kestiren Temkin izoterminin indirgenmesi logaritmikten çok lineer Freundlich eşitliğinin basitleştirilmiş bir halidir (Aharoni ve Sparks, 1991). Temkin izotermi genellikle aşağıda yazılı formda uygulanmaktadır (Aharoni ve Ungarish, 1977).

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(A_T C_e) \quad (2.5)$$

Burada;

**R**; Universal gaz sabiti, 8,314 J/mol °K

**T**; Mutlak sıcaklık °K

$b_T$ ; Temkin izoterm sabiti

$A_T$ ; Temkin izoterm sabiti,  $\text{dm}^3 \text{mmol}^{-1}$

#### 2.4.5.4. *Dubinin-Radushkevich İzotermi*

Radushkevich (1949) ve Dubinin (1965) sorpsiyonun karakteristik eğrisi ile sorbantın poroz yapısı arasında bir ilişki olduğunu ifade etmişlerdir (Ho ve McKay, 2002).

$$q_e = q_D e^{(-B_D [RT \ln(1 + \frac{1}{C_e})]^2)} \quad (2.6)$$

$B_D$  sabiti çözültideki sonsuz mesafeden katı yüzeyine transfer edilerek adsorplanan maddenin molü başına sorpsiyonun ortalama serbest enerjisi ile ilgilidir ve aşağıdaki verilen eşitlik kullanılarak hesap edilebilir.

$$E = \frac{1}{\sqrt{2B_D}} \quad (2.7)$$

Burada;

$E$ ; Sorpsiyonun ortalama serbest enerjisi,  $\text{kJ mol}^{-1}$

$B_D$ ; Dubinin-Radushkevich izoterm sabiti

#### 2.4.5.5 *Redlich-Peterson İzotermi*

Langmuir modeli tamamen homojen bir adsorpsiyon yüzeyi üzerinde elde edilmişken, Freundlich modeli heterojen ortamlar için geçerlidir. Redlich-Peterson izotermi de Langmuir ve Freundlich izotermilerinin kombinasyonundan elde edilmiştir (Oymak vd., 2008).

Redlich-Peterson izoterminin matematiksel ifadesi;

$$q_e = \frac{K_{RP} \cdot C_e}{1 + a_{RP} \cdot C_e} \quad 0 \leq g \leq 1 \quad (2.8)$$

$C_e$  ; Adsorpsiyon sonrası çözültide kalan boyar madde konsantrasyonu (mg/l)

$q_e$  ; Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

$K_{RP}$  ; Redlich-Peterson sabiti

$a_{RP}$  ; Redlich-Peterson sabiti

$g$  ; Redlich-Peterson boyutsuz üs denklemi

#### 2.4.6. Adsorpsiyon Kinetiği

Bir olayın mekanizmasının aydınlatılması ve buna bağlı olarak dizayn edilecek süreçler için deneysel verilerin yorumlanması oldukça önemlidir. Bunun için de olayın hız belirleme basamağının bulunması elzemdir. Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile etkin adsorbat adsorbant temas süresi yani alıkoyma süresi bulunur. Kinetik, adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemli bir adımdır. Bir çözültide bulunan maddenin adsorban tarafından adsorplanması işleminde dört ana basamak vardır:

1. Gaz ya da sıvı fazda bulunan madde, adsorbanı kaplayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur. Bu basamak, adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik (karıştırma) olduğu için çoğunlukla ihmal edilir.
2. Film tabakasına gelen madde buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru ilerler.
3. Sonra adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler.
4. En son olarak da adsorbatın adsorbanın gözenek yüzeyine tutunması meydana gelir.

Eğer adsorbanın bulunduğu faz hareketsiz ise, 1. basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilmektedir. Eğer akışkan hareket ettirilse, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artar. Son basamağın ölçülemeyecek kadar hızlı olduğu ve ilk basamakta da iyi bir karıştırma olduğu

düşünülerek adsorpsiyon hızına aksi bir etki yapmayacakları için 2. ve 3. basamaklar süreçte hız belirleyicidir. 2. basamak adsorpsiyon işleminin ilk dakikalarında, 3. basamak ise adsorpsiyon işleminin geri kalan daha uzun bir süresinde meydana geldiği için, adsorpsiyon hızını tam olarak etkileyen basamağın 3. basamak olduğunu söyleyebiliriz. Adsorpsiyon hızını belirlemek için kullanılan eşitlikler şunlardır;

- Yalancı 1. dereceden reaksiyon hız eşitliği, Lagergren eşitliği:

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t) \quad (2.9)$$

Bu denklemi deneylerden elde edilen sonuçlarda kullanabilmek için, deneysel verilerin  $t = f$  için ekstrapolasyonunu hesaplanarak  $q_e$  (dengedeki adsorpsiyon kapasitesi) değeri önceden bulunmalıdır.

- Yalancı 2. dereceden reaksiyon hız eşitliği, Ho eşitliği:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (2.10)$$

$k_1$ ; Lagergren, yalancı 1. dereceden, adsorpsiyon hız sabiti ( $\text{min}^{-1}$ )

$k_2$ ; Ho yalancı 2. dereceden adsorpsiyon hız sabiti ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ )

$q_e$ ; Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı ( $\text{m.gg}^{-1}$ )

$q_t$ ;  $t$  zamanda adsorplanan boyar madde miktarı ( $\text{m.gg}^{-1}$ )

- Difüzyon mekanizması yalancı 1. ve 2. derece denklemler tarafından net olarak açıklanamaz ise, kinetik sonuçlar parçacık içi difüzyon modeli ile açıklanmaya çalışılır. Parçacık içi difüzyonun olabilirliği şu eşitlik ile anlaşılabilir:

$$k_p = \frac{q_t}{t^{0.5}} \quad (2.11)$$

Parçacık içi difüzyon (intraparticle diffusion) sınır tabakası difüzyonundan adsorbat sonra adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana

geleceği yüzeye doğru ilerler. Bu süreç denklem (2.11) ile ifade edilmiş ve belirli bir zamana karşı  $t$  zamanında birim adsorban üzerinde adsorblanan adsorbat miktarının ( $q_t$ )'nin çizilmesi ile parçacık içi difüzyon hızı belirlenebilir.

Difüzyonun yürütücü kuvveti, adsorpsiyon sürecinde oldukça önemlidir. Yürütücü kuvvetin büyüklüğü genelde çözeltideki boyar madde konsantrasyonu ile değişir. Konsantrasyon ne kadar artarsa, yürütücü kuvvet de o kadar artar, bu da difüzyon oranının artması anlamına gelir.  $q_t$ 'nin  $t^{1/2}$ 'ye karşı grafiğinde çoklu lineer korelasyonu gözlemlenebilir.

#### **2.4.6.1. Biyosorpsiyon**

Adsorpsiyon; atıksuların arıtılmasında daha kolay uygulanabilirliği ve daha etkili olması bakımından diğer metodlarla karşılaştırıldığında daha cazip görülmektedir. Son yıllarda bilim adamları adsorpsiyon prosesinde çeşitli biyosorbanlar kullanımına odaklanmıştır. (Venkata Mohan vd, 2006 ). Geçtiğimiz yıllarda birçok araştırmacı çeşitli düşük maliyetli materyaller kullanarak çeşitli kirleticilerin atıksulardan giderimi için araştırmalar yapmıştır. Bunlar; aktif karbon, kaya parçaları, tarımsal atıklar, endüstriyel pirinç atığı ve hayvan kemikleridir (Umes Garg vd, 2007). Ayrıca sulu çözeltilerden metal iyonlarının giderimi çalışmaları için bira fabrikasının atık biyokütlesi (Chen ve Wang, 2007), zeytin çekirdeği (Kula vd, 2007) gibi adsorbantlar ile Denizyosunu *Laminaria japonica* (Ghimire vd, 2007), kahverengi-kırmızı-yeşil yosun (Hashim ve Chu, 2003), mantar *Mucor rouxii* (Yan ve Viraraghavan, 2003), *Ulva lactuca* (El-Sikaily vd, 2007), *Aspergillus niger* (Mungasavalli vd, 2006), *Neurospora crassa* (Tunalı vd, 2004), *Mucor hiemalis* (Tewari vd, 2005), *Botrytis cinerea* (Akar vd, 2005) gibi biyosorbanlar kullanılmıştır. Adsorpsiyon kapasitesi başlangıç kirlilik konsantrasyonu, sıcaklık, pH, adsorban miktarı, temas süresi gibi çevresel faktörlere bağlı olmakla birlikte elde edilen değerler uygun izotermilerle ifade edilmektedir.

Sentetik boya ve pigmentler sucul ortamlarda kirlilik yaratan önemli kirleticilerdir. Çevreye olan kötü etkilerinin yanında toksik, mutajenik ve kanserojenik etkileri de mevcuttur. (Pavan vd, 2007) Renkli sular estetik açıdan ekosistem içinde kabul görmediği gibi sucul yaşamın dengesini de önemli ölçüde etkilemektedir. Bu sentetik boyaların su ve atıksulardan giderimi için birçok arıtma yöntemi geliştirilmiştir. Ancak

yapılan birçok çalışma sonucunda renk giderimi için kullanılan yöntemler yüksek maliyet gerektirdiğinden, ucuz materyallerle yapılan adsorpsiyon çalışmaları önem kazanmıştır. Literatürde en çok çalışma yapılan adsorban aktif karbondur. Ancak aktif karbon prosesinin rejenerasyon gibi yüksek işletme maliyeti gerektirmesi nedeniyle atık maddelerden üretilen düşük maliyetli biyosorban kullanımı çalışmaları yaygın hale gelmiştir. Sentetik bir boya olan metilen mavisi giderimi için literatürde çeşitli adsorbanlarla yapılan çalışmalar bulunmaktadır. Örneğin; YPFW (Pavan vd, 2007), sertleştirilmiş sediment pirolizi (Aroguz vd, 2007).

Biyosorpsiyon; renk gideriminin yanı sıra, atıksulardan ağır metal giderimi için de etkili bir arıtma teknolojisidir (Dundar vd, 2007). Literatürde metal iyonlarının giderimi için birçok proses mevcuttur ancak bunlar yüksek maliyetleri ve arıtma sonucunda ortaya çıkan kirleticilerin nihai gideriminin zorlukları nedeniyle çevresel açıdan fazla tercih edilmemektedir. Bu sebeple son yıllarda düşük maliyetli adsorbanlar kullanılarak, metallerin atıksulardan adsorpsiyon prosesi ile giderimi gerek ekonomik olması gerekse ekolojik olarak kullanımının tercih edilmesi nedeniyle yaygın olarak kullanılan bir yöntem haline gelmektedir.

Biyosorpsiyon kavramında, adsorpsiyon, iyon değişimi, karboksil, hidroksil, amino ve fosfat grupları dahil mikroorganizmaların biosorptif sitelerle kovalent bağlanması gibi birçok kimyasal proses ilgili olabilmektedir (Denizli vd., 2004).

Aktif karbon adsorpsiyonu boyalı atıksulardan boya giderimi için etkili bir proses olarak bulunmuştur, fakat çok pahalıdır. Aktif karbon yerine genellikle daha düşük adsorpsiyon kapasiteli düşük maliyetli adsorbanlar geliştirilmiştir (Yuzhu ve Viraraghavan, 2001). Ekonomik, kolay uygulanabilen ve yüksek etkiye sahip adsorbanlara ihtiyaç duyulmaktadır. Boya içeren atıksuların renksizleştirilmesi için bakteri, matar ve alglar dahil olmak üzere mikroorganizmalar yaygın olarak kullanılmaktadır. Atık maddelerin bazı fiziksel ve kimyasal metodlarla ön arıtım yapılması biyosorpsiyon kapasitesini arttırmaktadır. Aynı zamanda mikrobiyal biyomateryaller ağır metallerin gideriminde de ekonomik ve çevreye dost etkiye sahiptir. Sulu çözeltilerden ağır metal giderimi ve geri kazanımı için çeşitli biyomateryallerle metal sorpsiyonu için büyük uygulamalar bulunabilmektedir. (Ahluwalia ve Goyal, 2006)

#### **2.4.6.1.1. Çevre Mühendisliğinde Biyosorpsiyon Prosesinin Kullanıldığı Alanlar**

Atıksu ve su arıtımında katı-sıvı adsorpsiyonu oldukça yoğun olarak kullanıldığı gibi, arıtma performansının yüksek olmasından dolayı arıtma proseslerinin en son basamağında kullanılmaktadır. Ayrıca diğer kullanım alanları ile ilgili bilgiler de aşağıda verilmektedir;

- 1) Suda istenmeyen tat ve kokuların uzaklaştırılması,
- 2) Herbisit ve pestisitler gibi ilaçlar biyolojik arıtma sistemlerinde girişim meydana getirebilirler ve arıtılmadan tesisten çıkarlar. Bu gibi maddelerin alıcı sulara gitmemesi için üçüncül arıtma olarak,
- 3) Çok düşük konsantrasyonlarda bile toksik olabilen bileşiklerin (fenol vb.) sudan uzaklaştırılmasında,
- 4) Yüzey aktif maddelerin kalıntılarının sudan uzaklaştırılmasında,
- 5) Endüstriyel tipteki atıksularda bulunan kalıcı organik maddelerin ve rengin giderilmesinde,
- 6) Özel organik maddelerin (nitro ve kloro bileşiklerinin) uzaklaştırılmasında,
- 7) Temiz su tasfiyesinde yapılan klorlamanın azaltılmasında.

#### **2.4.6.1.2. Adsorpsiyon Sürecinde Etkili Olan Faktörler**

Adsorpsiyon prosesinin gerçekleşmesi sürecinde etkili olan bileşenler şunlardır; Adsorplanacak maddenin sudaki çözünürlüğü, adsorplanacak maddenin molekül yapısı, moleküle bağlı grupların yerleri, adsorban yüzey alanı, partikül büyüklüğü, sıcaklık, pH, temas süresi'dir.

#### **2.4.6.1.3. Adsorpsiyon Yapan Maddenin (Adsorban) Özellikleri**

Adsorpsiyon işleminde birikim gösteren maddeye adsorban denilmektedir. Adsorpsiyonun hızı ve karakteristiğini belirlemede adsorbanın özellikleri çok önemlidir. Adsorpsiyonun hızı ve niteliği maddenin sudaki çözünürlüğü ile yakından ilgilidir ve

buna paralel olarak suda az çözünen maddelerin adsorplanması daha az gerçekleşecektir. Yapısında hidrofilik ve hidrofobik gruplar içeren moleküllerde adsorpsiyon hızı da önemli farklılıklar gösterecektir. Bununla birlikte adsorblanacak molekülün büyüklüğü de adsorpsiyonu olumsuz etkileyen faktörlerdendir. Adsorpsiyonun niteliği, adsorpsiyon yapan maddenin toplam yüzey alanının adsorpsiyon için uygun olarak tanımlanan özgül yüzey alanı ile doğru orantılı olmasına bağlıdır. Adsorbanda, gözeneklilik veya parçacıklı bir yapı biçimi geniş bir yüzey alanına neden olacağı için tercih edilen bir özelliktir.

#### ***2.4.6.1.4. Adsorpsiyon Teorisi***

Adsorpsiyon süreci; sıvı-sıvı, gaz-sıvı, gaz-katı, sıvı-katı fazları arasında meydana gelebilen bir arıtma olarak tanımlanabilir. Adsorpsiyon 3 mekanizmanın etkisi altında gerçekleşir: fiziksel, kimyasal, elektrik yüklü grupların değişimi.

### **3. MALZEME VE YÖNTEM**

#### **3.1. BİYOSORBAN**

Çalışmada kullanılan biyosorban; patates kabuğudur ve atık -doğal artık malzemedir. Patates (*Solanum tuberosum*), patlıcangiller (Solanaceae) familyasından yumruları yenen otsu bitki türü. Boyu 60-80 cm'ye varan, beyazımsı-pembemsi çiçekler açan, yumruları hariç zehirli otsu bir bitkidir. Seçilen malzemelerden patates kabuğu endüstriyel ve evsel kullanım sonucu ortaya çıkan atık günümüzde herhangi bir değerlendirmeye tabi tutulmadan uzaklaştırılmaktadır. Patateste nişasta, amilaz ve amilopektin bileşenleri oranı 1:13'tür (McCready and Hassid, 1974), onbeş tür patateste nişasta içeriği %13,7-22,2 ve nişastadaki amilaz %32,0-22,2 arasında yer almıştır (Janicki vd 1967). Patateste temel şekerler sukroz, glukoz ve fruktozdan oluşmaktadır. Bunun yanısıra patateste nişasta olmayan polisakkaritlerin (selüloz) %10-20'i hücre duvarlarında bulunmaktadır. Suberin ve lignin içeren duvar bileşenlerinin tümü ham fiber içerir. Peptik maddeler, metillenmiş karboksil grupları ile galaktronik asit polimerleridir. Patateste ayrıca sitrik, izositrik, askorbik, laktik, malik, tartarik, suksinik vb. birçok organik asitte içermektedir (Kroner and Volkson, 1950).

#### **3.2. BİYOSORBANIN HAZIRLANMASI**

Çalışmada, ticari olarak poşetlerde satılan patates alınarak öncelikle kabukları zarar görmeden iyice yıkanmış ve üzerinde bulunan toprak tabakası uzaklaştırılmıştır. Soyulmuş olan kabuk iki-üçkez musluk suyu altında yıkanmasını takiben distile su ile aynı oranda yıkanmıştır. Kurulanan patates kabukları kontrollü sıcaklıkta (40<sup>0</sup> C'de) iyice su muhtevasını yitirecek şekilde etüvde kurutulmuştur. Sık sık kontrol edilerek yapılan kurutma sonucu elde edilen kabuklar ticari bir kahve öğütücü vasıtası ile toz hale getirilmiştir. Yapılan analiz sonucu istatistiki değerlendirme yapılmış ve ortalama partikül boyutu 16080.2 nm (16,08 µm) olarak belirlenmiştir.

##### **3.2.1. Elemental Analizi**

Patates kabuğu ile yapılacak çalışmada malzemenin karakterizasyonu oldukça önemlidir. Bilinmeyen tanımlanması yolunda, kimyasal ve spektral fonksiyonlu grup analizine geçmeden önce, bileşikte hangi elementlerin varolduğu (nitel analiz) ve bu

elementlerin hangi oranlarda bulunduğunun (nicel analiz) belirlenmesi yararlı olacaktır. Nitel analiz öğrencilerin de yapabileceği denemelerden oluşurken, nicel analiz gerekli özel donanımı bulunan laboratuvarlarda deneyimli analizciler tarafından yapılabilir.

Nicel element analizi yapılan laboratuvarlarda genellikle, metil, metoksil, asetoksil ve döteryum vb. için nicel fonksiyonlu grup analizleri de yapılabilmektedir.

Bir organik bileşiğin elementel bileşiminin bilinmesi;

1- Fonksiyonlu grup denemelerinin hangilerinin yapılması gerekeceği ve türev hazırlanması işlemlerinin seçilebilmesi,

2- Molekül formülü, fonksiyonlu grup ve yapı belirlenmesinde kullanılacak kütle, IR, NMR ve UV spektrumlarının yorumlanması ve etkin kullanımı için vazgeçilmezdir.

Biyosorbanın karakterizasyonunda elemental analiz **CHN Perkin-Elmer M CHNS/O Analyzer** kullanılarak yapılmış ve sonuçlar aşağıda Tablo 3.1’de sonuçlar verilmiştir.

Tablo 3.1. Patates kabuğuna ait elemental analiz sonuçları

PATATES KABUĞU	C	H	N
	% 43.32	% 6.57	% 2.23

### 3.2.2. Kül analizi

Patates kabuğunda bilinmesi gereken bir değer parametrede malzemenin inert bileşenleridir ki, bu bileşen kül yüzdesinin belirlenmesi ile ortaya çıkar. Biyosorbanın silika içeriğini belirlemek için yıkanmış ve kurutulmuş patates kabuğu alınarak 900<sup>0</sup>C’lik kül fırında en az 4 saat atmosferik şartlarda yakılarak gravimetrik değişimi hesaplanmış ve bu değer ağırlıkça kül yüzdesi % 2,148 olarak belirlenmiştir. Malzemenin hazırlanması ve karakterizasyonu sırasında tüm kurutma, yakma işlemleri kalibre edilmiş etüv (*Memmert*)-kül fırınında (*Carbolite*) yapılmıştır. Kül değerlerinde mevsimsel olarak istatistikî açıdan farklılık belirlenmiş olup en düşük kül miktarı yaz mevsiminde en yüksek ise ilkbahar mevsiminde bulunmuştur.

### 3.2.3. Zeta Potansiyeli

Zeta Potansiyel taneler arasındaki itme veya çekme değeri ölçümüdür. Zeta potansiyel ölçümü dağılma mekanizmaları ile ilgili ayrıntılı bilgi verir ve elektrostatik dağılma kontrolünün anahtarıdır.

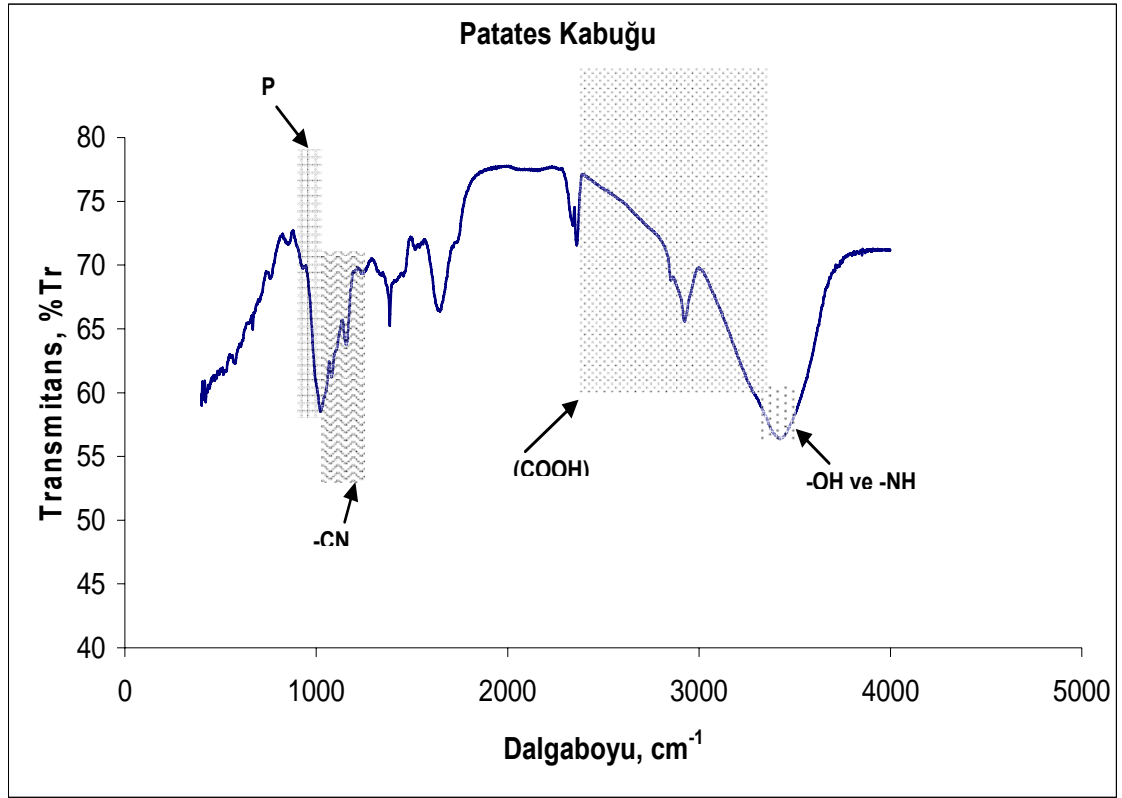
Patates kabuğunda partiküllerin dış tarafındaki elektriksel dağılımın belirlenmesi de oldukça önem taşımaktadır. Zeta potansiyeli “*Brookhaven Instruments Corporation – 90 Plus*” cihazı kullanılarak belirlenmiş ve **Z-Pot = -23,89**, standart sapması 0,96 olarak hesaplanmıştır.

Belli bir yükteki tane, süspansiyon içerisindeki karşı yükteki iyonları çeker, sonuç olarak, yüklü tanenin yüzeyinde güçlü bir bağ yüzeyi oluşur ve daha sonra da yüklü tanenin yüzeyinden dışa doğru yayılmış bir yüzey oluşur. Yayılmış bu yüzey içerisinde "kayma yüzeyi" diye adlandırılan bir sınır bulunur. Yüklü tane ve onun etrafında bulunan iyonların kayma yüzey sınırına kadar olan kısım tek bir parça olarak hareket eder. Bu kayma yüzeyindeki potansiyel zeta potansiyeli olarak isimlendirilir ve hem tanenin yüzey yapısından hem de içinde bulunduğu sıvının içeriğinden etkilenir. Tanelerin polar sıvılar içerisindeki davranışlarını yüzeylerindeki elektrik yükü değil, zeta potansiyel değerleri belirler.

### 3.2.4. FTIR (Fourier Transform Infra Red)

Adsorpsiyon çalışmalarında etkin olan adsorbsiyon mekanizmasının belirlenmesi sistem optimizasyonunda büyük önem taşımaktadır. Bu nedenle karakterizasyonun karakterini belirleyebilmek için *Fourier Transform Infrared Spektrometresi (FTIR)* kullanılmıştır.

FTIR analizi ile patates kabuğunda bulunan organik ve inorganik grupların moleküler bağ karakterizasyonu yapılmıştır. Yapılacak çalışmanın başında alınan biyosorbanta ait FTIR analizi ile çalışma sonunda optimize edilmiş işletme koşulları altında biyosorbantın FTIR analizi karşılaştırılarak patates kabuğunda fonksiyonel gruplarla adsorbsiyon arasındaki ilişki irdelenmiştir. Çalışma için Patates kabuğunda “*Nicolet 380*” Fourier Transform Infrared Spektrometresi (FTIR) kullanılmıştır. Şekil 3.1’de yapılan analiz sonucu fonksiyonel grupların dalga boyuna göre dağılımı görülebilir.



Şekil 3.1: Patates kabuğuna ait Fourier Transform Infrared Spektrometresi (FTIR)

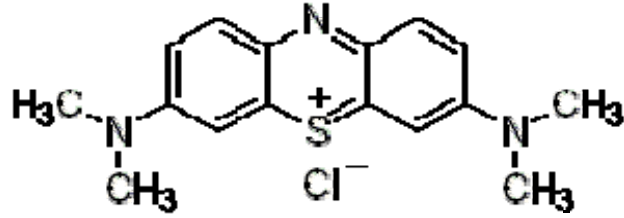
### 3.3. ÇÖZELTİNİN HAZIRLANIŞI

#### 3.3.1. Metilen Mavisi

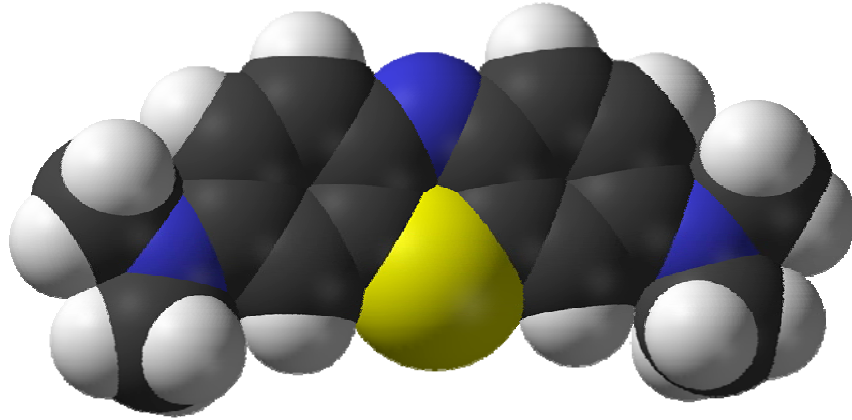
Metilen mavisi, heterosiklik aromatik, molekül ağırlığı 319.86 g/mol olan ve  $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot H_2O$  formülü ile ifade edilen bir maddedir. Yapısı Şekil 3.2'de gösterilmiştir. Biyoloji ve kimya gibi bir çok farklı alanda kullanıma sahiptir. Oda sıcaklığında katı, kokusuz ve koyu yeşil renkli bir tozdur ki, suda çözündüğünde maviye dönüşür. Metilen mavisinin hidrate formu molekülü başına üç mol su içerir. Metilen mavisi, histolojide kullanılan metil mavisi ya da pH indikatörü olarak kullanılan metil violet ile de karıştırılmamalıdır. Metilen mavisi katyonik bir boyadır. Koyu yeşil renkli toz kristallerden oluşmuştur ve kokusuzdur.

Metilen mavisinin boyasının adsorpsiyon yeteneğinin yüksek olması ve tekstil endüstrisi başta olmak üzere pek çok sanayi kolunda kullanılması bu boyayı ilgi çekici

yapmaktadır. Kullanım alanları; kâğıt boyama, saç boyası, yün ve kumaş boyama, laboratuvar çalışmalarıdır.



Şekil 3.2: Metilen mavisine ait açık formül



Şekil 3.3: Okside olmuş metilen mavisine modeli

Metilen mavisine analitik kimyada redoks indikatörü olarak geniş bir kullanımı vardır. Bu maddenin çözeltileri oksitleyici bir çevrede mavi olmasına karşın indirgeyici bir ajana maruz kaldıklarında renksiz hale döner.

Metilen mavisine biyolojide Wrigth ve Jenner gibi farklı boyama prosedürlerinde boya olarak da kullanılır. Mikroskop altında ya da bir jel içinde RNA ve DNA incelemelerinde geçici bir boyama tekniği olarak metilen mavisine de kullanılabilir. Örnek olarak; var olan nükleik asitlerin miktarını belirlemek için hibridizasyon membranları üzerinde RNA boyaması yapmak amacıyla da kullanılmaktadır.

Metilen mavisi, ethidium bromide kadar hassas olmamasına karşın nükleik asit zincirlerinde karşıklık yaratmaz ve daha az toksiktir, bu yüzden hibridizasyonun kendi kendine gerçekleşmesinde ya da hibridizasyon membranları üstünde beklemede nükleik asitlerle girişimlerden kaçınması avantajıdır. Yüksek derecede zehirli olduğu söylenemez fakat çeşitli zararlı etkileri vardır. Solunması durumunda kısa periyotlarda nefes alınmasını artırabilir ve nefes zorluğuna yol açar. Ağızla temasında yanıcı bir his oluşturur ve kalp atışlarında artışa, şok durumuna, mide bulantısı, kusma, ishal, gastrit, siyanoz, sarılık, kuadripleji ve insanda hücre nekrozlarına neden olabilir. Deneyler için Sigma Chemical Co., USA marka alınan metilen mavisi “Methylene Blue Zinc Free” boyası kullanılmıştır.

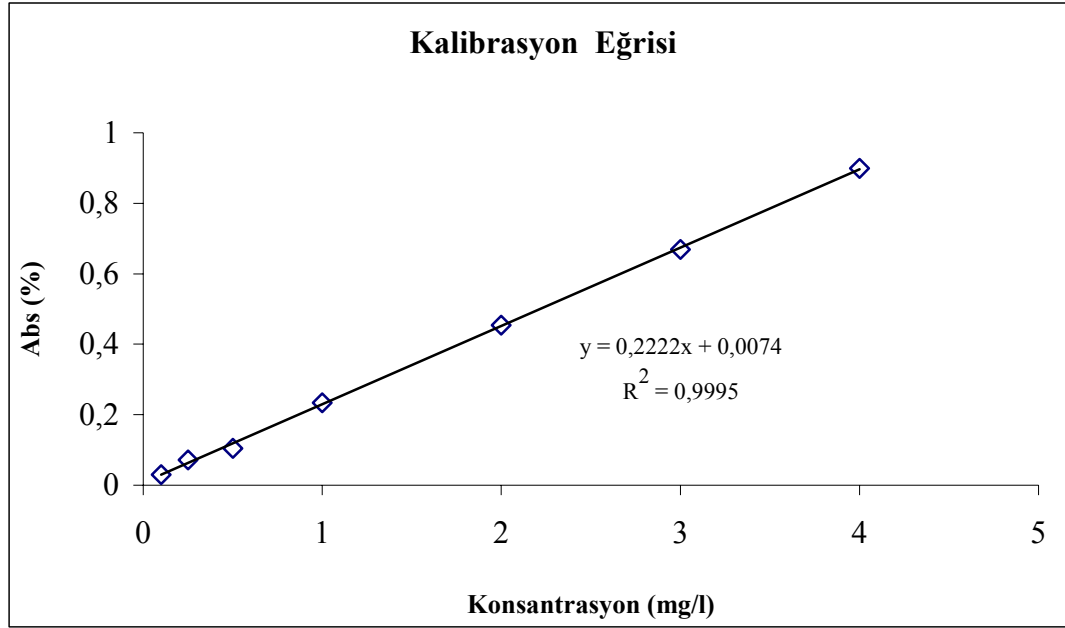
### 3.3.2. Ölçüm Yöntemleri ve Kalibrasyon Eğrisi

Katyonik bir boya olan, metilen mavisi ( $C_{16}H_{18}Cl N_3S$ ) analitik saflıkta Sigma Chemical Co., USA markası kullanılmıştır. Stok çözelti 1000 mg/l (1gr/l) konsantrasyonunda distile su kullanılarak hazırlanmış olup, kalibrasyon eğrisinin belirlenebilmesi için değişik konsantrasyonlardaki metilen mavisi çözeltilerinin dalga UV-vis spektrometre “*T60U PG Instrument Ltd.*” kullanılarak hesaplanmıştır. Absorbans ölçümleri metilen mavisi için maksimum 660 nm’de yapılmıştır.

Metilen mavisi konsantrasyonu	660 nm'deki dalga boyları
0.1 mg/L	0.030 Abs
0.5 mg/L	0.105 Abs
1 mg/L	0.234 Abs
2 mg/L	0.454 Abs
3 mg/L	0.669 Abs
4 mg/L	0.899 Abs

Tablo 3.2: Değişik konsantrasyonlardaki çözeltilerin absorbans değerleri

Yukarıdaki verilere istinaden kkalibrasyon eğrisi çizilerek yek bir korelasyonda ( $R^2=0,9995$ ) elde edilen eğri denklemi vasıtasıyla konsantrasyon hesapları yapılmıştır (Şekil 3.4).



Şekil 3.4: Metilen mavisini için kalibrasyon eğrisi

### 3.4. ADSORPSİYON ÇALIŞMALARI

Bütün çalışmalar patates kabuğunda bulunan organik grupların çözünürleşmesini engellemek amacıyla 25<sup>0</sup>C’de yürütülmüştür. 16,08 $\mu$ m boyutundaki patates kabuğunun metilen mavisini adsorplama kapasitesi kesikli olarak yürütülmüş ve bütün denemeler çift olarak yapılmıştır. Deneyler, sabit tartımlarda (0,05-10 gr) biyosorbant, 50 ml metilen mavisini içeren (10-200 mg/l aralığında) 100 ml’lik erlenmayerlerde, pH 2-12 aralığında, 15-2880 dk<sup>-1</sup> karıştırma sürelerinde gerçekleştirilmiştir. Kesikli deneyler yaklaşık 60 rpm dönme hızında ve 25<sup>0</sup>C sıcaklıkta, çok gözlü ısıtmalı karıştırıcı vasıtasıyla gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon sürecinin bitimini takiben biyosorbant sıvı fazdan 10 dakika süreyle, 3000 rpm dönüş hızına sahip santrifüjle oda sıcaklığında (21<sup>0</sup>C’de) ayrılmış ve ölçümler yapılmıştır. Adsorpsiyon çalışmalarında **Freundlich**, **Langmuir**, **Temkin**, **Radushkovic-Dubunin** izotermine, kinetik modellere ve diğer matematiksel modellere olan uygunluk analizleri en küçük kareler regresyon metodu ile yapılmıştır. Sonuçlar ise korelasyon katsayısı (R<sup>2</sup>) ile gösterilebilir ve korelasyon katsayısı bir (1) değerine ne kadar yakınsa model mekanizmayı o kadar iyi ifade ediyor

denilebilir. Çözeltide kalan adsorbat (adsorbe edilen madde) konsantrasyonu aşağıda eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) V}{m} \quad (4.1)$$

$q_e$  : Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

$C_0$  : Çözeltinin başlangıç boyar madde konsantrasyonu (mg/L)

$C_e$  : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan boyar madde konsantrasyonu (mg/L)

$V$  : Çözeltinin hacmi (mL)

### 3.5. ANALİZLER ve CİHAZLAR

Katyonik bir boya olan, metilen mavisi ( $C_{16}H_{18}Cl N_3S$ ) analitik saflıkta Sigma Chemical Co., USA markası kullanılmıştır. Stok çözelti 1000 mg/l (1gr/l) konsantrasyonunda distile su kullanılarak hazırlanmıştır. Şekil 3.4.'te verilen kalibrasyon eğrisi hazırlanırken UV-vis spektrometre "*T60U PG Instrument Ltd.*" kullanılmıştır. Absorbans ölçümleri metilen mavisi için maksimum 660 nm'de yapılmıştır.

Patates kabuğunda "*Nicolet 380*" Fourier Transform Infrared Spektrometresi (FTIR) kullanılarak organik ve inorganik grupların moleküler bağ karakterizasyonu ve zeta potansiyeli ölçümleri içinse "*Brookhaven Instruments Corporation – 90 Plus*" cihazı kullanılmıştır. Malzemenin hazırlanması ve karakterizasyonu sırasında tüm kurutma, yakma işlemleri kalibre edilmiş etüv (*Memmert*)-kül fırınında (*Carbolite*) yapılmıştır. Biyosorbentin karakterizasyonunda elemental analiz CHN Perkin-Elmer M CHNS/O Analyzer kullanılarak yapılmıştır.

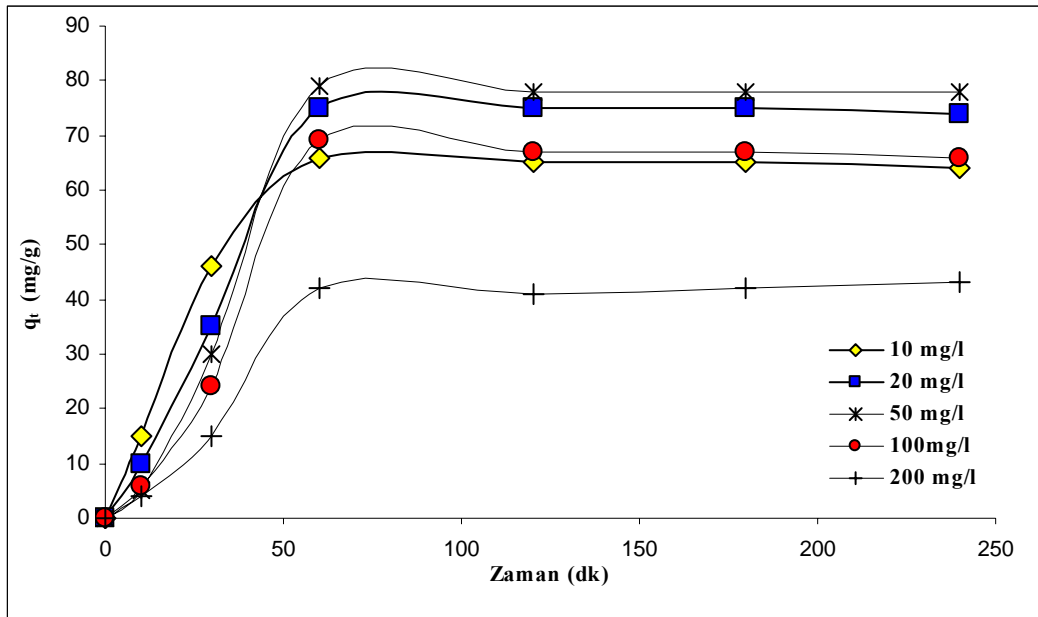
## 4. BULGULAR

### 4.1. METİLEN MAVİSİNİN BİYOSORPSİYONU

Metilen mavisi, yapılan adsorpsiyon çalışmalarında çok sık kullanılan bir madde olarak karşımıza çıkmaktadır. Literatürde çeşitli adsorbanlar kullanılarak metilen mavisi; krom atığı çamuru (Chaudhary vd., 2002), kil mineralleri (Hajjaji vd., 2006), yeşil deniz algi (El Sikaily vd., 2006), yağsız soya ve taban külü (Mittal vd., 2006), uçucu kül (Janos vd., 2003), talaş (Garg vd., 2004), birçok zirai atık; hindistan cevizi talaşı, mısır koçanı vb. (Kadirvelu vd., 2003) ile çalışmalar yapılmıştır. Bu yönü ile metilen mavisi adsorbanın tanımlanmasında neredeyse referans bir madde olarak kullanılmaktadır.

#### 4.1.1. Ön çalışmalar

Çalışmanın başlangıcında patates kabuğundan hazırlanan biyosorban ve metilen mavisi arasında adsorpsiyonun gelişip gelişmediği araştırılmıştır. Farklı konsantrasyonda hazırlanan metilen mavisi çözeltileri (10, 20, 50, 100, 200 mg/l) 50 ml'lik erlenlerde, 25°C'lik ısıda, 1 gr biyosorbantla, 60 rpm'de ve 4 saatlik bir sürede karıştırılmıştır. Çeşitli zaman aralıklarında alınan numunelerle adsorpsiyonun gelişimi incelenmiştir (Şekil 4.1).



Şekil 4.1: Metilen mavisi için yapılan başlangıç çalışması

Şekil 4.1'den de anlaşılacağı gibi patates kabuğu herhangi bir ön işlem (asit – bazla karıştırma, piroliz, herhangi bir kimyasal madde ilavesi gibi) ve işletme optimizasyonu yapılmamasına karşın oldukça etkin bir adsorpsiyon yapabilmektedir. Etkin adsorpsiyon 20-50 mg/l arasında olmakta ve reaksiyonun %90'ından fazlası ilk altmış dakikada gerçekleşmektedir.

#### 4.1.2. pH'nın Adsorpsiyona Etkisi

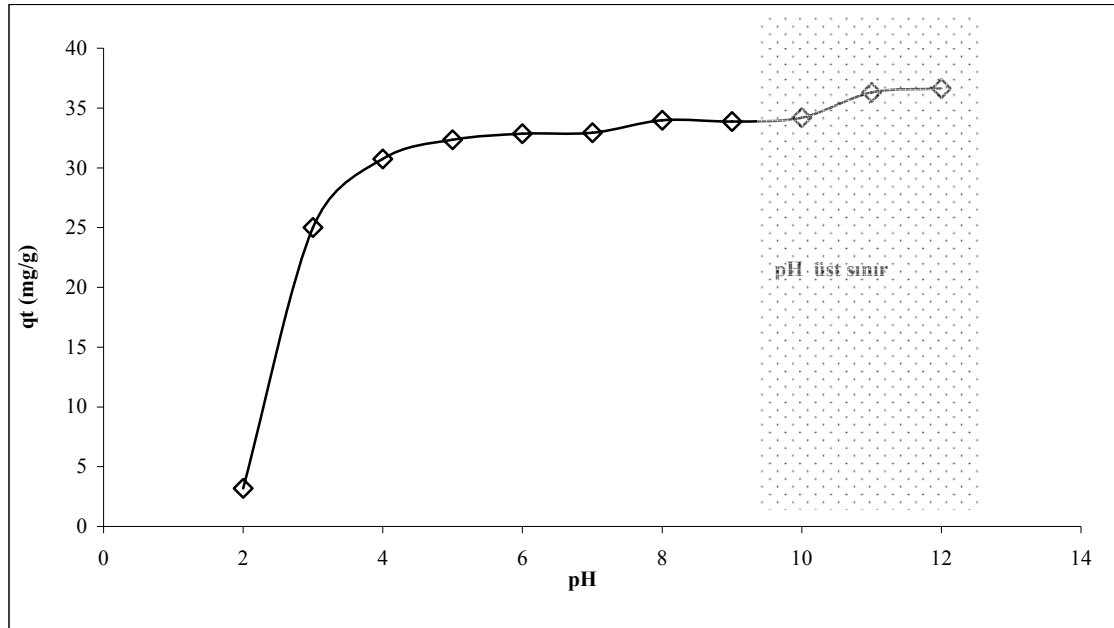
Denge izotermeleri ve kinetik çalışmalarda kullanılmak üzere işletme şartlarının optimizasyonu gerekmektedir. Bu nedenle pH, biyosorban miktarı ve karıştırma süresinin öncelikle belirlenmesi önem kazanmaktadır. Patates kabuğu 0,1 gram biyosorban olarak kullanıldığında metilen mavisi konsantrasyonu 38 mg/l ve temas süresi 60 dakika alınmıştır. pH 2-12 arasında yapılan adsorpsiyon Şekil 4.2'den görülebilir. Çalışma koşulları şu şekildedir;

Başlangıç konsantrasyonu : 38 mg/L

pH : 2-12

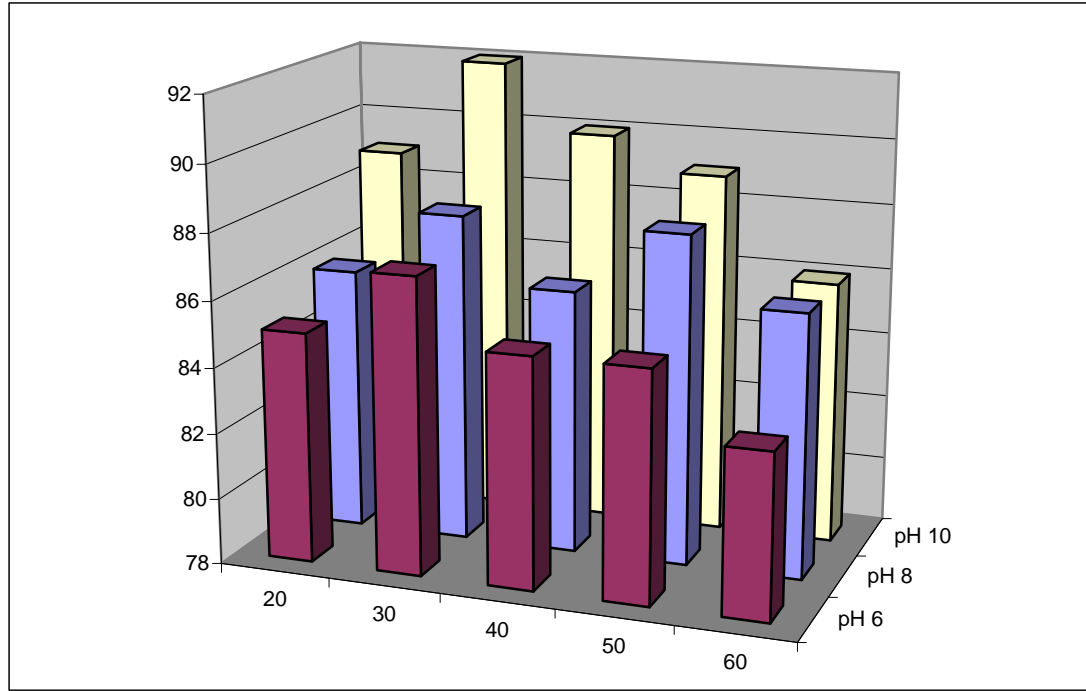
Süre : 60 dakika

Biyosorban miktarı : 0.1 gr.



Şekil 4.2: Adsorpsiyonda etkin pH'nın belirlenmesi

pH 2 ile 4 arasında adsorpsiyon önemli şekilde artarken pH 5-10 arasında hemen hemen değişmeden kalmaktadır. pH 10'dan sonra adsorpsiyon çok az miktarda artmıştır. Ancak çözelti içinde pH 11 ve 12'de biyosorbanın fonksiyonel gruplarının çözünerek yapılacak çalışmalarda hata getirebileceği düşüncesi ile pH üst sınırı 9 olarak alınmıştır. Biyosorban miktarının etkisini belirleyebilmek amacıyla yapılacak çalışmada, kullanılacak pH değeri daraltılmış bir pH aralığında aynı şartlarda aranmıştır (Şekil 4.3).



Şekil 4.3: Daraltılmış pH aralığının belirlenmesi

pH 8'de Şekil 4.3'den de görüleceği gibi adsorpsiyon pH 6'ya göre daha etkilidir. Metilen mavisi için kabaca konsantrasyon aralığı da 30-50 mg/l arasında görülmektedir. Bu aralıkta adsorpsiyon değerleri %1-2 arasında değişmektedir. pH 10'daki adsorpsiyon pH 8'den %3-4 oranında yüksektir. Ancak daha önce belirtildiği gibi pH 8'in üzerinde biyosorban yüzeyindeki fonksiyonel grupların bozulacağı kuşkusuz üst pH sınırının kesin olarak 8 alınacağını göstermektedir. Pavan (2007) yaptığı çalışmada aynı nedenlerden ötürü pH sınırını 8 olarak almıştır.

#### 4.1.3. Biyosorban Miktarının Adsorpsiyona Etkisi

Kullanılacak biyosorbanın dozajı, sadece etkin sorpsiyona değil ekonomik yönden kullanılacak miktarın belirlenmesine de yardımcı olacaktır. Bu amaçla pH 8'de, 60 dk

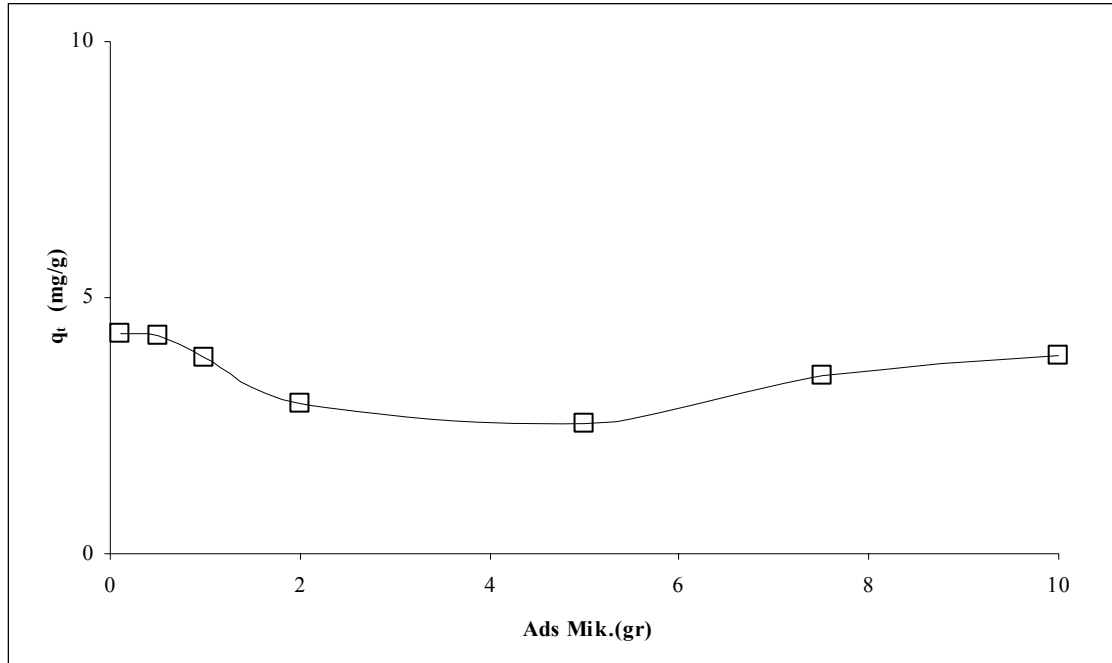
süreyle, 38 mg/l'de farklı adsorpsiyon miktarları denenerek en uygun değer bulunmuştur (Şekil 4.4). Çalışma koşulları şu şekildedir;

Başlangıç konsantasyonu : 38 mg/L

pH : 8

Süre : 60 dakika

Biyosorban miktarı : 0.1-10 gr.



Şekil 4.4: Etkili biyosorban miktarının belirlenmesi

Biyosorban 0.1, 0.5, 1, 2, 5, 7.5, 10 gr olarak çözeltilere eklenmiş ve gerekli süre boyunca 60 rpm'de karıştırılarak deney sonuçlandırılmıştır. Şekil 4.4'den de görüleceği gibi 1 gr'dan itibaren adsorpsiyonda bir miktar düşme görülmüştür ve yüksek miktarlarda ise başlangıçta elde edilen değerler bulunmuştur. Çalışmanın geri kalanında kullanılacak biyosorban miktarı ise 0,1 gr olarak belirlenmiştir. Kullanılacak biyosorban miktarı belirlenirken en düşük miktarda en yüksek adsorpsiyonun gerçekleştiği değer alınmıştır.

#### 4.1.4. Karıştırma Süresinin Adsorpsiyona Etkisi

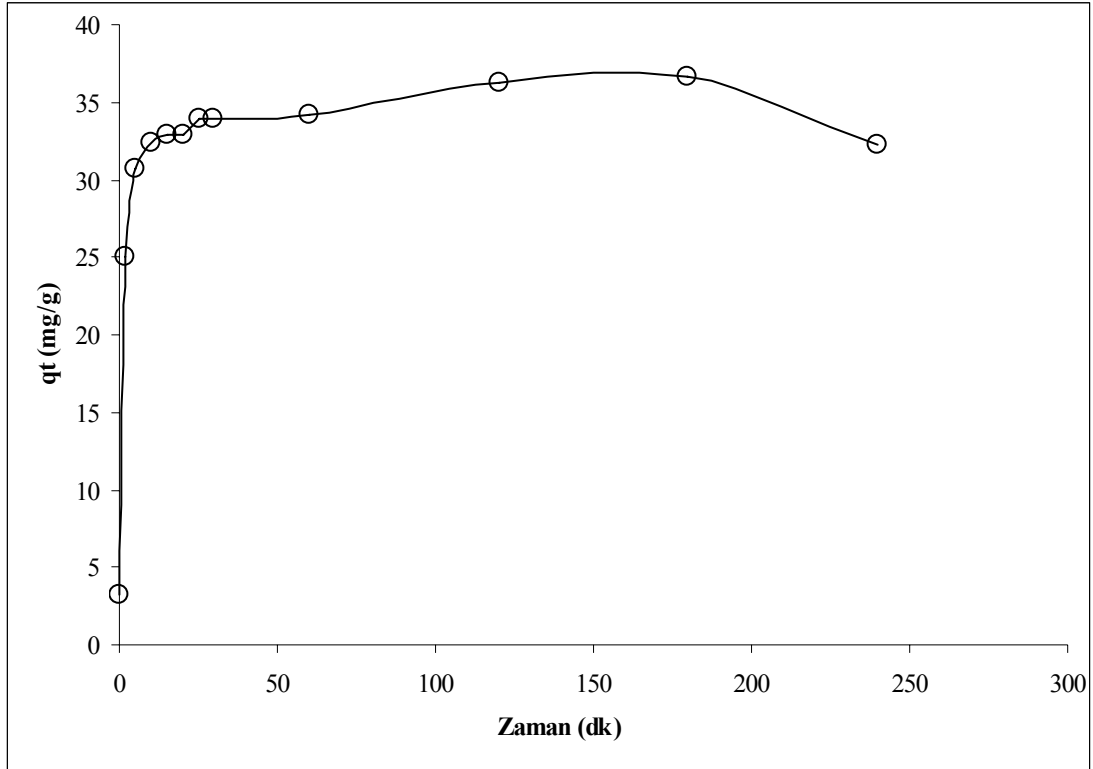
Karıştırma (temas) süresi adsorpsiyon çalışmalarında bir diğer önemli değişkendir ve belirlenmesi denge izotermi-kinetik çalışmalarda kullanılacaktır. pH, biyosorban miktarı, başlangıç konsantrasyonları yapılan ön çalışmalarla belirlenerek son aşamada temas süresi bulunmuştur (Şekil 4.5). Çalışma koşulları şu şekildedir;

Başlangıç konsantrasyonu : 38 mg/L

pH : 8

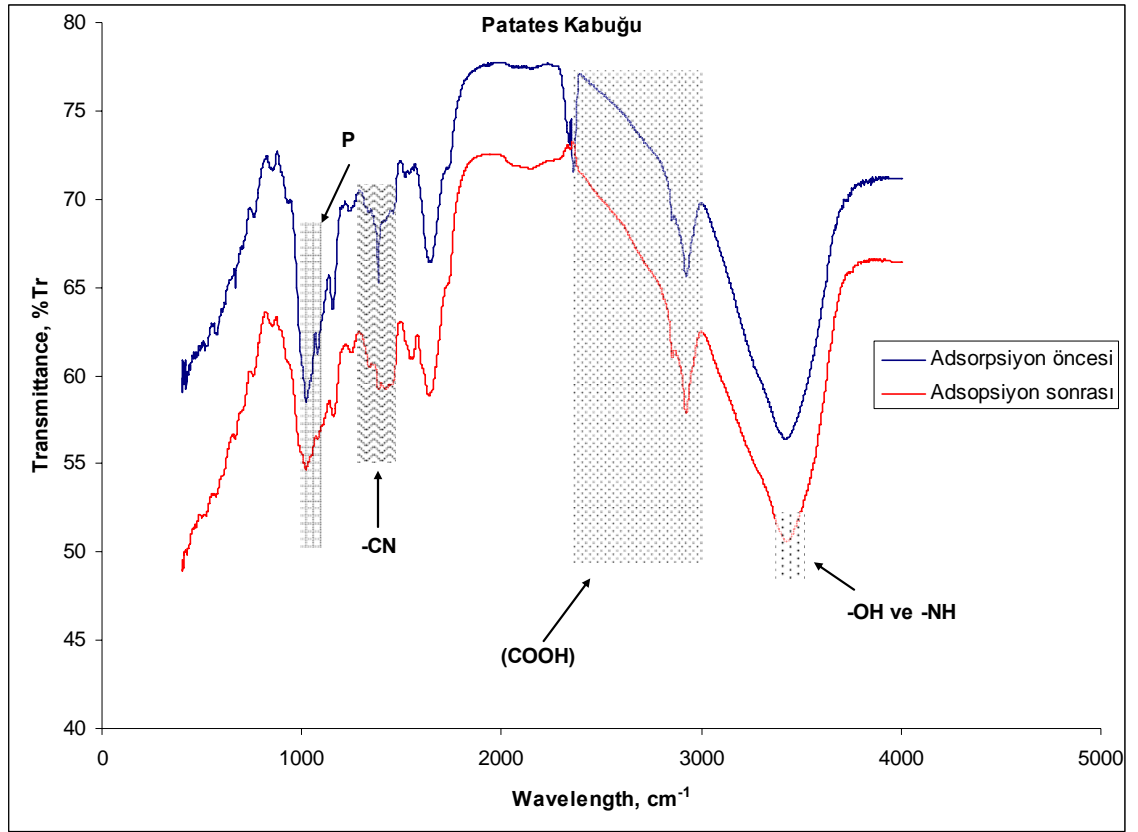
Süre : 0-250 dakika

Biyosorban miktarı : 0.1 gr.



Şekil 4.5: Etkin karıştırma süresinin belirlenmesi

Adsorpsiyonun büyük bölümü ilk bir saat içerisinde tamamlanmış geri kalan sürede adsorpsiyonda büyük bir gelişme olmamıştır.

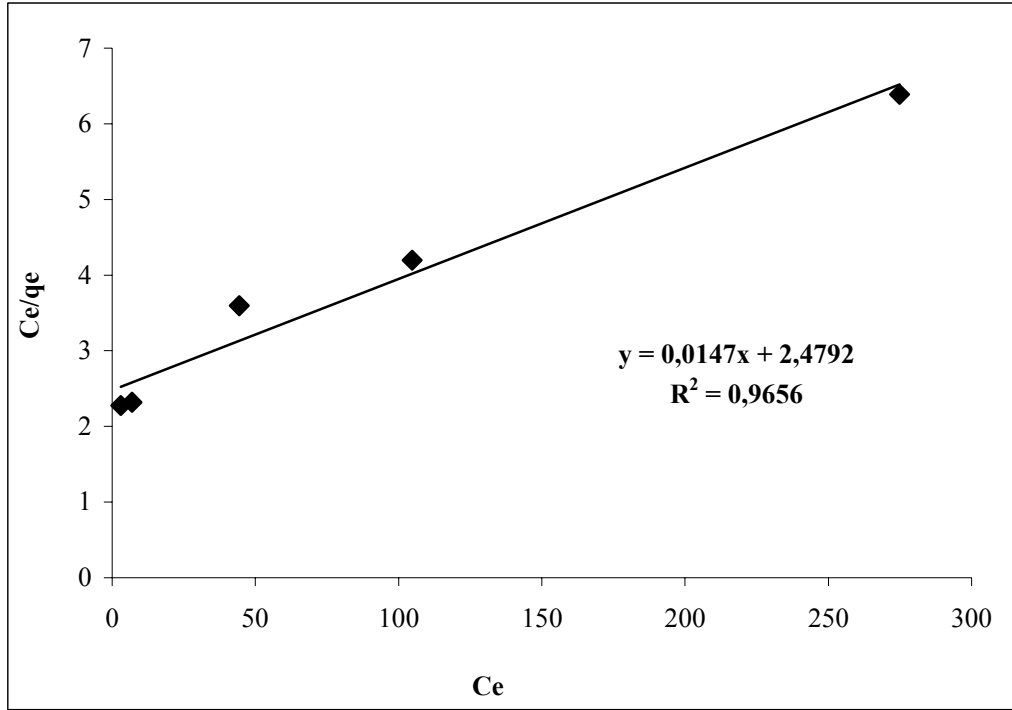


Şekil 4.6: Adsorpsiyon öncesi ve sonrası patatesteki fonksiyonel grupların değişimi (FTIR)

#### 4.1.5 Metilen Mavisi Adsorpsiyonunda İzoterm Modelleri (İki parametrelili modeller)

Beş farklı metilen mavisi konsantrasyonu için (25, 50, 100, 200, 400 mg/l) toplam 160 dakika karıştırma süresi sonunda elde edilen verilerin düzenlenmesiyle Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich izoterm modellerinin uyumluluğu incelenmiştir. Kullanılan bütün izotermelerde modelin adsorpsiyonu temsil edici olup olmadığı lineerize edilmiş denklemlerin veri kümelerine uygulanması ile bulunmuştur. En küçük kareler metodu ile veri noktalarında geçirilen doğru denkleminin korelasyon katsayısının bire (1) en yakın olduğu değerler aranmıştır.

### Langmuir İzotermi



Şekil 4.7: Metilen mavisi için Langmuir izotermi

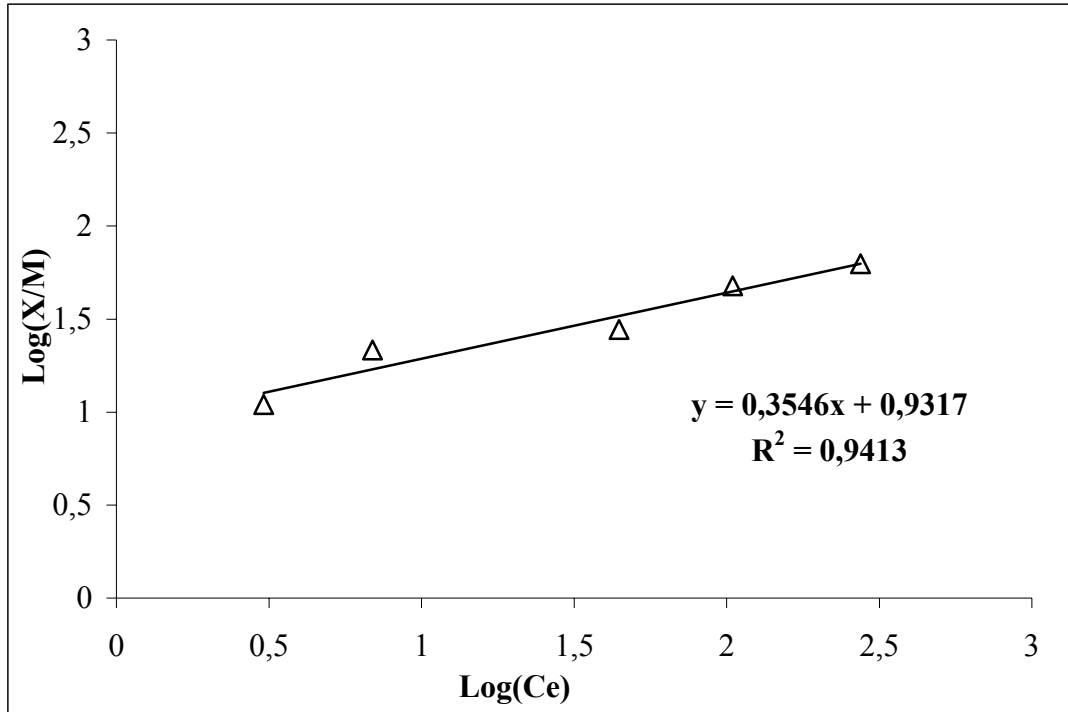
Metilen mavisi çözeltisinin patates kabuğu ile adsorpsiyonu sonunda Şekil 4.7'deki grafikte görüleceği Langmuir izotermi yüksek bir korelasyona ( $R^2=0,96$ ) sahiptir. Bu korelasyon patates kabuğunun tek tabakalı ve homojen bir adsorpsiyon modelini önemli ölçüde desteklediğini göstermektedir. Langmuir izotermi ile metilen mavisinin maksimum adsorplama kapasitesi ( $Q_{max}$ ) = 68,07 mg/g olarak belirlenmiştir.

Literatürde yapılmış çalışmalarda maksimum adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili geniş bir aralık yer almaktadır. Bir diğer önemli sonuçta patates kabuğunun metilen mavisinin adsorpsiyonunda kullanımının uygun olup olmayacağını gösteren boyutsuz  $R_L$  katsayısının 0,81 olarak bulunmasıdır. Lagmuir İzotermi anlatılırken bahsedilen bu katsayı 0 ile 1 arasında yer alıyorsa kullanılan biyosorbantın uygun olduğu kabul edilmektedir. Tablo 4.1'de Langmuir İzotermi'nden elde edilen katsayılar ve literatür değerlendirmesi görülebilir.

Tablo 4.1 : Langmuir izotermine ait katsayılar ve metilen mavisi ile ilgili çalışmalar (Pavan vd., 2007)

Adsorban cinsi	İzoterm katsayıları			
	$Q_{max}$ (mg/g)	$k_L$ (1/g)	$a_L$ (1/mg)	$R^2$
Çam meyvası kabuğu	185	0,0873	-	0,95
Tutku meyvası atığı	44,70	0,0024	-	0,99
Patates kabuğu	68,07	0,403	$5,92 \cdot 10^{-3}$	0,96

### Freundlich İzotermi

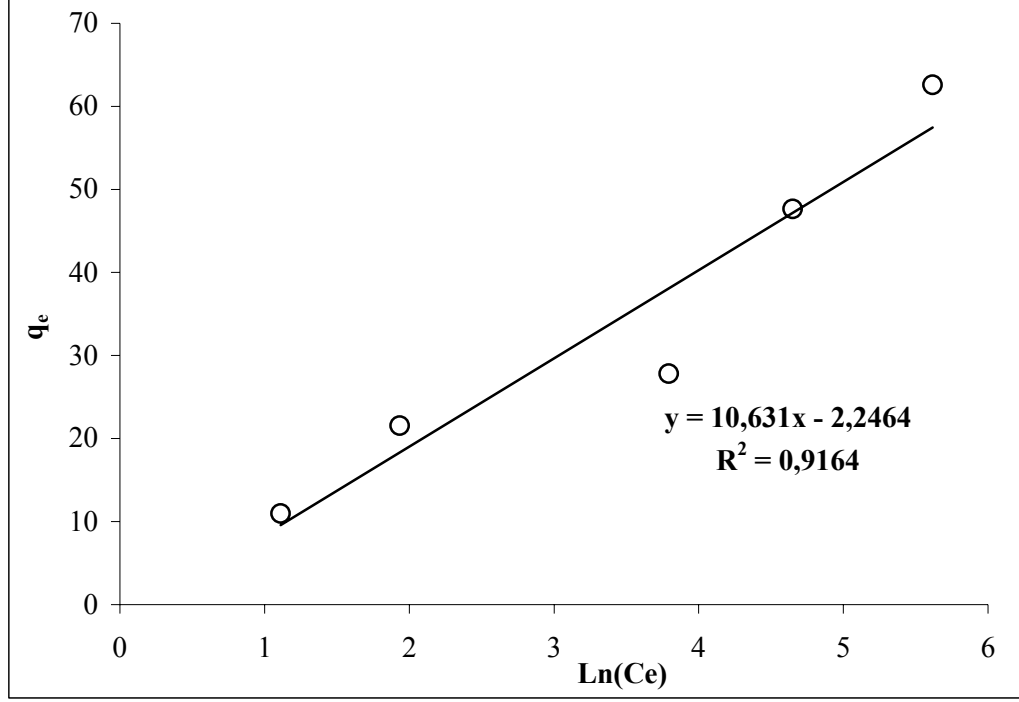


Şekil 4.8: Metilen mavisi için Freundlich İzotermi

Şekil 4.8'den de görüleceği üzere metilen mavisi için patates kabuğu ile yapılan çalışmada Freundlich İzotermi yüksek bir korelasyonla  $R^2=0,94$  mekanizmayı ifade edebilmektedir. Oldukça uygun gözükten bu lineerizasyona bağlı olarak yapılan elde edilen katsayılar; adsorpsiyon kapasitesi  $K_F=8,54$  ( $\text{mg g}^{-1}(\text{mg l}^{-1})^{1/n}$ ) ve izoterm uygunluğunu gösteren katsayı  $n=2,82$  olarak hesaplanmıştır. Bu değerle ilgili olarak literatürde,  $n>1$ 'den olduğunda adsorpsiyon işleminin elverişli olduğunu kabul edilmektedir (Chiou ve Li, 2002). Tutku meyvası atıkları kullanılarak yapılan bir

çalışmada metilen mavisi için Freundlich katsayıları,  $K_F=0,40$  ( $\text{mg g}^{-1}(\text{mg l}^{-1})^{1/n}$ ) ve  $n=1,49$  olarak belirlenmiştir (Pavan vd., 2007).

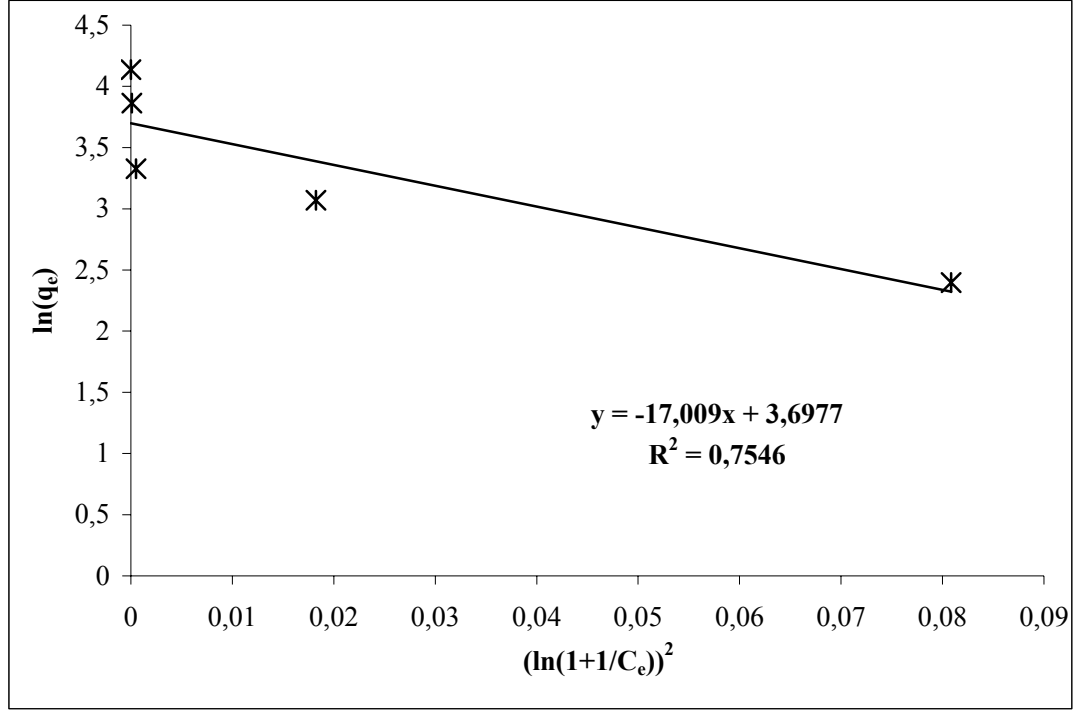
### Temkin İzotermi



Şekil 4.9: Metilen mavisi için Temkin İzotermi

Temkin İzotermi diğer izotermlere göre daha düşük bir korelasyona sahiptir. Bununla birlikte korelasyon katsayısının 0,90'nın üzerinde olması bu izotermin değerlendirilmesi gerektiğini işaret etmektedir. Ancak yapılan hesaplarda  $A_T$ 'nin negatif bir değer alması, diğer bir parametre olan  $RT/b_T$  katsayısının da negatif değer almasına neden olmaktadır. Bu yüzden Temkin izotermi katsayıları herhangi bir fiziksel durum ifade etmemektedir.

### *Dubin-Radushkevich İzotermi*



Şekil 4.10: Metilen mavisi için Dubinin-Radushkevich İzotermi

İki parametrelili izotermilerden son olarak uygulanan izotermidir. Ancak hem korelasyon katsayısının düşüklüğü hem de eğimin negatif değer alması nedeniyle metilen mavisinin adsorpsiyonunun açıklanmasında yetersiz kalmaktadır.

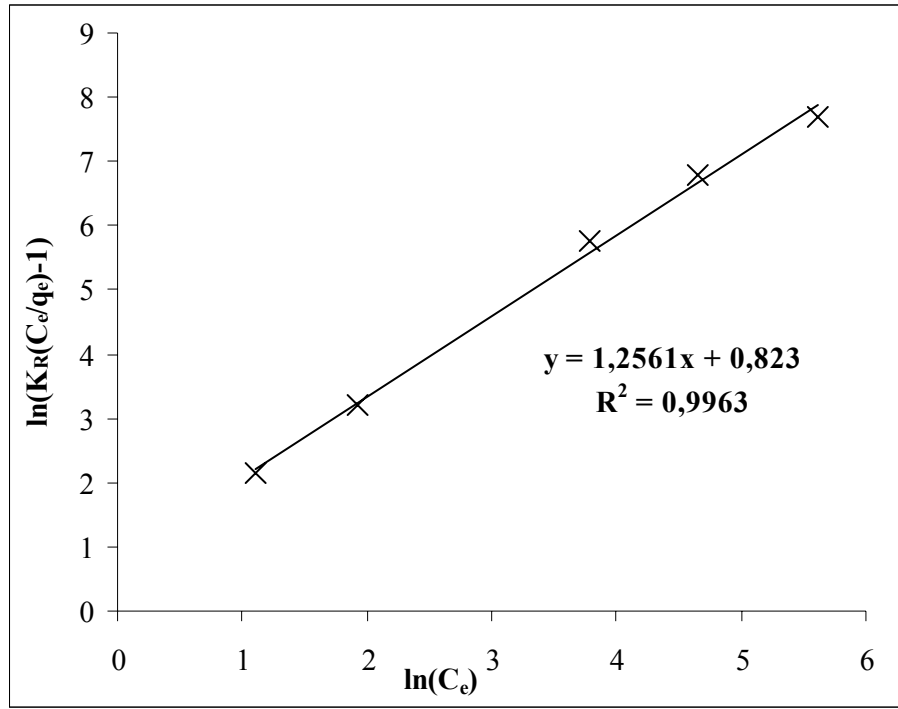
### *Üç parametrelili modeller*

*Redlich-Peterson, Khan, Sips, Toth* gibi izoterm modelleri üç bilinmeyenli denklem yapıları nedeniyle lineerize edilerek ilgili katsayıların bulunması oldukça zordur. Bu nedenle izoterm modelleri ancak non-lineer (doğrusal olmayan) yöntemlerle örneğin; deneme-yanılma metodu ile belirlenebilir (Ho vd., 2002). İzoterm modelleri arasında en çok uygulanan modellerden biri olan Redlich-peterson metilen mavisi adsorpsiyonunun açıklanmasında kullanılmıştır. Deneme-yanılma yöntemiyle verilen  $K_R$  katsayısına bağlı olarak  $a_R$  ve  $b_R$  katsayıları bulunmuştur.

Tablo 4.2: Deneme-yanılma metodu ile Redlich –Peterson İzotermi'nin çözümü

$C_0$	$C_e$	$x$	$m$	$x/m$	$C_0/(X/M)$	$K_R$	$\ln(C_e)$	$\ln(K_R*(C_e/q_e)-1)$
25	3,04	1,098	0,1	10,98	2,276867	35	1,111857515	2,162212764
50	6,91	2,1545	0,1	21,545	2,320724	80	1,932969638	3,205098361
100	44,37	2,7815	0,1	27,815	3,595182	200	3,792563565	5,762166128
200	104,68	4,766	0,1	47,66	4,196391	400	4,650908078	6,777141274
400	274,79	6,2605	0,1	62,605	6,389266	500	5,61600717	7,69331436

### Redlich-Peterson İzotermi



Şekil 4.11: Metilen mavisi için Redlich-Peterson İzotermi

Diğer izotermelerden farklı olarak oldukça yüksek bir korelasyona sahip olan bu izoterm ( $R=0,99$ ) elde edilen katsayılarla da oldukça ilginçtir. Redlich-Peterson izoterminden elde edilen önemli bir katsayı  $K_R$ 'dir ve deneme-yanılma metodu ile verilen değerlere bağlı olarak ortalaması alınmıştır ki, bu değerde ( $K_R=219$ )'dir. Buradan hareketle lineerize edilen doğru denklemi üzerinden eğimden  $b_R=1,24$  kesim noktasından da

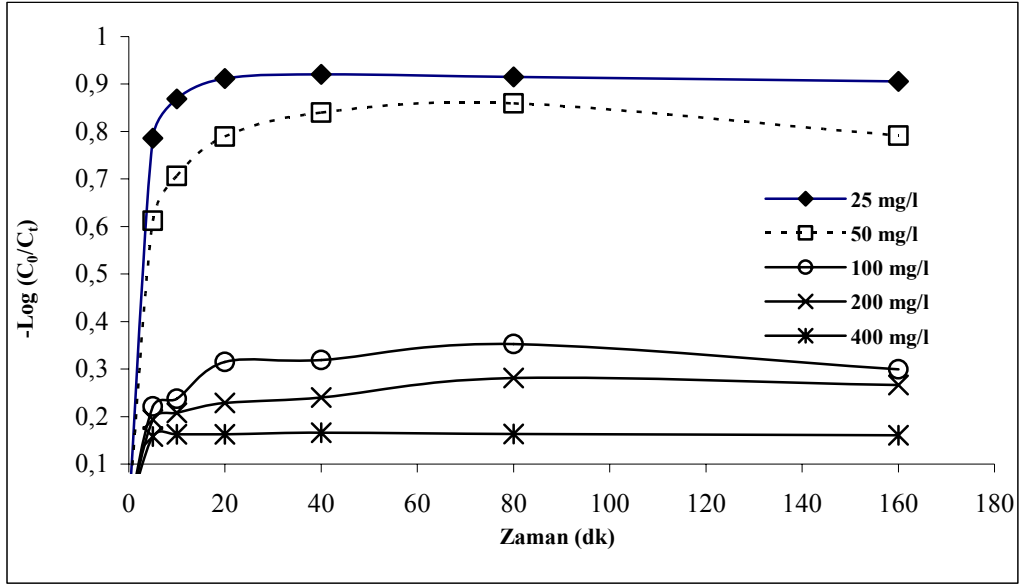
$a_R=2,45$  olarak hesaplanmıştır. Literatürde  $b_R$  ile ilgili verilen bilgilerde  $b_R$ 'nin iki davranış sınırı olduğu, bunların  $b_R=1$  olduğunda adsorpsiyon Langmuir formuna,  $b_R=0$  olduğunda ise Henry kanunu formuna yaklaşmasıdır.

Redlich-Peterson izotermelerinde  $K_R$  parametresinin  $a_R$ 'ye bölünmesiyle, absorbanın gramı başına absorbatın kapladığı maksimum alan bulunur ki, bu değer de 89,38 mg/g'dır. Bu değer Langmuir izoterminin maksimum adsorplama kapasitesi olan ( $Q_{max}$ ): 68,07 mg/g değerine oldukça yakındır. Ayrıca yapılan hesaplarda  $b_R$  katsayısı da 1,24 çıkmıştır. Diğer çalışmalarda (*Pavan vd., 2007*) bu değer 1 ve 0 arasında yer alırken, yaptığımız çalışmada bu sayı sınırlar dışında belirlenmiştir. Bu yüzden Korelasyon katsayısı ne kadar yüksek olursa olsun Redlich-Peterson izoterminin metilen mavisi adsorpsiyonunun açıklanmasında yeterli olmadığı sonucu çıkmaktadır.

#### **4.1.6. Metilen Mavisi Adsorpsiyonunda Adsorpsiyon Kinetiği**

##### ***Adsorpsiyon Hızlarının Belirlenmesi***

Adsorpsiyon hızını sınırlayan basamaklar iyi karışımli sistemlerde film difüzyonu ve parçacık içi difüzyonudur. İyi karışımli sistemlerde biyofilm yüzeyine kadar maddenin hareketini sınırlayacak herhangi bir katman oluşmayacağı için bu adım ve maddenin biyosorbanın yüzeyine tutunması çok kısa zamanlarda gerçekleşecektir. Film difüzyonu ve parçacık içi difüzyonu 25, 50, 100, 200, 400 mg/l konsantrasyonlar, pH:8'de, 0,1 gr biyosorban kullanılarak, 5, 10, 20, 40, 80, 160 dakika karıştırma sürelerinde deneyler gerçekleştirilmiştir. Film difüzyonunun etkisini belirlemek amacıyla deneyin 5-20 dakikalık kısmının doğrusallığına bakılmalıdır. Şekil 4.12 ve Şekil 4.13'de film difüzyon etkisi görülebilir.



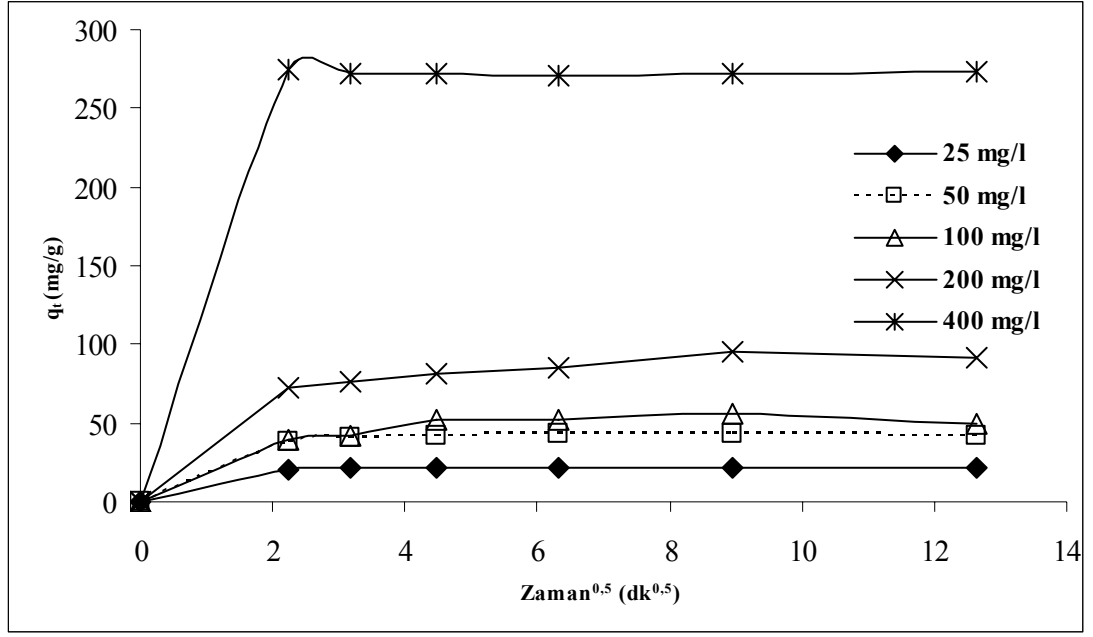
Şekil 4.12: Metilen mavisi için film difüzyon eğrileri

Şekil 4.12'den görüleceği gibi konsantrasyon arttıkça doğrusallık artmaktadır. Grafiklerden yararlanılarak yapılan regresyon sonucu film difüzyon katsayıları hesaplanmıştır (Tablo 4.3).

Tablo 4.3: Film difüzyon hız katsayıları ( $k_1$  dk<sup>-1</sup>)

	Metilen mavisi konsantrasyonları (mg/l)				
	25	50	100	200	400
Hız katsayıları ( $k_1$ dk <sup>-1</sup> )	0,0055	0,0055	0,0023	0,0020	0,00092

Tablo 5.3'den de görüleceği gibi metilen mavisi konsantrasyonu arttıkça film difüzyon hız katsayısı azalmaktadır. Yüksek konsantrasyonlarda biyosorbanın dış yüzeyinde bulunan film tabakasında difüzyon hızının adsorbe edilen maddenin konsantrasyonunun bir fonksiyonu olduğu ortaya çıkmaktadır. İkinci önemli adsorpsiyon sınırlayıcı adımda **parçacık içi difüzyon** hızıdır. Biyosorbanın dış yüzeyinde oluşan film tabakasında difüze olan madde yüzeyi üzerinde bulunan gözeneklerde hareket ederek bağlanacağı noktaya ilerleyecektir. Bu noktada oluşan hızda adsorpsiyon hızını sınırlayan ikinci bir etkidir. Şekil 4.13'de **parçacık içi difüzyon** hız katsayısı lineer regresyon yardımıyla belirlenmiş ve Tablo 4.4'de gösterilmiştir.

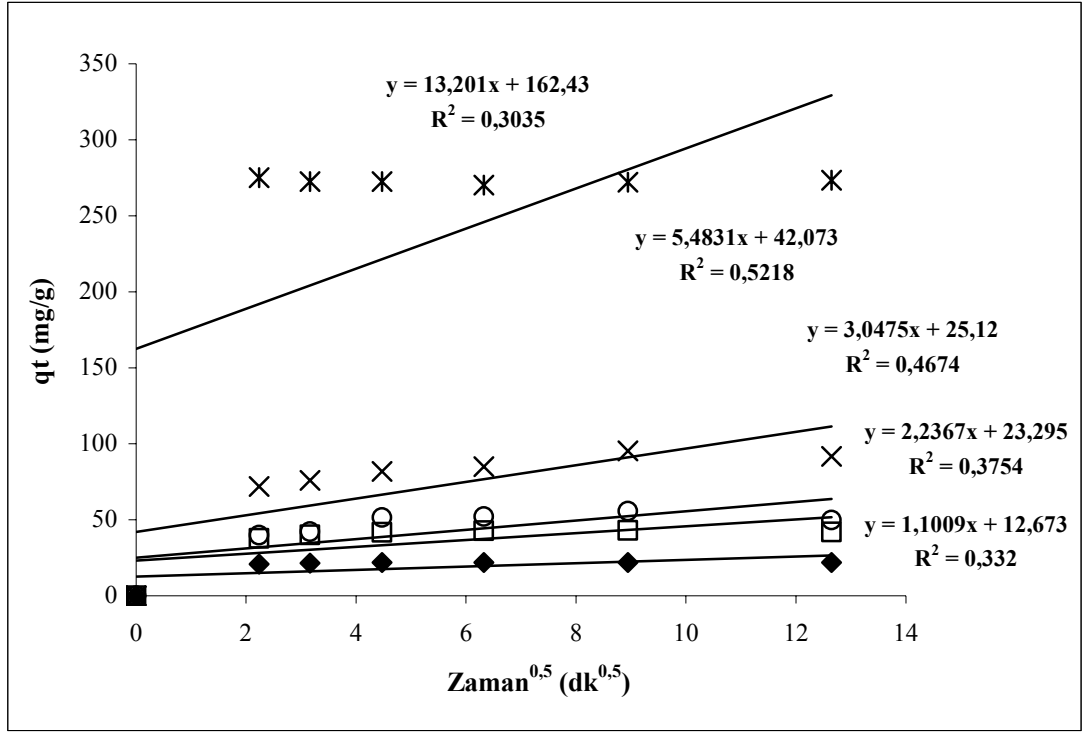


Şekil 4.13: Metilen mavisi için parçacık içi difüzyon eğrileri

Tablo 4.4: Parçacık içi difüzyon hız katsayıları ( $k_2$  mg/g-dk<sup>0.5</sup>)

	Metilen mavisi konsantrasyonları (mg/l)				
	25	50	100	200	400
Hız katsayıları ( $k_2$ mg/g-dk <sup>0.5</sup> )	1,10	2,23	3,04	5,48	13,20

Tablo 4.4'den de görüleceği üzere konsantrasyonun artışına paralel olarak parçacık içi difüzyon hızı katsayıları artış göstermektedir. Ancak 200 mg/l üzerinde korelasyon katsayısı bir önceki değere göre daha azdır. Bununla birlikte konsantrasyon arttıkça korelasyon katsayısının düşmesi bu hız katsayılarını güvenilirliğini azaltmaktadır (Şekil 4.14).

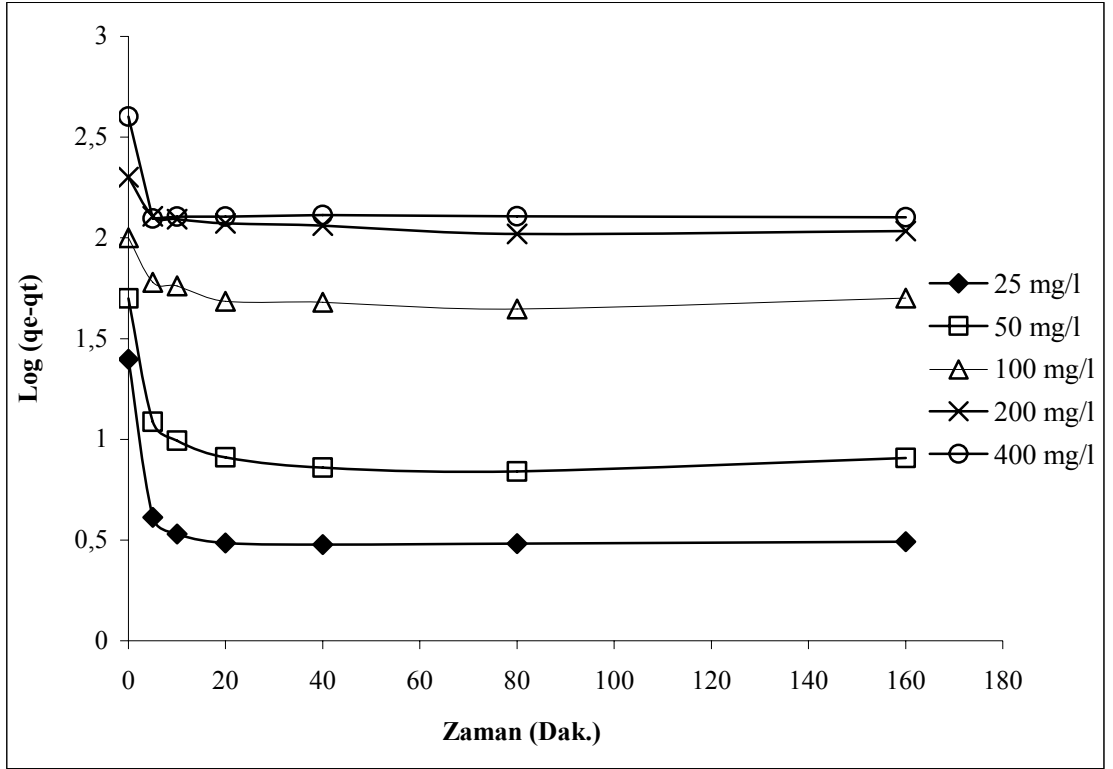


Şekil 4.14: Metilen mavisi için parçacık içi difüzyon eğrileri ve korelasyon

Boyer ve Ark. 2009, yılında yaptıkları bir çalışmada Brezilya çam meyvası dış kabuğunu herhangi bir işleme tabii tutmadan metilen mavisini adsorplamışlar ve parçacık içi difüzyon (intra-particle diffusion) katsayısını 300 ve 500 mg/l için sırasıyla 27,7 ve 28,6 mg/g.h<sup>0,5</sup> bulmuşlardır. Meyva kabuğunu adsorpsiyona hazırlamak için çeşitli ısıl ön işlemler geçirdikten sonra <250 µm boyutunun altına indirmişlerdir. Patates kabuğu ile yaptığımız çalışmada 400 mg/l metilen mavisi konsantrasyonunda parçacık içi difüzyon katsayısı 13,2 mg/g.h<sup>0,5</sup> olarak bulunmuştur.

### ***Kinetik Çalışmalar***

Adsorpsiyon kinetiği; denge şartlarında içsel kontrol edilen tekil sorpsiyon hızını tanımlar (Dundar vd., 2007) Adsorpsiyon çalışmalarında kinetik katsayıların bulunması amacıyla yalancı birinci derece hız Lagergren modeli, yalancı ikinci derece hız kinetik modeli ve ikinci derece hız kinetik modelleri kullanılmıştır. Metilen mavisi için log(qe-qt) değerleri zamana karşı grafikleri çizilmiştir (Şekil 4.15) ve hesaplanan hız katsayıları Tablo 4.5’de verilmiştir. Çalışma 25 °C’de gerçekleştirilmiştir.

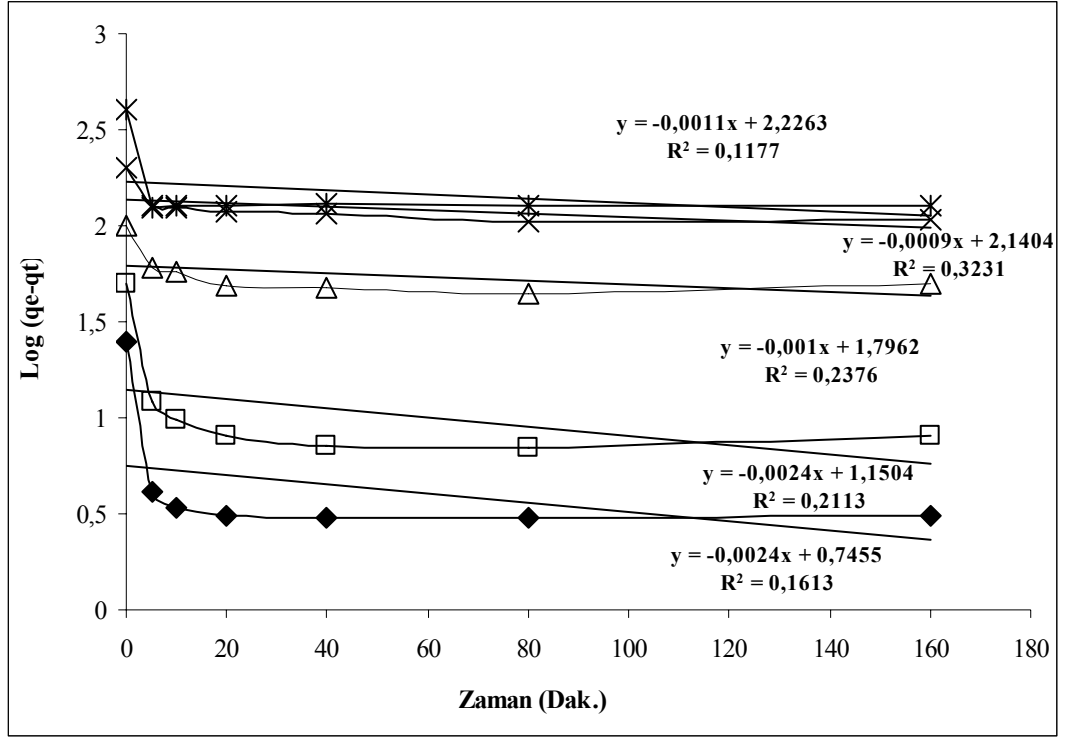


Şekil 4.15: Yalancı birinci derece hız (Lagergren) modeli

Yalancı birinci derece hız lagergren modeli yardımıyla elde edilen deneysel ve teorik hız katsayıları Tablo 4.5’de verilmiştir.

Tablo 4.5: Yalancı birinci derece hız lagergren modeli hız katsayıları ( $k_1$  dakika<sup>-1</sup>)

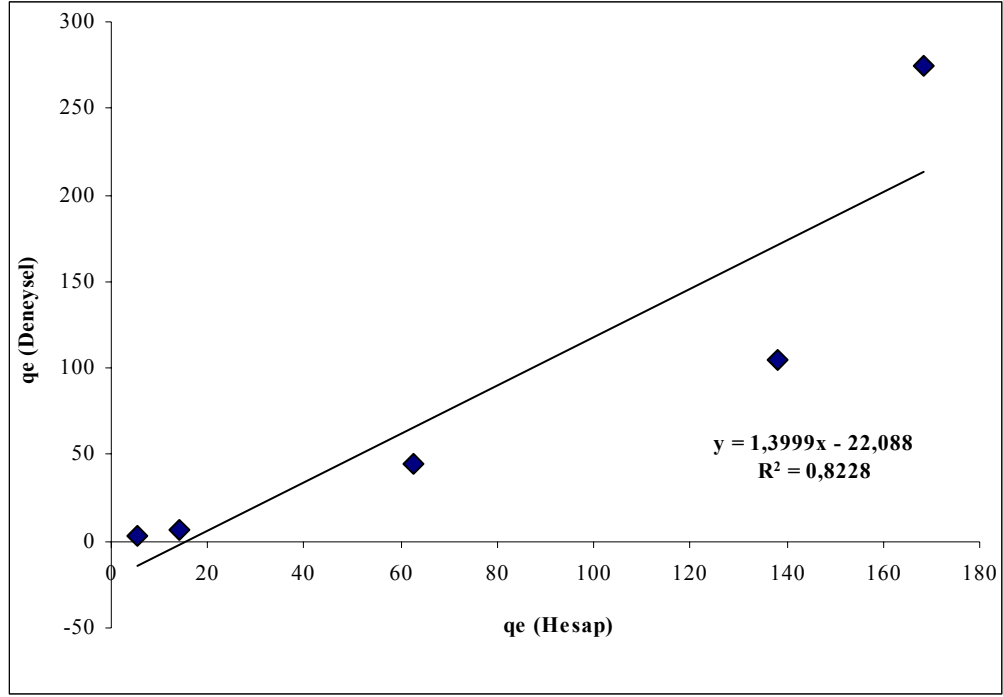
$C_0$	$q_e(\text{Hesap})$	$q_e(\text{Deneysel})$	$k_1$	$R^2$
25	5,56	3,04	0,0055	0,16
50	14,13	6,91	0,0055	0,21
100	62,54	44,37	0,0023	0,23
200	138,16	104,68	0,002	0,32
400	168,38	274,79	0,0025	0,11



Şekil 4.16: Yalancı birinci derece hız (Lagergren) modeli ve korelasyon katsayıları

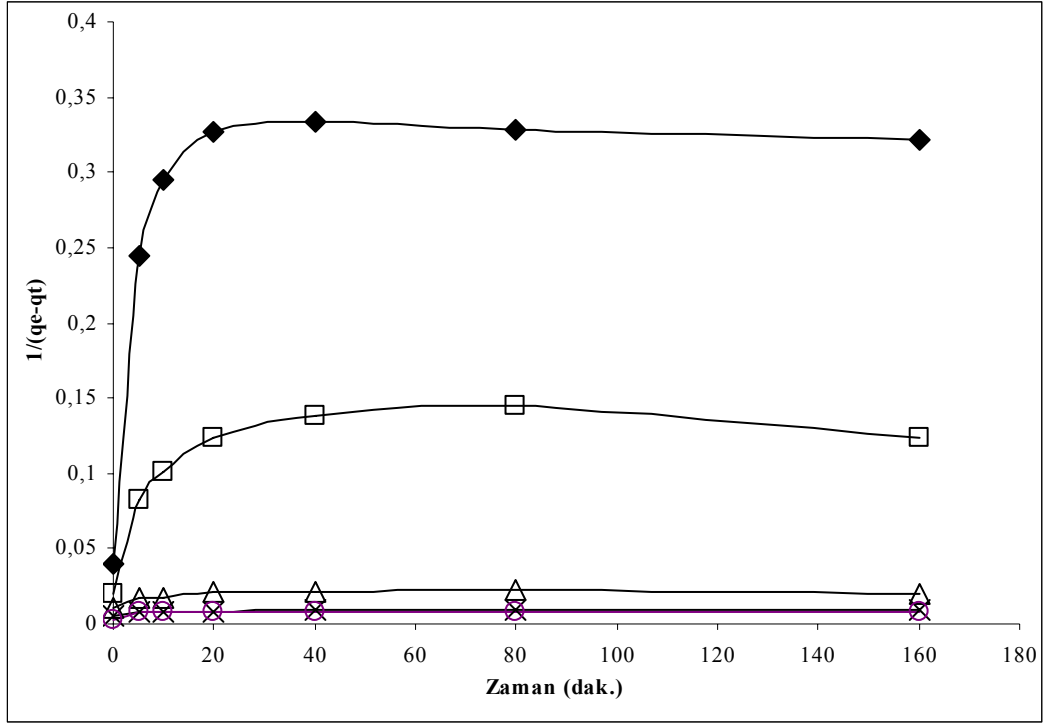
Tablo 4.5’de elde edilen hesaplanan ve deneysel olarak bulunan hız katsayılarının grafik olarak çizimi ile bu iki katsayısı arasında ilişki araştırılmıştır (Şekil 4.16 ).

Tablo 4.5’den de görüleceği üzere korelasyon katsayıları oldukça düşüktür. Bu nedenle yalancı birinci derece hız eşitliğinin adsorpsiyon hızını ifade etmekte yeterli olmadığı görülmektedir.



Şekil 4.17: Yalancı birinci derece hız katsayıları Lagergren modeli

Metilen mavisi için yapılan hız değerlendirmesinde yalancı birinci derece hız eşitliğinin adsorpsiyonun hızını ifade etmekte yeterli olduğu gözükmektedir. Metilen mavisi için  $1/(q_e - q_t)$  değerleri zaman karşı çizilerek ikinci derece hız eğrileri ve korelasyon katsayıları elde edilmiştir (Şekil 4.17). Elde edilen değerlere bağlı olarak teorik ve deneysel katsayıların uyumları irdelenmiştir. Bu amaçla **ikinci derece hız eğrileri** Şekil 4.18'de verilmiştir.

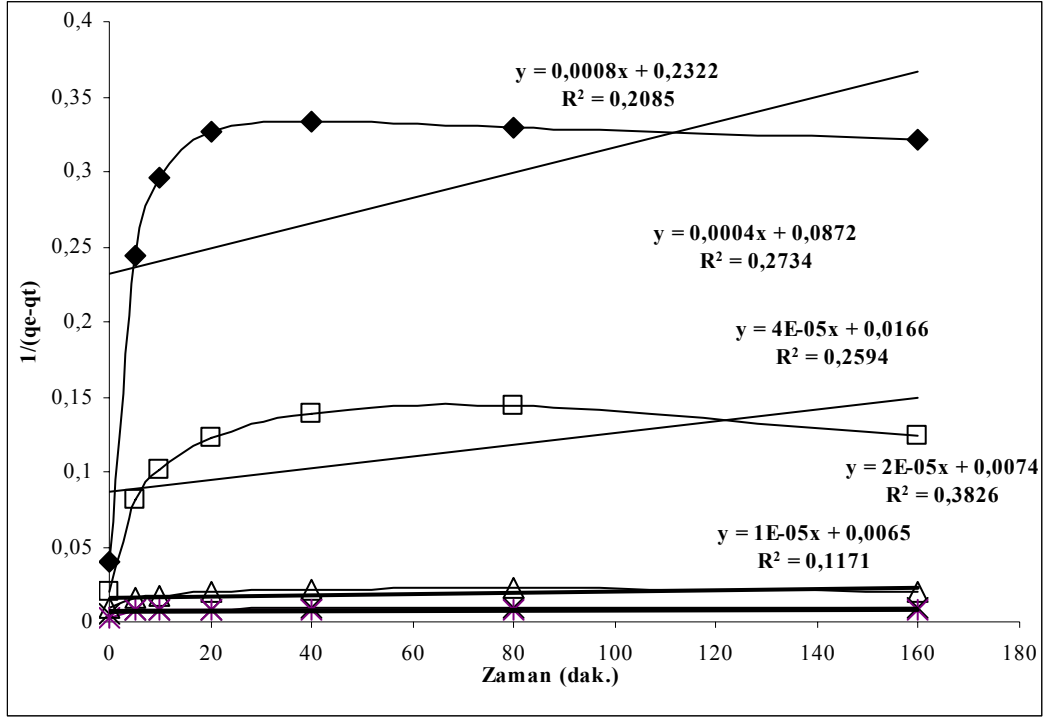


Şekil 4.18: İkinci derece hız modeli

Tablo 4.6: İkinci derece hız modeli yardımıyla elde edilen hız katsayıları

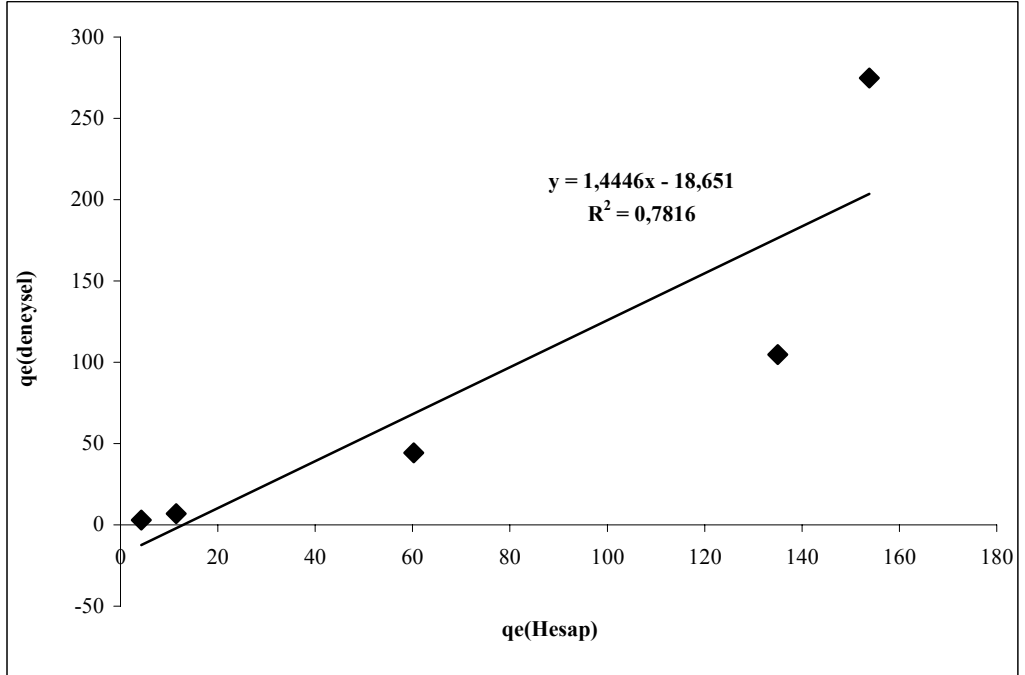
$C_0$	$q_e(\text{Hesap})$	$q_e(\text{DeneySEL})$	$k$	$R^2$
25	4,3	3,04	-0,0008	0,2
50	11,46	6,91	-0,0004	0,27
100	60,24	44,37	-0,00004	0,26
200	135	104,68	-0,00002	0,38
400	153,84	274,79	-0,00001	0,12

Şekil 4.19'dan da görüleceği üzere düşük korelasyon katsayısı karşımıza çıkmaktadır. Konsantrasyon değerinin 200 mg/l'nin üzerine çıktığı değerlerde hız denkleminin güvenilirliği düşmektedir.



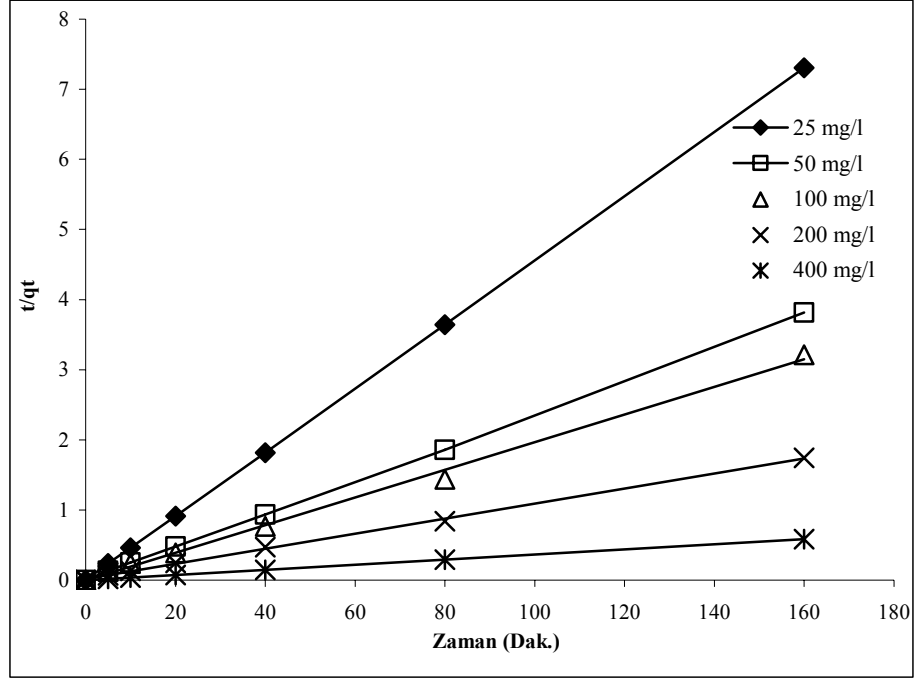
Şekil 4.19: İkinci derece hız modeli ve korelasyon katsayıları

Elde edilen deneysel ve teorik katsayılarla bağlı olarak çizilen Şekil 4.19'de hız katsayılarının ilişkileri görülebilir.

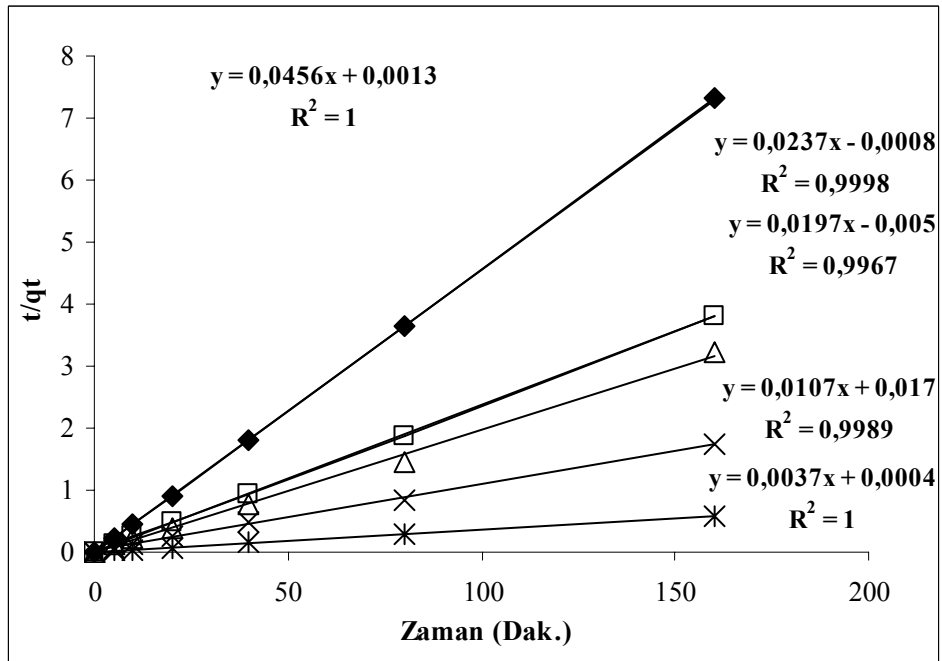


Şekil 4.20: İkinci derece hız katsayıları korelasyonu

Metilen mavisi eşitlik 3.9 kullanılarak  $t/q_t$  değerleri zamana karşı çizilerek (*Yalancı ikinci derece hız*) Şekil 4.21 ve Şekil 4.22'deki lineer eğriler ve korelasyon katsayıları hesaplanmıştır.

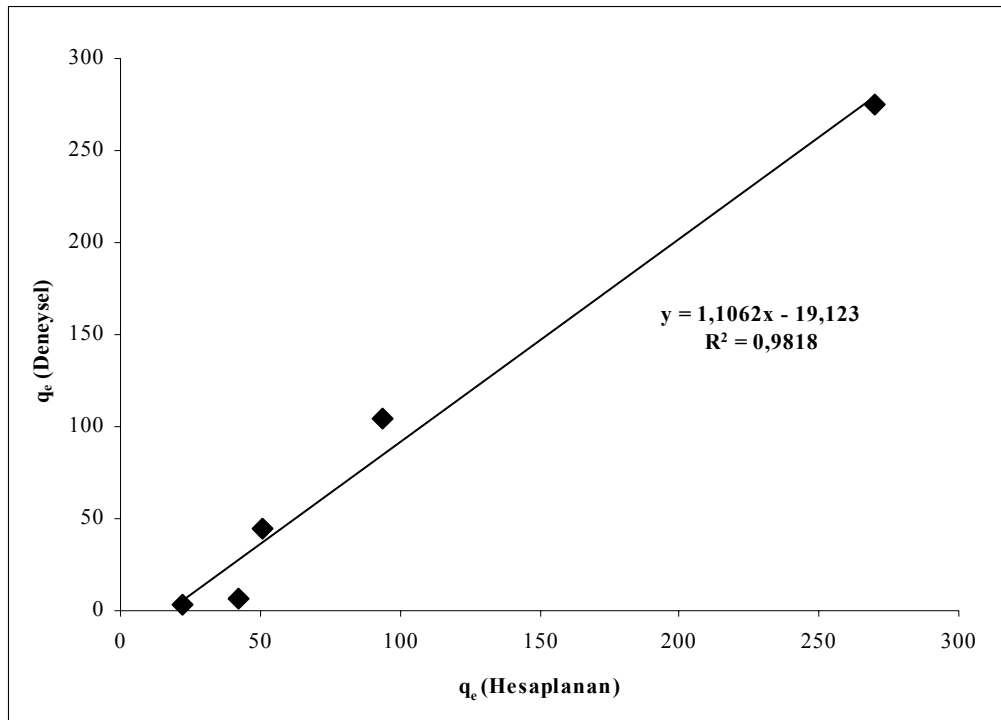


Şekil 4.21: Yalancı ikinci derece hız modeli



Şekil 4.22: Yalancı ikinci derece hız eğrileri ve korelasyon katsayıları

Şekil 4.21 ve Şekil 4.22'den de görüleceği *yalancı ikinci derece* hız eşitliği metilen mavisi adsorpsiyonunda oldukça başarılı olarak belirlenmiştir. Korelasyon katsayısı oldukça yüksek olan bu kinetik yaklaşımla diğer kinetik modeller karşılaştırıldığında en uygun modelin *yalancı ikinci dereceden hız modeli* olduğu görülmektedir. Bu sonuç korelasyon katsayılarına bakıldığında daha net anlaşılmaktadır. Tablo 5.7 metilen mavisi için ikinci dereceden hız katsayılarının deneysel ve teorik katsayıları gösterilmiştir. Bu grafiklerden de görüldüğü gibi  $q_e(\text{deneysel.})$  ve  $q_e(\text{hesap})$  değerleri birbirine çok yakındır.



Şekil 4.23: İkinci derece hız katsayıları korelasyonu

Tablo 4.7: Yalancı ikinci derece hız modeli yardımıyla elde edilen hız katsayıları

$C_0$	$q_e$ (Hesap)	$q_e$ (Deneysel)	$k_1$	$R_2$
25	21,92	3,04	1,6	1
50	42,19	6,91	-0,704	0,99
100	50,76	44,37	-0,077	0,99
200	93,45	104,68	0,0067	0,99
400	270,27	274,79	0,034	1

## 5. TARTIŞMA ve SONUÇLAR

Patates kabuğunun herhangi kimyasal bir işleme tabi tutulmadan sadece kurutulması ve öğütülmesi ile elde edilen biyosorban referans bir olarak kabul edilen metilen mavisinin gideriminde kullanılarak biyosorban özelliklerinin belirlenmesi için çalışmalar yapılmış ve aşağıdaki sonuçlara varılmıştır:

Metilen mavisi çözeltisinden pH 8’de yaklaşık 38 mg/l maksimum MB konsantrasyonu, 60 dakikada maksimum giderim verimi alınmıştır. Elde edilen en uygun şartlar altında iki ve üç parametrelili denge izotermi (Langmuir, Freundlich, Temkin, vd) uygulanmış özellikle Langmuir izotermi en yüksek korelasyona sahip izoterm olarak ortaya çıkmıştır. Langmuir izotermi ile metilen mavisinin maksimum adsorplama kapasitesi ( $Q_{max}$ ) = 68,07 mg/g olarak belirlenmiştir. Patates kabuğunun metilen mavisinin adsorpsiyonunda kullanımının uygun olup olmayacağını gösteren boyutsuz  $R_L$  katsayısının 0,81 olarak bulunmasıdır. Lagmuir izotermi anlatılırken bahsedilen bu katsayı 0 ile 1 arasında yer alıyorsa kullanılan biyosorbanın uygun olduğu kabul edilmektedir.

Metilen mavisi ile aynı şartlar altında elde edilen sonuçlara bağlı olarak yapılan kinetik değerlendirmede ise sınır tabakası difüzyonunun (film difüzyonu) ve parçacık içi difüzyon hızının adsorpsiyonda sınırlayıcı olmadığı sonucuna varılmıştır. İlerleyen aşamalarda yapılan kinetik değerlendirmelerde ise Yalancı İkinci Derece Hız eşitliğinin hız eğrilerinde yüksek korelasyonla temsil edildiği belirlenmiştir. Bu da adsorpsiyon esasında fiziksel-kimyasal olarak gelişmekten çok patatesi oluşturan çeşitli fonksiyonel grupların taşıdıkları elektrostatik yük dağılımına bağlı olarak geliştiğini göstermektedir. FTIR ve zeta potansiyeli analizlerinde de negatif yüklü grupların çokluğu göze çarpmaktadır. Katyonik (+ yüklü ) bir boya olan MB yüksek pH da çözelti içinde bulunan  $H^+$  gruplarının da azalması ile patatesteki bulunan  $COOH^-$ ,  $NH_2$ ,  $P$  ve  $OH$  grupları ile bağlar oluşturmuş ve adsorplanmıştır (Şekil 3.1).

## 5.1. ÖNERİLER

Bu çalışma sonunda elde edilen deneyimler sonunda aşağıdaki önerilerin denenmesi bu biyosorpsiyon prosesinin geliştirilmesine yardımcı olacaktır.

Literatürde yapılan çalışmalarda genellikle oda sıcaklığı tercih edilmekte ve reaktörler alttan ya da çevresel olarak ısıtılmaktadır. Bu nedenle reaktör hacmi içinde sıcaklık tabakalaşmasının gerçekleşmesinden dolayı reaktör içi sıcaklık gradyanının değişiminin adsorpsiyon süreci üzerine etkisi,

Adsorbantın fonksiyonel gruplarının farklı elektrostatik yüklü kirleticilerle yapacağı bağlar,

Biyosorbantın poroz yapısının detaylandırılarak mikro ve makro porların adsorpsiyon üzerindeki etkisi,

Genelde biyosorbanda oluşan etkin elektrostatik yük dengesi için yapılan çalışmalar literatürde yoğun bir şekilde görülmektedir. Ancak bu dengelerin haricinde biyosorbantın üzerindeki poroz yapının adsorpsiyona genel etkisi bilinmediğinden, poroz içi difüzyon hızlarını ölçebilecek deneysel metodolojinin geliştirilmesi,

yapılacak biyosorpsiyon çalışmalarında daha detaylı bilgilerin oluşturulmasını sağlayacaktır.

## KAYNAKLAR

AHARONI, C. and SPARKS, D.L., 1991, Kinetics of soil chemical reactions-A theoretical treatment, in SPARKS, D.L and SUAREZ, D.L(eds) Rates of Soil Chemical Process. *Soil Science Society of America, Madison, WI*, pp.1-18

AHARONI, C. and UNGARISH M., 1977, Kinetics of activated chemisorption.Part 2. Theoretical models. *J Chem.Soc.Far.Trans.* Vol. 73, 456-464

AHLUWALIA S.S., GOYAL D., 2007, Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater. *Bioresource Technology.* Vol. 98, 2243-2257

AKAR T., TUNALI S., KIRAN İ., 2005. *Botrytis cinerea* as a new fungal biosorbent for removal of Pb(II) from aqueous solutions. *Biochemical Engineering Journal.* Vol.25, 227-235

AROGUZ A.Z., GULAN J., EVERS R.H., 2008, Adsorption of methylen blue from aqueous solution on pyrolyzed petrified sediment. *Bioresource Tecnology.* Vol. 99, 1503-1508

ROYER B., CARDOSO N.F., LIMA E.C., VAGHETTI J.C.P., SIMON N.M., CALVETE T., VESES R.C., 2009, Application of Brazilian pine-fruit shell in natural and corbonized form as adsorbents to removal of methylene blue from aqueous solutions-Kinetic and equilibrium study. *J. Hazard. Mater.* Vol. 164, 1213-1222.

CHAUDHARY A.J., GANGULI B., GRIMES S.M., 2006, The use chromium waste sludge for the adsorption of colour from dye effluent streams. *J. Chem. Technol. Biot.* Vol. 77, 767-770

CHEN C., WANG J., 2008, Removal of Pb<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup> and Sr<sup>2+</sup> from aqueous solution by brewery's waste biomass. *Journal of Hazardous Materials.* Vol. 151, 65-70

CHIOU, M.S., YA-LI, H., 2002, Equilibrium and Kinetic Modeling of Adsorption of Reactive Dye on Cross-Linked Chitosan Beads. *Journal of Hazardous Materials.* B93, 233-248.

DENİZLİ A., CİHANGİR N., TÜZMEN N., ALSANCAK G., 2005, Removal of cholorophenols from aquatic systems using the dried and dead fungus *Pleurotus sajor caju*. *Bioresource Technology.* Vol. 96, 59-62

DUNDAR M., NUHOGLU C., NUHOGLU Y., 2007, Biosorption of Cu(II) ions onto the litter of natural trembling poplar forest. *Journal of Hazardous.* Vol. 145, 878-888

EL-SIKAILY A., KHALED A., EL NEMR A., ABDELWEHAB O., 2006, Removal of methylen blue from aqueous solution by marine green alga *Ulva lactuca*. *Chem.Ecol.* Vol. 22, 149-157

EL-SIKAILY A., EL-NEMRA., KHALED A., ABDELWEHAB O., 2007, Removal of toxic chromium from wastewater using green alga *Ulva lactuca* and its activated carbon. *Journal of Hazardous.* Vol. 145, 1-13

GARG V.K., AMITA M., KUMAR R., GUPTA R., 2004, Basic dye (methylen blue) removal from simulated wastewater by adsorption using indian rosewood sawdust: a timber industry waste. *Dye Pigments.* Vol. 63, 243-250

GARG UMES K., KAUR M.P., GARG V.K., DHIRAJ SUD., 2008, Removal of Nickel(II) from aqueous solution by adsorption on agricultural waste biomass using a response surface methodological approach. *Bioresource Tecnology.* Vol. 99, 1325-1331

GHIMIRE K.N., INOUE K., OTHO K., HAYASHIDA T., 2008, Adsorption study of metal ions onto crosslinked seaweed *Laminaria japonica*. *Bioresource Tecnology.* Vol.99, 32-37

HAJJAJI M., ALAMI A., EL BOUADILLI A., 2006, Removal of methylene blue from aqueous solution by fibrous clay minerals. *J. Hazard. Mater.* Vol. 135, 188-192

HASHIM M.A., CHU K.H.,2004, Biosorption of cadmium by brown, green and red seaweeds. *Chemical Engineering Journal.* Vol. 97, 249-255

HO, Y. S., PORTER, J. F. and McKAY G., 2002, Equilibrium Isotherm Studies for The Sorption of Divalent Metal Ions onto Peat: Copper, Nickel and Lead Single Component systems. *Water, Air, and Soil Pollution.* Vol. 141, 1-33

JANOS P., BUCHTOVA H., RYZNAROVA M., 2003, Sorption of dyes from aqueous solution onto fly ash. *Water Res.* Vol. 37, 4938-4944

KADIRVELU K., KAVIPRIYA C., KARTHIKA C., RADHIKA M., VENNILAMANI N., PATTABHI S., 2003, Utilization of various agricultural wastes for activated carbon, preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions. *Bioresour. Technol.* Vol. 87, 129-132

KULA İ., UĞURLU M., KARAOĞLU H., ÇELİK A., 2008, Adsorption of Cd(II) ions from aqueous solutions using activated carbon prepared from olive stone by ZnCl<sub>2</sub> activation. *Bioresource Tecnology.* Vol. 99, 492-501

- KRONER, W. and VOLKSEN W., 1950, The Potato 2<sup>nd</sup> Ed., Johann Ambrosius Barth, Leipzig.
- MITTAL A., MITTAL J., KURUP L., 2006, Batch and bulk removal of hazardous dye, indigo carmine from wastewater through adsorption. *J. Hazard. Mater.* Vol. 137, 591-602
- MUNGASAVALLI D.P., VIRARGHAVAN T., JIN Y.C., 2007, Biosorption of chromium from aqueous solutions by pretreated *Aspergillus niger*: Batch and column studies. *Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* Vol. 301, 214-223
- NOLL, K.E., GOUNARIS, V., HOU, W., 1992, Adsorption Technology For Air and Water Pollution Control. Lewis Publishers Inc, Michigan, 347s.
- OYMAK I., SEKMAN E., TOP S., YAZICI R., BILGILI M.S., DEMIR A., VARANK G., 2008, Kurşunun zeolitle adsorpsiyonunun izoterm kinetik analizi, Yıldız Teknik Üniversitesi, [http://cevre.club.fatih.edu.tr/webyeni/konfreweb/2008\\_pdf/sayfa328.pdf](http://cevre.club.fatih.edu.tr/webyeni/konfreweb/2008_pdf/sayfa328.pdf) [Ziyaret Tarihi: 25 Şubat 2010].
- ÖZER, A., 1994, Atıksulardaki Ağır Metal İyonlarının *Rhizopus arrhizus* ve *Schizomeris leibleinii* kütle adsorpsiyonunun farklı reaktör tiplerinde incelenmesi, Doktora Tezi, F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 269s.
- PAVAN F. A., LIMA E.C., DIAS S.L.P., MAZZOCATO A.C., 2007, Methylene blue biosorption from aqueous solutions by yellow passion fruit waste. *Journal of Hazardous.* Vol. 145, 1-10
- SHUGUANG Lu, STUART W.G., 2008, Coper removal from wastewater using spent-grain as biosorbent. *Bioresource Tecnology.* Vol. 99, 1509-1517
- TEWARI N., VASUDEVAN P., GUHA B.K., 2005, Study on biosorption of Cr(VI) by *Mucor hiemalis*. *Biochemical Engineering Journal.* Vol. 23, 185-192
- TUNALI S., KIRAN İ., AKAR T., 2005, Chromium(VI) biosorption characteristics of *Neurospora crassa* fungal biomass. *Minerals Engineering.* Vol.18, 681-689
- VENKATA MOHAN S., RAMANAIAH S.V, RAJKUMAR B., SARMA P.N., 2007, Biosorption of floride from aqueous phase onto algal *Spirogyra* IO1 and avaluation of adsorption kinetics. *Bioresource Tecnology.* Vol. 98, 1006-1011
- VURAL N., 2005, *Toksikoloji*, Ankara Üniversitesi, Ankara, 975 - 4 8 2 - 2 8 9 - 1
- YAN G., VIRARGHAVAN T., 2003, Heavy-metal removal from aqueous solutionby fungus *Mucor rouxii*. *Water Research.* Vol. 37, 4486-4496

YUZHU Fu., VIRARAGHAVAN T., 2002, Removal of Congo Red from an aqueous solution by fungus *Aspergillus niger*. *Advances in Environmental Research*. Vol. 7, 239-247

## ÖZGEÇMİŞ

1983 yılında İstanbul'da doğdu. İlk ve Orta öğrenimini Yedikule İlköğretim Okulunda, Lise öğrenimini Çemberlitaş Kız Lisesi'nde 2001 yılında tamamladı. Aynı yıl İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü'ne kayıt oldu. 2005 yılında lisans öğrenimini tamamladı ve 2007 yılında İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Eğitimi'ne başladı.

Mart 2006 – Ocak 2008 tarihlerinde Ökotec Çevre Teknolojisi ve Kimya San. Ltd. Şti.'de, Ocak 2008 – Haziran 2008 tarihlerinde Yüceler Kağıtçılık Tic. San. ve İml.Ltd. Şti'de ve Temmuz 2008'den itibaren Kazancı Çevre Tekniği Biyoteknoloji Müh. San ve Tic. Ltd. Şti'de çevre mühendisi olarak görev yapmaktadır.