

**SUPRANOL YELLOW 4GL BOYARMADDESİ VE
NİKEL(II) İYONLARININ PORTAKAL KABUĞUNA
ADSORPSİYONUNUN KESİKLİ VE SÜREKLİ
SİSTEMLERDE İNCELENMESİ**

DUYGU SELEN SERİN

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ANA BİLİM DALI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**MERSİN
HAZİRAN – 2010**

**SUPRANOL YELLOW 4GL BOYARMADDESİ VE
NİKEL(II) İYONLARININ PORTAKAL KABUĞUNA
ADSORPSİYONUNUN KESİKLİ VE SÜREKLİ
SİSTEMLERDE İNCELENMESİ**

DUYGU SELEN SERİN

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ANA BİLİM DALI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Danışman
Yrd. Doç. Dr. Ferda GÖNEN**

**MERSİN
HAZİRAN – 2010**

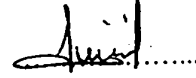
Duygu Selen SERİN tarafından Yrd.Doç.Dr Ferda GÖNEN danışmanlığında ve Prof Dr. Ayla ÖZER eş danışmanlığında hazırlanan “ Supranol Yellow GL Boyarmaddesi ve Nikel (II) İyonlarının Portakal Kabuğuna Adsorpsiyonun Kesikli ve Sürekli Sistemlerde İncelenmesi ” başlıklı bu çalışma aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

İmza

Prof. Dr. Zümriye AKSU



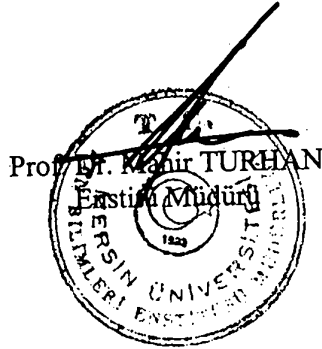
Yrd. Doç. Dr. Ferda GÖNEN



Yrd.Doç. Dr. Bahadır K. KÖRBAHTİ



Yukarıdaki Jüri kararı Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 02./09./2019 tarih ve 2019.19...../376..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.



Bu tezde kullanılan özgün bilgiler, şekil, çizelge ve fotoğraflardan kaynak göstermeden alıntı yapmak 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu hükümlerine tabidir.

SUPRANOL YELLOW 4GL BOYARMADDESİ VE NİKEL(II) İYONLARININ PORTAKAL KABUĞUNA ADSORPSİYONUNUN KESİKLİ VE SÜREKLİ SİSTEMLERDE İNCELENMESİ

Duygu Selin SERİN

ÖZ

Bu tez çalışmasında, Türkiye tekstil endüstrisi atıksularında sıkça karşılaşılan reaktif boyarmaddelerden Reactive Supranol 4GL (Acid Orange 63, SY) ve nikel(II) iyonlarının tekli ve ikili bileşenlerinin portakal kabuğu adsorbentine adsorpsiyonu, kesikli sistemde başlangıç pH'sı, başlangıç çözünen derişimleri, sıcaklık ve adsorbent derişimlerinin fonksiyonu olarak incelenmiştir. SY Boyarmaddesinin portakal kabuğuna adsorpsiyonunda, optimum pH'ı 3, sıcaklık 25 °C, ve başlangıç SY derişimi 200 mg/L olarak saptanmıştır. Nikel(II) iyonlarının portakal kabuğuna adsorpsiyonunda ise, başlangıç pH'ı 5, sıcaklık 25 °C ve başlangıç nikel(II) iyon derişimi 200 mg/L olarak belirlenmiştir. Ni(II) portakal kabuğuna adsorpsiyonunda adsorpsiyon dengesinin matematiksel tanımlanmasında Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modelleri kullanılmış, model sabitleri saptanmış ve adsorpsiyon dengesinin hangi modele en iyi uyduğu belirlenmiştir. SY boyarmaddesinin portakal kabuğuna adsorpsiyonunda adsorpsiyon dengesinin Langmuir izoterm modeline uyduğu, Ni(II) adsorpsiyon dengesinin ise her iki modelde iyi uyduğu saptanmıştır. SY boyarmaddesi ve Ni(II) iyonlarının ikili karışımlarının portakal kabuğuna adsorpsiyonunda, SY derişiminin artışı ile Ni(II) adsorpsiyonu azalmış, Ni(II) derişiminin artışı ile SY adsorpsiyonu artmıştır. Adsorpsiyon mekanizmasını araştırmak üzere deneysel verilere çeşitli kinetik ve termodinamik modeller uygulanarak model parametreleri bulunmuştur. Çalışmaların son aşamasında, dolgulu kolon kullanılarak sürekli sistem çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Sürekli sistem çalışmalarında besleme akış hızındaki (debisindeki) artışın adsorbentin doygunluğa ulaşma süresini azalttığı saptanmıştır. Kesikli sistem sonuçlarına benzer olarak, SY boyarmaddesi ve Ni(II) iyonlarının ikili karışımlarının portakal kabuğuna adsorpsiyonunda, SY derişiminin artışı ile Ni(II) adsorpsiyonu azalmış, Ni(II) derişiminin artışı ile SY adsorpsiyonu artmıştır.

Anahtar kelimeler : Adsorpsiyon, Supranol Yellow 4GL, Nikel(II), portakal kabuğu, dolgulu kolon.

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Ferda GÖNEN, Mersin Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Eş Danışman: Prof. Dr. Ayla ÖZER, Mersin Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı

SUPRANOL YELLOW 4GL BOYARMADDESİ VE NİKEL(II) İYONLARININ PORTAKAL KABUĞUNA ADSORPSİYONUNUN KESİKLİ VE SÜREKLİ SİSTEMLERDE İNCELENMESİ

Duygu Selin SERİN

ABSTRACT

In this thesis study, the adsorption of single and binary combinations of Reactive Supranol Yellow 4GL (Acid Orange 63, SY) and nickel(II) ions, which are frequently encountered in Turkish textile industry wastewaters, onto orange peel adsorbent was investigated as a function of the initial pH, initial solute concentrations, temperature and adsorbent concentrations in a batch system. In the adsorption of SY to orange peel, optimum initial pH was determined as 3, temperature was 25 °C, and initial SY concentration was 200 mg/L. In the adsorption of nickel(II) ions to orange peel, optimum initial pH was determined as pH=5, temperature as 25 °C, and the initial nickel(II) ion concentration as 200 mg/L. The adsorption equilibrium of SY adsorption fitted very well to the Langmuir isotherm model. The adsorption equilibrium of Ni(II) adsorption fitted very well to both models isotherm models. For the adsorption of SY and Ni(II) from the binary mixtures on orange peel, the adsorbed SY amounts increased slightly with increasing Ni(II) ions concentration while the adsorbed Ni(II) amounts decreased with increasing SY concentration. The parameters were evaluated by applying some kinetic and thermodynamic models to the experimental data in order to investigate the adsorption mechanism. At the last part of the study, continuous system experiments were also performed in a using packed bed column. In continuous system studies, it was determined that saturation time was decreased with increasing flow rate for each component. Similar to the batch system results, the adsorbed SY amounts from the binary mixture increased slightly with increasing Ni(II) ions concentration while the adsorbed Ni(II) amounts from the binary mixture decreased with increasing SY concentration in a continuous packed bed column..

Keywords: Adsorption, Supranol Yellow 4GL, Nickel(II), orange peel, packed bed.

Advisor: Assistant Doç. Dr. Ferda GÖNEN, Department of Chemical Engineering, University of Mersin

Co-Advisor: Prof. Dr. Ayla ÖZER, Department of Chemical Engineering, University of Mersin

TEŞEKKÜR

Çalışmalarımın her aşamasında, pratik ve teorik bilgilerini, tecrübelerini desteğini benden esirgemeyen, Sayın Hocam ve 1. danışmanın Yrd. Doç. Dr. Ferda GÖNEN'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans programım süresince, manevi desteğinin yanı sıra Tez çalışmalarım boyunca bana laboratuvar imkânlarını sağlayan 2. Danışmanım Kimya Mühendisliği Bölüm Başkanı Sayın Hocam Prof. Dr. Ayla ÖZER'e teşekkür ederim.

Tezimin yürütülmesinde sağladığı maddi katkılardan dolayı Mersin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne teşekkür ederim.

Bilimsel Hazırlık ve Yüksek lisans programı süresince ders aldığım Gıda Mühendisliği, Kimya Mühendisliği bölüm hocalarımdan her birine donanımım için sağladıkları katkıdan dolayı ayrıca teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca her konuda bana destek olan aileme ve nişanlım A.Deniz Aksu'ya sevgilerimi ve sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZ.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ	xvi
1.GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI	3
2.1. ATIK SULAR	3
2.1.1. Tanım	3
2.1.2. Atık Sular Genel Özellikleri Ve Sınıflandırılması	4
2.1.3. Atıksuların Arıtım Yöntemleri.....	5
2.1.4. Boyarmadde Ve Ağır Metal Kirliliği İçeren Atık Sular.....	7
2.1.4.1.Boyarmadde Kirliliği İçeren Atık Sular Ve Arıtım Yöntemleri	7
2.1.4.2.Ağır Metal Kirliliği İçeren Atık Sular Ve Arıtım Yöntemleri	11
2.2. ADSORPSİYON.....	14
2.2.1.Adsorpsiyonun Sınıflandırılması	15
2.2.2. Adsorbsiyonu Etkileyen Faktörler	16
2.2.3. Adsorpsiyon Dengesi ve İzotermi	18
2.2.3.1. Langmuir İzoterm Modeli	18
2.2.3.2. Freundlich izotermi	19
2.3. BİYOSORPSİYON.....	21
2.3.1.Biyosorpsiyon Proseslerinde Kullanılan Mikroorganizmalar	22
2.3.2. Biyosorpsiyon Verimi	23
2.3.3. Biyosorpsiyon Mekanizması.....	23
2.3.3.1. Sınır Tabaka Difüzyon (Boundary-Layer) Modeli	24
2.3.3.2. Tanecik İçi Difüzyon (Weber-Morris) Modeli	24
2.3.4. Biyosorpsiyon Termodinamiği.....	25
2.3.5. Sürekli Sistemde Çalışan Dolgulu Kolon İle Biyosorpsiyon	27
2.3.5.1. Kırılma (Breakthrough) Eğrilerinin Elde Edilmesi.....	28
2.3.5.2. Dolgulu Kolonda Denge Değerlerinin Tanımlanması	30
2.3.5.3. Kolon Performansı (Kolon Verimi)'Nın Hesaplanması	32
2.3.6. Literatürdeki Adsorpsiyon/Biyosorpsiyon Çalışmaları.....	32
2.3.6.1. Mikroorganizmalar İle Metal Giderimi Çalışmaları	32
2.3.6.2. Mikroorganizmalar İle Boyarmadde Giderimi Çalışmaları	35

2.3.6.3. Tarımsal Atıklarla Yapılan Biyosorpsiyon Çalışmaları.....	37
3. MATERYAL VE METOD	43
3.1. KESİKLİ SİSTEM ADSORPSİYON ÇALIŞMASI.....	43
3.1.1. Adsorbent Seçimi ve Adsorbentin Hazırlanması	43
3.1.2. Stok Boyarmadde ve Ni (II) Çözeltilerinin Hazırlanması.....	43
3.1.3. Kesikli Sistemde Adsorpsiyon Çalışmaları.....	43
3.1.4. Analiz Yöntemi	44
3.1.4.1. Nikel (II) Analizi.....	44
3.1.4.2. Reaktif Supranol Yellow 4GL Analizi.....	45
3.2. SÜREKLİ SİSTEM DOLGULU KOLONDA ADSORPSİYON ÇALIŞMASI	46
3.2.1. Adsorbent Seçimi Ve Adsorbentin Hazırlanması	46
3.2.2. Stok Boyar Madde ve Ni(II) Çözeltilerinin Hazırlanması	46
3.2.3. Akış Hızının Belirlenmesi.....	47
3.3. VERİLERİN DEĞERLENDİRİLMESİ	47
3.3.1. Optimum Ortam Koşullarının Belirlenmesi	47
3.3.2. İzotermilerin Oluşturulması	48
3.3.3. Kinetik Sabitlerin Belirlenmesi.....	48
3.3.4. Termodinamik Parametrelerin Belirlenmesi	48
4. BULGULAR ve TARTIŞMASI.....	49
4.1. NİKEL(II) İYONLARININ PORTAKAL KABUĞUNA ADSORPSİYONU ..	50
4.1.1. Adsorpsiyona Etki Eden Parametrelerin Belirlenmesi.....	50
4.1.1.1. Başlangıç pH'sının Etkisi.....	50
4.1.1.2. Başlangıç Nikel (II) Derişiminin Etkisi	52
4.1.1.3. Adsorbent Derişiminin Etkisi.....	53
4.1.1.4. Sıcaklığın Etkisi	56
4.1.2. Denge Modellenmesi	57
4.1.3. Kinetik Parametrelerin Belirlenmesi.....	59
4.1.3.1. Ni(II) İyonlarının Portakal Kabuğunun Yalancı (Pseudo) İkinci Mertebe Kinetik Modeli	59
4.1.3.2. Weber-Morris Modeli (Tanecik İçi Difüzyon)	61
4.1.3.3. Sınır Tabaka (Boundary-Layer) Difüzyon Modeli	63
4.1.4. Termodinamik Parametrelerin Belirlenmesi	64
4.2. REAKTİF SUPRANOL YELLOW BOYARMADDESİNİN PORTAKAL KABUĞUNA ADSORPSİYONU	66
4.2.1. Adsorpsiyona Etki Eden Parametrelerin Belirlenmesi.....	66
4.2.1.1. Başlangıç pH Etkisi.....	66
4.2.1.2. Başlangıç SY Derişiminin Etkisi	68

4.2.1.3. Adsorbent Derişiminin Etkisi.....	69
4.2.1.4. Sıcaklığın Etkisi	71
4.2.2. Denge Modellenmesi	72
4.2.3.Kinetik Parametrelerin Belirlenmesi.....	76
4.2.3.1. Supranol Yellow Boyarmaddesinin Portakal Kabuğunun Yalancı (Pseudo) İkinci Mertebe Kinetik Modeli.....	76
4.2.3.2. Weber-Morris Modeli (Tanecik İçi Difüzyon.....	77
4.2.3.3. Sınır Tabaka (Boundary-Layer) difüzyon modeli.....	78
4.2.4. Termodinamik Parametrelerin Belirlenmesi	79
4.3. [REAKTİF SUPRANOL YELLOW + NİKEL (II)] İKİLİ KARIŞIMLARINDAN REAKTİF SUPRANOL YELLOW GL4 BOYARMADDESİNİN ve NİKEL İYONLARININ PORTAKAL KABUĞUNA BİYOSORPSİYONU	81
4.3.1. Adsorpsiyona Etki Eden Parametrelerin Belirlenmesi.....	81
4.3.1.1. Başlangıç pH'sının Etkisi.....	81
4.3.1.2. Başlangıç Kirletici Derişiminin Etkisi	83
4.3.1.3. Adsorbent Derişiminin Etkisi.....	85
4.3.1.4. Sıcaklığın Etkisi	88
4.4. DOLGULU KOLON.	89
4.4.1. Dolgulu Kolonda Nikel(II) Adsorpsiyonu	90
4.4.1.1. Dolgulu Kolonda Akış Hızının Etkisi	90
4.4.2. Dolgulu kolonda Supranol Yellow 4GL Biyosorpsiyonu.....	92
4.4.2.1.Dolgulu Kolonda Akış Hızının Etkisi	92
4.4.3. Dolgulu Kolonda Nikel (II) –SY İkili Karışım Adsorpsiyon Çalışması.....	92
5.SONUÇLAR ve ÖNERİLER	95
KAYNAKLAR	99
ÖZGEÇMİŞ.....	107
EKLER.....	108

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1.	Boyarmadde karakteristikleri ve özellikleri.....	9
Çizelge 2.2.	Reaktif Supranol Yellow GL4 Boyarmaddesinin Özellikleri.....	11
Çizelge 2.3.	Metallerin toksitlerin göre sınıflandırılması	12
Çizelge 2.4.	Nikel(II) iyonunun özellikleri	13
Çizelge 4.1.1.	Farklı pH’larda Ni(II) iyonlarının portakal kabuğuna adsorpsiyonunda birim adsorbent kütleinde adsorplanan miktar ve % giderim değerleri (T=25 °C, X ₀ =2 g , C _{0Ni(II)} =100 mg/L)	51
Çizelge 4.1.2.	Ni(II) iyonlarının portakal kabuğuna adsorpsiyonunda birim adsorbent kütleinde % giderimlerin portakal kabuğu derişimi ile değışimi	54
Çizelge 4.1.3.	Ni(II) iyonlarının portakal kabuğuna adsorpsiyonunda birim adsorbent kütleinde adsorplanan miktarlarının ve % giderimlerin sıcaklık ile değışimi (pH=5.0, C _{0Ni(II)} =100 mg/L, X ₀ =2g)	57
Çizelge 4.1.4.	Ni(II) iyonlarının portakal kabuğuna adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich izoterm modeli sabitleri ve korelasyon katsayıları	59
Çizelge 4.1.5.	Nikel (II) iyonlarının portakal kabuğuna adsorpsiyonunda farklı Ni (II) iyonları derişimlerinde elde edilen yalancı ikinci mertbe kinetik model adsorpsiyon sabitleri.....	61
Çizelge 4.1.6.	Ni(II) iyonlarının portakal kabuğuna adsorpsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde tanecik içi difüzyon katsayıları, korelasyon sayıları ve kayma değışimleri	63
Çizelge 4.1.7.	Ni(II) iyonlarının portakal kabuğuna biyosorpsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde dış kütle aktarım katsayıları	64
Çizelge 4.1.8.	Ni (II) iyonlarının portakal kabuğu ile giderimi için termodinamik parametreler (X ₀ =2 g , C _{0ni(II)} =100 mg/L, pH=5.0).....	66
Çizelge 4.2.1.	Farklı pH’larda supranol yellow boyarmaddesinin portakal kabuğuna adsorpsiyonunda birim adsorbent kütleinde adsorplanan miktar ve % giderim değışimleri (T=25 °C, C _{0sy} =100mg/L ve X ₀ =2g)	67
Çizelge 4.2.2.	SY’un portakal kabuğuna adsorpsiyonunda birim adsorbent kütleinde adsorplanan miktarlarının ve % giderimlerin portakal kabuğu derişimi ile değışimi	71
Çizelge 4.2.3.	SY boyarmaddesinin portakal kabuğuna adsorpsiyonunda birim adsorbent kütleinde adsorplanan miktarların ve % giderimlerin sıcaklık ile değışimi (pH=3.0, C _{0sy} =100 mg/L, X ₀ =2g).....	73
Çizelge 4.2.4.	SY boyarmaddesinin portakal kabuğuna adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri (pH=3.0, X ₀ =2 g , C _{0sy} = 100 mg/L)	75
Çizelge 4.2.5.	SY boyarmaddesinin portakal kabuğuna adsorpsiyonunda farklı SY derişimlerinde elde edilen yalancı ikinci mertbe kinetik model adsorpsiyon sabitleri.....	77

Çizelge 4.2.6. SY boyarmaddesinin Portakal kabuğuna adsorpsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde tanecik içi difüzyon katsayıları, korelasyon sayıları ve kayma değerleri	78
Çizelge 4.2.7. SY boyarmaddesinin portakal kabuğuna adsorpsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde dış kütle aktarım katsayıları	79
Çizelge 4.2.8. Boyanın portakal kabukları ile giderimi için termodinamik parametreler ($X_0=2$ g , boya=100 mg/L, pH=3.0).....	80
Çizelge 4.3.1. [SY+Ni (II)] ikili karışımlarından farklı başlangıç pH'larında birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan SY ve Ni (II) miktarları ve giderim yüzdeleri ($C_{0Ni(II)}=100$ mg/L, $C_{0SY}=100$ mg/L, $X_0=2$ g , $T=25^\circ\text{C}$)	83
Çizelge 4.3.2. [SY+Ni(II)] ikili karışımlarında, Ni(II) ve SY'un portakal kabuğuna adsorpsiyonunda birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan miktarlarının ve giderim yüzdelerinin portakal kabuğu derişimi ile değişimi. (pH=4.0, $C_{0Ni(II)}=100$ mg/L, $C_{0SY}=100$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$).....	88
Çizelge 4.3.3. [SY+Ni(II)] ikili karışımlarında, Ni(II) ve SY'ün birim adsorbent kütlelerinde giderilen miktarları ve giderim yüzdelerinin sıcaklık ile değişimi (pH=4.0, $C_{0Ni(II)}=100$ mg/L, $C_{0SY}=100$ mg/L, $X_0=2$ g)	89
Çizelge 4.4.1. Dolgulu kolonda portakal kabuğuna nikel(II) adsorpsiyonunda, farklı akış hızlarında elde edilen toplam ve dengede adsorplanan nikel (II) miktarları ve % performans değerleri	91
Çizelge 4.4.2. Dolgulu kolonda portakal kabuğuna boyarmadde adsorpsiyonunda, farklı akış hızlarında elde edilen toplam ve dengede adsorplanan boyarmadde miktarları ve % performans değerleri.....	92
Çizelge 4.4.3. Dolgulu kolon besleme çözeltisindeki 100 mg/L Nikel(II) ve 100 mg/L SY derişiminde toplam adsorplanan nikel(II) ve boyarmadde miktarları, nikel(II), boyarmadde ve toplam adsorpsiyon performansları	94

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1.	Katı faz üzerinde adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri.....	15
Şekil 2.2.	Doğrusallaştırılmış langmuier modeli grafiği.....	19
Şekil 2.3.	Doğrusallaştırılmış Freundlich İzoterm model grafiği	20
Şekil 2.4.	Çalışmalarda kullanılan sabit yataklı kolon.....	28
Şekil 2.5.	Dolgulu kolonda Kırılma Eğrisinn Oluşumu	29
Şekil 2.6.	Dolgulu kolonda Adsorsiyon Bölgesi Değişimi	30
Şekil 3.1.	Ni(II) İçin Spektrofotometrik Kalibrasyon Grafiği	45
Şekil 3.2.	Supranol Yellow için spektrofotometrik kalibrasyon grafiği	46
Şekil 4.1.1.	Farklı pH değerlerinde Ni (II) iyonunun portakal kabuklarının adsorpsiyonunun zamanla değişimi (T=25 °C, X ₀ =2 g, C _{0Ni(II)} =100 mg/L).....	50
Şekil 4.1.2.	Denge anında birim adsorbent kütleinde Portakal Kabuğuna adsorplanan Ni(II) miktarlarının başlangıç pH'sı ile değişimi (T=25 °C, X ₀ =2 g, C _{0Ni(II)} =100 mg/L).....	51
Şekil 4.1.3.	Farklı sıcaklıklarda Ni(II) iyonlarının portakal kabuklarına adsorpsiyonuna başlangıç Ni(II) derişiminin etkisi	52
Şekil 4.1.4.	Farklı Ni(II) başlangıç derişimlerinde Ni(II) iyonlarının portakal kabuğu adsorpsiyonunun zamanla değişimi. (pH= 5.0, X ₀ =2 g , T= 25 °C)	53
Şekil 4.1.5.	Adsorplanan Ni (II) derişimlerinin zamanla değişimi	54
Şekil 4.1.6.	Portakal kabuğu miktarının denge giderimi üzerine etkisi (T=25°C, pH=5.0, C _{0Ni(II)} =100 mg/L).....	55
Şekil 4.1.7.	Ni (II) iyonlarının portakal kabuğu adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi (pH= 5.0, X ₀ =2 g , C _{0Ni(II)} =100 mg/L)	56
Şekil 4.1.8.	Ni(II) iyonlarının portakal kabuğu adsorpsiyonunda deneysel denge izotermi (X ₀ =2g, pH= 5.0)	57
Şekil 4.1.9.	Ni (II) iyonlarının portakal kabuğuna adsorpsiyonunda doğrusal Freundlich İzotermi (X ₀ =2 g , pH= 5.0).....	58
Şekil 4.1.10.	Ni (II) iyonlarının portakal kabuğuna adsorpsiyonunda doğrusal Langmuier izotermi (X ₀ =2 g , T=25 °C, pH= 5.0)	58
Şekil 4.1.11.	Ni (II) iyonlarının portakal kabuğuna adsorpsiyonunda farklı Nikel (II) iyonları derişimlerinde elde edilen yalancı ikinci merteye kinetik model grafiği (pH: 5; X ₀ :2 g/L; T: 25 °C)	61
Şekil 4.1.12.	Ni(II) iyonlarının portakal kabuğuna adsorpsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde Weber-Morris Grafikleri	62
Şekil 4.1.13.	Ni(II) portakal kabukları adsorpsiyonunda farklı başlangıç boya derişimlerinde C _t /C ₀ değerlerinin zamanla değişimi.....	64
Şekil 4.1.14.	1/T-ln Kc grafiği(Van't Hoff) (X ₀ =2 g/L, C _{0Ni(II)} =100 mg/L, pH=5.0)	66
Şekil 4.2.1.	Farklı pH değerlerinde supranol yellow boyarmaddesinin portakal kabuğuna adsorpsiyonunun zamanla değişimi (T=25 °C, X ₀ =2 g , C _{0sy} =100 mg/L).....	67
Şekil 4.2.2.	Farklı sıcaklıklarda SY boyarmaddesinin portakal kabuğuna adsorpsiyonuna başlangıç çözünen derişiminin etkisi	

(pH= 3.0, X ₀ =2 g)	68
Şekil 4.2.3. Farklı sıcaklıklarda SY boyar maddesinin adsorpsiyonuna başlangıç çözünen etkisi. (pH= 3.0, X ₀ =2 g , T= 25 °C).....	69
Şekil 4.2.4. Farklı SY başlangıç derişimlerinde boyanın portakal kabukları ile adsorpsiyonun zamanla değişimi (pH= 3.0, T= 25 °C, X ₀ =2g).....	70
Şekil 4.2.5. Farklı adsorbent derişimlerinde adsorplanan SY derişiminin zamanla değişimi (T=25°C, pH=3.0, C _{0 sy} = 100 mg/L).	71
Şekil 4.2.6. Portakal kabuğu derişimin % giderilen madde miktarı ve denge giderimi üzerine etkisi (pH= 3.0, X ₀ =2.0 g , C _{0SY} =100 mg/L).	71
Şekil 4.2.7. SY boyarmaddesinin Portakal kabuğuna adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi (X ₀ =2 g, T=25 °C, pH= 3.0,C _{0SY}).....	73
Şekil 4.2.8. SY boyarmaddesinin Portakal kabuğuna adsorpsiyonunda deneysel denge izotermini (X ₀ =2 g, T=25 °C, pH= 3.0)	74
Şekil 4.2.9. SY boyarmaddesinin Portakal kabuğuna adsorpsiyonunda doğrusal Freundlich izotermini (X ₀ =2 g/L, pH= 3.0).....	74
Şekil 4.2.10. SY boyarmaddesinin Portakal kabuğuna biyosorpsiyonunda doğrusal Langmuir izotermini (X ₀ =2 g/L, pH= 3.0)	75
Şekil 4.2.11. SY boyarmaddesinin portakal kabuğuna adsorpsiyonunda farklı SY derişimlerinde elde edilen yalancı ikinci merteye kinetik model grafiği (pH: 3; X ₀ :2 g/L; T: 25 °C).....	76
Şekil 4.2.12. SY boyar maddesinin portakal kabuğu adsorpsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde Weber-Morris Grafikleri.....	78
Şekil 4.2.13. SY boyarmaddesinin portakal kabuğuna adsorpsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde Ct/Co değerlerinin zamanla değişimi.....	79
Şekil 4.2.14. 1/T-ln Kc grafiği(Van't Hoff) (X ₀ =2 g/L, C _{SY} =100 mg/L, pH=3.0)....	80
Şekil 4.3.1. Farklı pH değerlerinde [SY+Ni(II)] ikili karışımlarından SY adsorpsiyonunun zamanla değişimi (C _{0Ni(II)} =100 mg/L, C _{0SY} =100 mg/L, X ₀ =2g, T=25°C).....	81
Şekil 4.3.2. Farklı pH değerlerinde [SY+Ni(II)] ikili karışımlarından SY biyosorbsiyonunun zamanla değişimi (C _{0Ni(II)} =100 mg/L, C _{0SY} =100 mg/L, X ₀ =2g, T=25°C).....	82
Şekil 4.3.3. [SY+Ni(II)] ikili karışımlarında başlangıç pH'sının dengede birim adsorbent kütleinde adsorplanan SY boyarmaddesi ve Ni (II) iyonları üzerine etkisi (C _{0Ni(II)} =100 mg/L, C _{0SY} =100 mg/L, X ₀ =2g, T=25°C)...	82
Şekil 4.3.4. [SY+Ni (II)] ikili karışımlarından SY adsorpsiyonuna başlangıç SY ve Ni(II) derişiminin etkisi (pH=4.0, T=25°C, X ₀ =2 g).....	84
Şekil 4.3.5. [SY+Ni(II)] ikili karışımlarından Ni(II) biyosorbsiyonuna başlangıç SY ve Ni(II) derişiminin etkisi (pH=4.0, T=25°C, X ₀ =2 g).....	84
Şekil 4.3.6. [SY+Ni(II)] ikili karışımlarından, farklı adsorbent derişimlerinde Ni (II) adsorpsiyonunun zamanla değişimi. (pH= 4.0, T= 25 °C, C _{0Ni(II)} = C _{0SY} =100 mg/L)	85
Şekil 4.3.7. [SY+Ni(II)] ikili karışımlarından, farklı adsorbent derişimlerinde SY adsorpsiyonunun zamanla değişimi. (pH= 4.0, T= 25 °C, C _{0Ni(II)} = C _{0SY} =100 mg/L)	86
Şekil 4.3.8. Adsorbent derişiminin % giderilen madde miktarı ve denge giderimi üzerine etkisi (T=25°C, pH=4.0, C _{0Ni(II)} =100 mg/L, C _{SY} =100 mg/L).....	87

Şekil 4.3.9. Adsorbent derişiminin % giderilen madde miktarı ve denge giderimi üzerine etkisi ($T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=4.0$, $C_{0\text{Ni(II)}}=100 \text{ mg/L}$, $C_{\text{SY}}=100 \text{ mg/L}$).....	87
Şekil 4.3.10. [SY+Ni(II)] ikili karışımlarında, Ni(II) ve SY'un portakal kabuğuna adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi ($\text{pH}= 4.0$, $X_0=2 \text{ g}$, $C_{0\text{Ni(II)}}=100 \text{ mg/L}$, $C_{0\text{SY}}=100 \text{ mg/L}$)	89
Şekil 4.4.1. Dolgulu kolonda portakal kabuğuna nikel(II) adsorpsiyonunda, farklı akış hızlarında elde edilen kırılma eğrileri ($C_0=100 \text{ mg/l}$, $W=3 \text{ g}$)	90
Şekil 4.4.2. Dolgulu kolonda portakal kabuğuna SY adsorpsiyonunda, farklı akış hızlarında elde edilen kırılma eğrileri ($C_0=100 \text{ mg/l}$, $W=3 \text{ g}$).....	92
Şekil 4.4.3. Nikel(II)- SY ikili karışımında her bir bileşen için elde edilen kırılma eğrileri ($Q:1 \text{ ml/dak}$, $W=3 \text{ g}$)	94

SİMGELER VE KISALTMALAR

ΔG°	:Adosorpsiyon prosesi için serbest Gibb's enerji değişimi (kJ/mol)
ΔH°	:Adyosorpsiyon prosesi için Entalpi değişimi (kJ/mol)
C_{ad}	:Herhangi bir zamanda adsorplanan çözünen derişimi (mg/L)
$C_{ad,d}$	:Denge anında adosorplanan çözünen derişimi (mg/L)
C_d	:Dengede çözeltide adosorplanmadan kalan çözünen derişimi (mg/L)
C_t	:Herhangi bir zamanda çözeltide adosorplanmadan kalan çözünen derişimi (mg/L)
C_o	:Başlangıçtaki çözünen derişimi (mg/L)
I	:Kayma değerleri
k	:Hız sabiti
$k_{2,ad}$	:İkinci mertebe biyosorpsiyon hız sabitidir (g / mg.dak).
K_a	:Langmuir Eşitliği' nde adsorplananın adsorbente ilgisini gösteren bir sabit (L/mg)
K_c	:Adsorpsiyon denge sabiti ($C_{ad,d} / C_d$)
K_f	:Freundlich Eşitliği' nde biyosorpsiyon kapasitesini gösteren bir sabit (mg / g portakal kabuğu) $(mg / L)^{-1/n_f}$
K_i	:Tanecik içi (Weber-Morris) difüzyon modeli sabiti (mg/g.min ^{1/2})
n	:Adsorpsiyon mertebesi
n_f	:Freundlich Eşitliği' ndeki adsorpsiyon şiddetini gösteren bir sabit
q_0	:Birim portakal kabuğu kütleinde adsorplanan madde miktarı (mg / g portakal kabuğu)
q_d	:Dengede birim portakal kabuğu kütleinde adsorplanan madde miktarı (mg / g portakal kabuğu)
$q_{den,den}$	:Deneysel olarak hesaplanan, dengede birim portakal kabuğu kütleinde adsorplanan madde miktarı (mg / g alg)
q_t	:t anında birim portakal kabuğu kütleinde adsorplanan madde miktarı (mg / g portakal kabuğu)

Q^0	:Langmuir Eşitliği' ndeki yüzeyde tek bir tabaka oluşturmak için portakal kabuğunun birim kütlesinde adsorblanan madde miktarı (mg / g portakal kabuğu)
R	:Evrensel gaz sabiti (8,314 j/mol K)
R^2	:Regrasyon katsayısı
t	:Zaman (dak)
T	:Çözelti sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$, K)
X_0	:Adsorbent derişimi (g/L)
ΔS^0	:Adsorpsiyon prosesi için Entropi değişimi
β_L	:Sınır tabaka (Boundary Layer) difüzyon modeli sabiti (cm/dak)
W	:Kolondaki toplam adsorbent miktarı (g)
Q	:Besleme akış hızı (mL/dk)
A_{dk}	:Adorpsiyon eğrisinin altında kalan (mg.dk / L)
t_{∞}	:Toplam akış süresi (dk)
$C_{den,dk}$	:Dolgulu kolonda dengede adsorplanmadan kalan boyarmadde ve Ni(II) derişim (mg/L)
M_{top}	:Dolgulu kolona toplam akış süresince yollanan boyarmadde ve nikel miktarı (mg)
V_{top}	:Dolgulu kolondan geçirilen toplam çözelti hacmi (mL)
%P	:Dolgulu kolonda tek bileşen durumunda kolon performansı
%Top P	:Dolgulu kolonda ikili karışım durumunda toplam kolon performansı

1.GİRİŞ

Çevre kirliliği bütün canlıların sağlığını olumsuz yönde etkileyen, cansız çevre öğeleri üzerinde yapısal zararlar meydana getiren ve niteliklerini bozan yabancı maddelerin; hava, su ve toprağa yoğun bir şekilde karışması olayıdır. Başka bir tanımla çevre kirliliği, ekosistemlerde doğal dengeyi bozan ve insanlardan kaynaklanan ekolojik zararlardır. Çeşitli kaynaklardan çıkan katı, sıvı ve gaz halindeki kirlenici maddelerin hava, su ve toprakta yüksek oranda birikmesi ile çevre kirliliği meydana gelmektedir. Başlıca kirlilik çeşitleri: Hava kirliliği, su kirliliği, toprak kirliliği, gürültü kirliliği ve radyoaktif kirliliktir. Yerkürenin yüzde yetmişini oluşturan su kütlesi (hidrosfer) göz önüne alındığında ise su kirliliğinin önemi ortaya çıkmaktadır. Su kirliliği, istenmeyen zararlı maddelerin, suyun niteliğini ölçülebilecek oranda bozmalarını sağlayacak miktar ve yoğunlukta suya karışma olayıdır. Konutlar, endüstri kuruluşları, termik santraller, gübreler, kimyasal mücadele ilaçları, tarımsal sanayi atık suları, nükleer santrallerden çıkan sıcak sular ve toprak erozyonu gibi süreçler ve maddeler su kirliliğini meydana getiren başlıca kaynaklardır. Bunların hepsi doğrudan doğruya veya dolaylı olarak canlı ve cansız varlıklara zarar vermektedir. Tekstil endüstrisi atıksuları, içerdiği çeşitli boyarmaddeler ve bazı boyarmaddelerin yapısal bozunmaya uğramasıyla alıcı ortama yayılan ağır metal iyonlarından dolayı ciddi boyutta kirliliğe neden olmaktadır. Meydana gelen bu kirliliğin alıcı ortamlarda estetik görüntüyü bozduğu, suyun ışık geçirgenliğini ve gazların çözünürlüğünü etkilediği, metal iyonlarının ve klorürlerin suda yaşayan canlılar için toksik etki yaptığı bilinmektedir. Doğa, bir ölçüde bazı atıkların üstesinden gelmesine karşın atıksuyun yeniden kazanımını sağlamada yetersiz kalmakta ve dolayısı ile atıksuların arıtımında yeni teknolojilerin oluşturulması ve geliştirilmesiyle ilgili çalışmalar giderek önem kazanmaktadır.

Farklı özellikteki boyarmaddeler, tekstil endüstrisi atıksularında en çok rastlanan kirlenicilerdendir. Günümüzde bu boyarmaddeleri içeren atıksuların arıtımında kullanılan koagülasyon-flokülasyon, oksidasyon, filtrasyon, elektrokimyasal, ozonlama gibi fiziksel ve kimyasal yöntemlerin pahalı, yatırım ve işletme maliyeti yüksek, yeni kirlilik üreten yöntemler olması nedeniyle, alternatif

olarak ucuz, kullanımı kolay, çevreyi kirletmeyen yeni yöntemlerin geliştirilmesi üzerine yapılan çalışmalar giderek yoğunluk kazanmaktadır.

Boyama işlemi esnasında, yapısında ağır metal iyonu içeren boyarmaddelerin bozunmasıyla, tekstil endüstrisi atıksularında önemli bir kirlilik olan ağır metal kirliliği de oluşabilmektedir. Ayrıca, ağır metal kirliliği içeren maden, metal kaplama, elektrokaplama, metal işleme ve petrokimya gibi çeşitli endüstrilerin atıksuları da değişik yollarla tekstil endüstrisi atıksularına karışarak ağır metal kirliliğinin artmasına neden olmaktadır. Ağır metal kirliliğinin gideriminde kullanılan çöktürme, aktif karbon adsorpsiyonu, iyon değişimi gibi klasik yöntemler yatırım ve işletme maliyetlerinin yüksekliği, arıtma sonrasında yeni kirleticilerin oluşması gibi nedenlerden dolayı pratik ve ekonomik olmaktan uzaktır. Bu tür kirleticileri içeren atıksuların kullanım amacı ve su standartlarına göre kontrolünün yapılması ve bu kirleticilerin atıksudaki miktarlarının mutlaka istenen seviyelere düşürülmesi gereklidir.

Son yıllarda, biyolojik kökenli malzemelerin çeşitli kirleticileri adsorplama yeteneğinden yararlanarak boyarmadde ve ağır metal kirliliğinin gideriminde kullanılmasıyla bu dezavantajların en aza indirilmesine ve çevre dostu teknolojilerin geliştirilmesine yönelik çalışmalar önem kazanmıştır.

Bu tez çalışmasının amacı, endüstriyel atıksuların genellikle birden fazla türde kirletici içerdiği gerçeğinden yola çıkılarak boyarmadde, Ni(II) ve ikili karışımlarının portakal kabuğu ile gideriminin kesikli sistemde ve sürekli düzende çalışan dolgu kolon reaktörde incelenmesidir.

Yapılan tez çalışması ile, adı geçen kirleticilerin atıksulardan uzaklaştırılmasında arıtım veriminin düşük olması, yatırım ve işletme maliyetlerinin yüksekliği ve yeni kirleticilerin oluşması gibi nedenler sonucu pratik ve ekonomik olmayan klasik arıtım metotlarına alternatif olarak çevreyle biyoyumlu bir teknoloji denenmiş, aynı zamanda dünya literatürüne de önemli bir katkı sağlanmıştır.

2.KAYNAK ARAşTIRMALARI

2.1.ATIKSULAR

2.1.1.Tanım

Dünyada giderek artan nüfusla birlikte gelişen teknoloji ve hızlı sanayileşme, çok büyük ve çözülmesi giderek zorlaşan bir problemi, çevre kirliliğini de beraberinde getirmiştir. Bugün bu kirlilik doğanın dengesini bozar duruma gelmiş ve insan yaşamını tehdit eden boyutlara ulaşmıştır. Su kirliliği ise çevre kirliliğinin önemli bir boyutunu oluşturmaktadır. Atıksu, Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğinde; evrensel, endüstriyel, tarımsal ve diğer kullanımlar sonucunda kirlenmiş veya özellikleri kısmen veya tamamen değişmiş sular ile maden ocakları ve cevher hazırlama tesislerinden kaynaklanan sular ve yapılaşmış kaplamalı ve kaplamasız şehir bölgelerinden cadde, otopark, ve benzeri alanlarda yağışlarda yüzey veya yüzeyaltı akışa dönüşmesi sonucunda oluşan sular olarak tanımlanır [1].

Atıksular yer altı suları, akarsu, göl ve denizlerde oluşan çevre kirliliğinin en önemli kaynağıdır. Atıksularda, kirlenmeyi oluşturan ve buna bağlı olarak çevre kirliliğine neden olan etmenler; organik maddeler, (proteinler, karbonhidratlar, yağ ve gres, sürfaktanlar, fenoller, pestisidler) klorlu bileşikler, ağır metal bileşikleri (antimon, arsenik, bor, bakır, baryum, çinko, kurşun, nikel krom, kalay, kobalt, gümüş, magnezyum, vb), siyanür, poliklorobifenil, aromatik ve alifetik hidrokarbonlar, rafinerizasyon ve distilasyon işlemleri sırasında oluşan maddeler, parçalanmaya dirençli deterjanlar olarak özetlenebilir.

Bu kirlenme yalnızca su kaynakları ile sınırlı kalmayıp, besin zincirine girerek gıda kirlenmesine de neden olmaktadır. Bu kirleticileri içeren atıksuların kullanım amacına göre su standartlarına uygunluğunun kontrol edilmesi ve kirletici içeriğinin istenilen seviyeye düşürülmesi gerekmektedir. Bunun için suların çeşitli kullanımlar sonucunda atıksu haline dönüşerek yitirdikleri kimyasal, fiziksel, bakteriyolojik özelliklerinin bir kısmını veya tamamını geri kazandırabilmek veya boşaldıkları alıcı ortamın doğal, fiziksel, kimyasal, bakteriyolojik ve ekolojik

özelliklerini değiştirmeyecek hale getirebilmek için fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma işlemlerinin biri veya birkaçı uygulanabilir.

2.1.2. Atıksuların Genel Özellikleri ve Sınıflandırılması

Atıksuların özellikleri fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikler olarak üç grupta incelenebilir;

Fiziksel Özellikler; Atıksuyun fiziksel özellikleri, sudaki katıların derişimi, suyun sıcaklığı, kokusu ve pH'ıdır. Toplam katı madde, çökebilir katıları ve çözünmüş katıları içerir. Toplam katı madde 103-105 °C' da buharlaştırılan bir litre su örneğinden geriye kalan kısımdır. Çökebilir katılar, 1 litrelik atık su örneğinin içerdiği yerçekimi etkisi ile durgun bir ortamda (karıştırıcı olmayan) bir saatte çökelen kısmının hacmi olarak ifade edilir. (mL çökebilir katı / 1 lt atıksu).

Toplam asılı katılar, atıksuyun 0.45 mikron gözenekli bir membrandan süzülmesi ile elde edilen katı maddelerin kuru olarak ağırlığıdır (mg). Membrandan geçen sıvı kısım toplam çözünmüş katıları içerir; bu sıvı kısmın 105 °C' de tamamen buharlaştırılmasıyla sonucunda geri kalan kuru madde, inorganik ve organik çözünmüş katıların toplamıdır. 600 ° C'da amonyak, karbon oksitleri gibi uçucu organik maddelerin ayrılmasıyla geriye inorganik çözünmüş katılar kalır. Aynı şekilde membranın üstünde toplanan asılı maddelerin organik kısmını oluşturan asılı katıların 600 °C' de bozunup uçmasıyla inorganik asılı katılar artakalır.

Sıcaklık ve pH, nehirlerdeki ve göllerdeki biyolojik hayatı etkileyen önemli parametrelerdir. Yüksek sıcaklıkta çevreye bırakılan atıksu, karıştığı nehir suyunun sıcaklığının doğal olarak arttıracaktır. Oksijenin yüksek sıcaklıkta suda çözünürlüğü azalacağı için nehir suyundaki çözünmüş oksijen biyolojik hayat için yetersiz olacaktır [2,3].

Kimyasal özellikler ; atık suyun kimyasal özelliklerini çözünebilen organik maddeler, toksin maddeler, azotlu ve fosforlu maddeler belirler. Yerleşim

alanlarından gelen atıksularda bulunan organik maddeler çoğunlukla biyolojik bozunmaya uğrayan maddeler olup üç grupta toplanır: proteinler (yüksek molekül ağırlıklı polimerler), karbonhidratlar (şeker, nişasta, selüloz), lipidler (sıvı ve katı yağlar). Atıksuyun içerdiği organik maddeler BOI (biyolojik oksijen ihtiyacı) ve COI (kimyasal oksijen ihtiyacı) cinsinden ifade edilebilir. Bakır, krom, kurşun, arsenik, kadmiyum, civa gibi ağır metalleri içeren bileşikler biyolojik aktiviteyi durduran zehirli (toksin) maddelerdir. Atıksuyun BO₅ değerinin seyreltme ile yükselmesi toksin maddelerin yüksek oranlarda bulunduğunu gösterir. Atıksularda azot çoğunlukla organik azot ya da amonyak azotu şeklinde bulunur. Organik azot 'Kjeldahl metodu' ile ölçülür. Bu metotta ölçümde organik azot, amonyak şekline dönüştürülür ve amonyak miktarı titrasyonla bulunur. Yerleşim alanlarından gelen atıksularda fazla miktarda azot ve fosfor bulunur. Biyolojik yöntemlerle atıksuyun arıtılmasında azotlu ve fosforlu bileşikler bakterileri besleyerek çoğalmalarını ve böylece biyolojik aktivitenin devamını sağlarlar. Endüstrilerden gelen atıksularda azot ve fosfor miktarı biyolojik aktivitenin devamı için yeterli olmayabilir. Bu durumda azotlu ve fosforlu maddeler besin maddesi olarak ilave edilmelidir. İlave edilecek azot ve fosfor miktarları, atık sudaki BO₅/N ve BO₅/P oranları sırasıyla 20/1 ve 100/1 olacak şekilde ayarlanır [4,5].

Biyolojik Özellikler ; Sudaki tek hücreli ya da çok hücreli patojenik mikroorganizmaların miktarı biyolojik testlerle belirlenir. En çok rastlanan patojen türleri kolibasili ve *Streptococcus*'tur. Sağlığa zarar vermeden suyun kullanılabilmesi açısından bu ölçümler büyük bir önem taşır.

2.1.3. Atıksuların Arıtım Yöntemleri

Yüzeysel suların kullanılmış sular ve diğer atıklar için bir alıcı ve uzaklaştırıcı ortam olarak kullanılması ile doğal dengelere getirebilecekleri kirlilik türleri Dünya Sağlık Örgütü'nce aşağıdaki şekilde sınıflandırılmıştır: [6]

- a) Bakteriler, virüsler ve diğer hastalık yapıcı canlılar
- b) Organik maddelerden kaynaklanan kirlenme çeşitleri

- c) Endüstriyel atıklar
- d) Yağlar, petrol ve türevleri
- e) Pestisitler
- f) Yapay organik kimyasal maddeler
- g) Sentetik deterjan
- h) Radyoaktiflikler
- i) Anorganik tuzlar
- j) Yapay ve doğal tarımsal gübreler
- k) Atık ısı

Su kaynakları ile sınırlı kalmayıp besin zincirine girerek gıda kirlenmesine de neden olan bu kirleticileri içeren atık suların kullanım amacına göre, su standartlarına uygunluğunun kontrol edilmesi ve kirleticiler içeriğinin istenilen seviyeye düşürülmesi gerekmektedir. Bunun için suların çeşitli kullanımlar sonucunda atık su haline dönüşerek yitirdikleri kimyasal, fiziksel ve bakteriyolojik özelliklerinin bir kısmını veya tamamını geri kazandırabilmek ve/veya boşaldıkları alıcı ortamın doğal, fiziksel, kimyasal, bakteriyolojik ve ekolojik özelliklerini değiştirmeyecek hale getirebilmek için fiziksel (mekanik), kimyasal ve biyolojik arıtma işlemlerinin biri veya birkaçı bir arada uygulanır [2,3].

Fiziksel yöntemler: Genel olarak fiziksel işlemler sayıca fazladır. Atık suyun içerdiği askıda kolloidal partikülleri ve diğer iri maddeleri sudan ayırarak, ileriki proseslere arıtmak üzere hazırlayan yöntemlerdir. Bu yöntemler çöktürme (sedimentasyon), yüzdürme (flotasyon), nötrleştirme, eleme, öğütme gibi fiziksel işlemleri içerir.

Biyolojik yöntemler: Biyolojik arıtım, atık su içindeki çözünmüş ya da asılı organik maddelerin mikroorganizmalarla parçalanarak kararlı inorganik bileşiklere dönüştürülmesi ve çökebilen mikroorganizmaların oluşturulmasıdır. Organik kirleticilerin parçalanarak zararsız maddelere dönüştürülmesi genellikle inaktif (ölü) mikroorganizmalar tarafından gerçekleştirilmektedir. Biyosorpsiyon bu amaçla kullanılan en önemli yöntemdir.

Kimyasal yöntemler: Kimyasal arıtım atık sudaki bileşiklerin kimyasal yapısını değiştirerek onları arıtmaya yarar. Bu yöntemde mekanik arıtmada

çöktürülmesi ve giderilmesi mümkün olmayan maddelerin çeşitli kimyasal maddelerle çökmeleri sağlanır. Kimyasal çöktürme, klorlama, adsorpsiyon ve ozonlama başlıca kullanılan kimyasal yöntemlerdir [4,5].

Aktif karbon adsorpsiyonu, iyon değişimi, çözücü ekstraksiyonu, ters ozmoz, elektrodializ, kimyasal indirgeme ve yükseltgeme gibi fizikokimyasal yöntemler suların daha ileri düzeyde arıtılması amacıyla kullanılan diğer yöntemlerdir.[5].

2.1.4. Boyarmadde ve Ağır Metal Kirliliği İçeren Atıksular

2.1.4.1. Boyarmadde Kirliliği İçeren Atıksular ve Arıtım Yöntemleri

Sentetik boya içeren atıksular tekstil, kağıt, gıda, kozmetik ve ilaç endüstrilerinden kaynaklanmaktadır [7,8,9,10,11]. Tekstil endüstrisi, diğer endüstriyel sektörlere nazaran deşarj hacmi ve çıkış suyu kompozisyonları göz önüne alındığında çevreyi en çok kirleten endüstri olarak nitelendirilmektedir. Bu prosesler doğal fiberlerin, boyaların, proses yardımcıları ve ürünlerin çeşitliliğinden dolayı geleneksel arıtma tesisleriyle yeteri kadar arıtılamayan, aşırı karmaşık kimyasal yapı ve çeşitlilikte atık su açığa çıkarmaktadır. Ayrıca tekstil atıksuyunun kimyasal kompozisyonu tüketici eğilimlerine göre hızla değişim göstermektedir [11,12,13].

Farklı kimyasal yapıda olan boyarmaddeler, genel olarak kromofor ve fonksiyon grubu olmak üzere iki bileşenden oluşmaktadır. Kromofor boyanın rengi için önemli bir bileşendir. Bir ya da birden çok bağ içermektedir. Bu bağlar değişkendir ve ışığı absorplayarak boyanın parlak ve renkli görünümünü sağlamaktadırlar. Boyalarda en yaygın kullanılan kromofor grubu azo grubudur. Diğer önemli gruplar ise indigo ve sülfür içermektedir. Fonksiyonel grup, boyanın pamuk ya da yün ipliğine bağlanmasını sağlamaktadır. Farklı tip tekstil materyallerinin boyanması için farklı tip fonksiyonel gruplar kullanılmaktadır. Dünyada yılda bir milyon ton boya üretilmektedir ve azo boyalar dünyada % 60-70 gibi bir kullanım oranına sahiptir ve pamuklu kumaş boyamada kullanılmaktadır. Bu boyalar genelde $N=N$ şeklinde karakterize edilmektedir[14, 8, 10]. İndigo boyalar da pamuklu kumaşları işleyen tekstil endüstrisinin önemli bir kısmını teşkil etmektedir. İndigonun en önemli uygulaması, kot kumaşların ve diğer mavi ve

pamuklu giysilerin boyanmasıdır. İndigo boyalar suda çözünmediği için karmaşık bir uygulama prosesine sahiptir. Günümüzde bu boyanın kullanımı, boyanın indirgenerek suda çözünebilir (leuco indigo) hale dönüştürülmesi ile yapılmaktadır. Modern tekstil boyama proseslerinde, indigo boyaların indirgenmesi sodyum ditiyonit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) gibi güçlü indirgenler ile yapılmaktadır. Bu durum boyama banyoları çıkış suyu yıkama sularında ciddi kirlenme problemlerine neden olmaktadır. İndirgeyici maddeler geri dönüştürülemeyen türlere yükseltgenmekte; sülfid, sülfat, tiosülfat ve toksik sülfid gibi maddeler boyama ünitelerinden gelen atıksuyu kirletmektedir. Ayrıca yükseltgenme reaksiyonlarına hassas boyama banyolarının kararlı hale getirilmesi için kullanılan indirgeyici maddelerin gereğinden fazla kullanılması sonucunda atıksularda, aerobik arıtım sürecini olumsuz etkileyecek düzeyde ditiyonit bulunabilmektedir [11, 13]. Ticari başarı için renklendirme anahtar faktördür. Bunun yanında mamul üzerindeki rengin yıkama, ışık, kuru temizleme ter vb. dış faktörlere dayanımının, yani haslıklarının, yüksek olması amacıyla boyarmadde yapılarında yapılan modifikasyonlar bu boyarmaddelerin geleneksel atıksu arıtım sistemlerine karşı da dayanım göstermelerine neden olmuştur. Boyarmaddelerin yapıları arıtım işlemlerine karşı davranışı belirlediği gibi boyarmaddelerin liflere bağlanma yetenekleri, dolayısıyla atıksuda kalan boyarmadde miktarları da farklılık göstermektedir. Tekstil boyamacılığında kullanılan farklı boyarmaddelerin uygulama alanları ve fikse oranları Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Boyarmadde karakteristikleri ve özellikleri [13].

Boyarmadde	Karakteristik	Lif	Fikse oranı %	Tipik kirleticiler
Asit	Suda çözünebilir anyonik bileşikler	Poliamid, yün	80-93	Renk, organik asitler
Bazik	Suda çözülebilir parlak renkli	Akrilik bazı polyesterler	97-98	renk
Direkt	Suda çözülebilir anyonik bileşikler	Selüloz, rayon	70-95	Renk, katyonik fiksator, yüzeyaktif madde, köpük kırıcı, egalizatör
Dispers	Suda çözünmez	Poliester asetat diğer sentetikler	80-92	Renk, organik asitler, keriye, egalizatör, köpük kırıcı, dispergatör
Reaktif	Suda çözülebilir anyonik bileşikler	Selüloz ve türevleri, yün	60-90	Renk, tuz, alkali, köpük kırıcı ve yüzey aktif maddeler
Kükürt	Kükürt içeren organik bileşikler	Selüloz ve türevleri	60-70	Renk, alkali, oksidatif ve redüktif maddeler

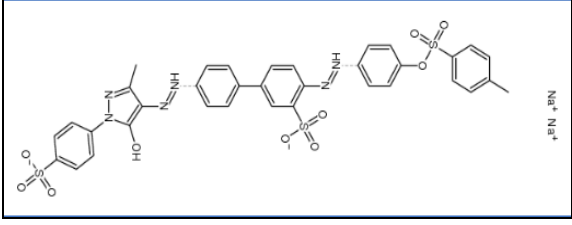
Boyalar yalnızca estetik problemlere değil, biyolojik girişimlere, ışığa, sıcaklığa ve oksidasyona direnç gösterirler. Renkleri, biyolojik olarak parçalanmamaları ve canlılar üzerinde potansiyel toksisite oluşturmaları nedeni ile

atıksu arıtımında problem yaratmaktadır [9,13,15]. Tekstil endüstrisinde Türkiye’de mevcut arıtma prosesleri istenen renk ve KOİ giderimini sağlayamamakta ve alıcı ortama deşarj limitleri aşılmaktadır. Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği’nde renk standardı olmadığından boyar maddeleri içeren arıtma tesisi çıkış suları alıcı ortam kalite görüntüsünü estetik açıdan bozmaktadır. Doğal su kütlelerinde rengin varlığı nedeni ile estetik bozunma meydana gelmekte ve çözünmüş oksijen geçirirliği engellemektedir. Su kültüründe çözünmüş oksijenin azalması su ortamında hayatı ciddi şekilde etkilemektedir.

Tekstil endüstrisi atıksularının arıtımında kullanılan başlıca prosesler Fenton prosesi, adsorpsiyon, iyon değişimi, membran prosesler, kimyasal oksidasyon, kimyasal çöktürme yöntemleri olarak sıralanabilir [8,16, 13].

Reaktif Boyarmaddeler Ve Özellikleri: Reaktif boyalar selüloz ile kimyasal bir bağ oluşturan ve suda çözülebilen boyalardır. Reaktif boyamanın avantajı, temiz ve parlak renk tonları ile iyi ışık ve yıkama mukavemeti sağlamasıdır [8]. Dolayısıyla bu boyalar yüksek haslıklara sahiptirler. Boya banyolarında sıvı içerisinde yaklaşık 1000 mg/L civarında boya konsantrasyonunda bulunurlar. Reaktif boyaların hidrolizi kolaydır, fakat kumaşta tutunamayan miktarları oldukça fazladır [8]. Başlangıçtaki boya miktarının % 40’ı kumaşa fikse edilmeden kalmakta ve atıksuya geçmektedir. Çizelge 2.2’ de bu çalışmada kullanılan ticari adı acid orange 63 olan Reaktif Supranol Yellow (SY) boyarmaddesinin bazı önemli özellikleri verilmiştir [75].

Çizelge 2.2. Reaktif Supranol Yellow 4GL Boyarmaddesinin Özellikleri

Boyarmadde	Supranol Yellow
Molekül yapısı	
Molekülün ticari ismi	Acid Orange 63
Molekül Formülü	C ₃₅ H ₂₆ N ₆ O ₁₀ S ₃ Na ₂
Molekül Ağırlığı	832.8
CAS No.	15792-50-4
EG/EC No.	239-894-4

2.1.4.2. Ağır Metal Kirliliği İçeren Atıksular ve Arıtım Yöntemleri

Metallerin sucul ortamlara girişleri, doğal ya da insan kaynaklı olabilmektedir. Bu girişler, kayaların aşınması, topraktan süzülme, volkanik aktiviteler, madencilik çalışmaları, maden cevherinin ayrıştırılması, fosil yakıtların kullanımı, tekne ve gemi aktiviteleri, kentsel ve endüstriyel atıkların deşarjı ile olmaktadır [17,18,19]. Ayrıca bunlara orman yangınları ve rüzgar esintileri ile gelen tozlar da ilave olmaktadır. Bunun dışında yağmurlar, atmosferden okyanuslara kadmiyum, bakır, çinko ve özellikle kurşunun önemli miktarlarını taşımaktadır. Atmosferdeki bu metaller fosil yakıtların yanmasından ve uçucu organo-metal bileşiklerden kaynaklanır. Sucul ortamlara en önemli metal girdileri ise endüstriyel deşarjlarla olmaktadır [18].

Ağır metaller endüstrinin birçok dalında yaygın olarak kullanılmakta ve atık olarak doğaya karışabilmektedir. Metal kirliliği içeren atıksuları, başlıca maden işletmeleri (kurşun, çinko, demir, bakır, gümüş, krom, altın ve uranyum eldesine yönelik süreçler sonucunda), metal endüstrileri (demir-çelik, bakır, çinko, krom vb)

ve diğer metal kaplama, kurşun batarya, seramik, matbaacılık, fotoğrafçılık, tekstil, elektrik - elektronik, kimya, boya ve otomotiv endüstrileri oluşturmaktadır [7, 17, 19, 20, 21, 22,23,24].

Organizmalar üzerindeki etkilerine bağlı olarak metaller, kritik olmayan, toksik ve çok toksik olarak sınıflandırılır (Çizelge 2. 3). Bununla birlikte çok toksik sınıfında yer alan manganez, bakır ve çinko gibi elementler mikro besin elementlerinden olup; çoğunlukla iz elementler olarak gösterilirler.

Çizelge 2.3. Metallerin toksisitetlerine göre sınıflandırılması

Kritik olmayan	Toksik	Çok Toksik
Na, C, K, P, Li	Ti, Ga, Hf, La, Zr,	Be, As, Co, Se,
Mg, Fe, Rb, Ca, S,	Os, W, Rh, Nb, Ir,	Hg, Ni, Te, Tl, Cu,
Sr, H, Cl, Al, O, Br, Si	Ta, Ru, Re, Ba	Pd, Pb, Zn, Ag, Sb,
		Sn, Cd, Bi

Ağır metallerin sulu ortamlardan giderilmesinde kullanılan geleneksel yöntemler kimyasal çöktürme, iyon değişimi, aktif karbon ile adsorpsiyon, ters osmoz, filtrasyon ve membran teknolojileri şeklinde sıralanabilir [7, 17, 19, 21, 23]. Bu klasik metotlar ile ortamda bulunan metaller tam olarak giderilemeyebilir. Bunun dışında bu tekniklerin pahalı ekipman ve takip sistemleri gerektirmesi, fazla kimyasal ve enerji ihtiyacının olması, toksik çamur ve diğer atık ürünler oluşturması gibi dezavantajları vardır. Bu karakterdeki atıksulann arıtımında başarıyla kullanılabilecek fiziksel- kimyasal yöntemler (çökeltme, aktif karbon adsorpsiyonu, ters ozmoz, iyon değişimi, vb.) bulunmakla birlikte gerek arıtım süreçlerinin zorluklar içermesi, karmaşık oluşu, gerekse ekonomik açıdan pahalı ve arıtım verimliliğinin düşük olması nedeniyle endüstriyel uygulamalarda arzu edilmemektedir [7,19,20].

Ağır Metallerden Nikel(II) İyonunun Özellikleri : Nikel, 8B geçiş grubu elementidir. Genellikle masif, kompakt kitleler halinde, nadiren kristalli olarak bulunur. Ayırıcı özellikleri rengi, sertliği ve özgül ağırlığıdır. Norit ve gabro gibi magmatik kayalarda pirotin ile birlikte oluşur. Nikelin, kalkopirit ve nikel sülfürler, gümüş ve kobalt mineralleri ile birlikte hidrotermal damarlarda bulunur. Düzensiz kırıklıdır. Madensel parıltılıdır. Kırılmandır. HNO_3 'de çözünür ve çözelti yeşil renklidir. Kral suyunda çözünür. Karakteristik bronzumsu renkli, bakır kırmızı renklidir. Çizgi rengi ise kahverengimsi siyahtır. Nikel(II) iyonunun özellikleri Çizelge 2.4' de sunulmuştur.

Çizelge 2.4. Nikel(II) iyonunun özellikleri [23]

Adı, Kimyasal simge,	Nikel , Ni
Atom numarası	28
Element serisi	Geçis metalleri
Kristal Sistemi	Hegzagonal
Bağıl atom kütlesi	58,6934
Oda sıcaklığında	Katı
Erime noktası	1453°C
Kaynama noktası	2732°C
Yoğunluğu	8,9 g/cm ³
Atom çapı	1,62 Å
Elektronegatifliği	1,91
Yükseltgenme basamağı (sayısı)	2, 3
Radyoizotopları	Yok
Sertliği	5,5
Renk ve Seffaflık	Soluk bakır kırmızısı, kirlenince gri-siyah; Opak
Parlaklık	Metalik parlaklıkta

Nikelin Kullanım Alanları;

1. Kimya endüstrisinde; nikel alaşımları olarak metal korozyonuna maruz yerlerde, bazik solüsyonların dengelenmesinde ve petrol endüstrisinde,
2. Fabrikasyon ürünlerde; çatal, bıçak takımları, çekiç, pense gibi aletlerle diğer birçok ev ve hastane aletlerinin yapımında,
3. Uçak ve gemi endüstrisinde; nikel süper alaşımları yüksek ısıda basınç ve korozyona dayanıklı olduğundan, uçakların gaz türbinlerinde, jet motorlarının yapımında, ayrıca uçakların elektrolizle kaplanan bölgelerinde ve gemi yapımında tuz korozyonuna karşı engelleyici olarak,
4. Motorlu araçlar, elektrikli makineler ve parçalarında,
5. Yapı malzemelerinde, sıvı ve katı yağlarda hidrojenasyonu sağlamak üzere batarya ve yakıt hücrelerinde ve seramik malzemelerde emaye ile demir arasında bağlayıcı olarak kullanılmaktadır [23].

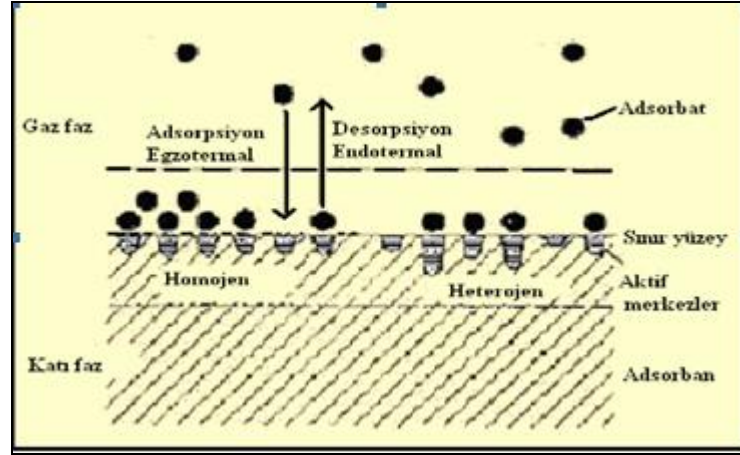
Nikel(II) Kirliliği İçeren Atıksular ; Maden, metal kaplama, elektro kaplama, metal işleme, boya, deri, tekstil ve petrokimya endüstrileri atıksuları genelde nikel(II) metal iyonlarını içermektedir.

2.2.ADSORPSİYON

Adsorpsiyon, akışkan fazda çözünmüş haldeki belirli bileşenlerin bir katı adsorbent yüzeyine tutunmasına (transferine) dayanan ve faz yüzeyinde görülen bir ayırma yöntemidir. Katı örgüsü içinde bulunan iyonlar çekim kuvvetlerince dengelenmiştir. Ancak katı yüzeyindeki atomların dengelenmemiş kuvvetleri, çözeltideki maddeleri katı yüzeyine çekerler ve yüzey kuvvetleri dengelenmiş olur. Bu şekilde çözeltideki maddelerin katı yüzeyine adsorpsiyonu gerçekleşir. Katı yüzeyinde tutunma işleminin gerçekleşebilmesi için, çözünmüş maddenin çözeltiden uzaklaştırılması, çözücünün katı yüzeyden uzaklaştırılması ve çözünmüş maddenin yüzeye tutunması gerekmektedir. Yüzeye tutunan madde adsorblanan, yüzeyinde tutunmanın gerçekleştiği madde ise adsorblayan olarak adlandırılır [25,6].

Günümüzde adsorpsiyon, birçok doğal fiziksel, kimyasal ve biyolojik işlemde önem taşımaktadır. Ayrıca adsorpsiyon prosesi, atıksulardaki organik ve kimyasal kirleticilerin uygun bir katı yüzey üzerine tutularak giderilmesi işleminde de sıklıkla

kullanılmaktadır. Şekil 2.1.'de katı faz üzerinde adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemi gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Katı faz üzerinde adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri

2.2.1. Adsorpsiyonun Sınıflandırılması

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

a) Fiziksel Adsorpsiyon : Katı yüzey ile adsorplanan madde molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri sonucu oluşan adsorpsiyon olayıdır. Adsorpsiyon sonucu yoğunlaşma enerjisinden biraz fazla ısı açığa çıkar. Adsorpsiyon ısı 4 kcal/mol (20 kJ/mol)' den düşük etkileşimler sonundaki tutunmalara fiziksel adsorpsiyon denir. Fiziksel adsorpsiyon sırasında atom, molekül ya da iyon şeklindeki adsorplanan tanecikler ile katı yüzeyi arasında uzun mesafeli fakat zayıf olan Van der Waals çekim kuvvetleri etkindir. Fiziksel adsorpsiyonda gaz ya da sıvı moleküllerinin katı yüzeyine Van der Waals kuvvetleriyle tutunması çok tabakalı olabilmektedir. Tüm fiziksel adsorpsiyonlar ekzotermiktir. Adsorplayan-adsorplanan ikilisinin türüne bağlı olmayan fiziksel adsorpsiyon tersinir bir olaydır; yani adsorpsiyon meydana

geldikten sonra desorpsiyon da meydana gelir. Düşük sıcaklıklarda gerçekleştiğinden, sıcaklık arttıkça adsorpsiyon hızı azalır [25, 2, 3].

b) Kimyasal Adsorpsiyon: Adsorplanan madde ile katı yüzey arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi ile oluşan adsorpsiyondur. Adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı tepkime ısısından daha büyüktür (EA, 4-100 kcal/mol (20-400 kJ/mol) aralığında). Kimyasal adsorpsiyon sırasında tanecikler ile yüzey arasında bir kimyasal bağ ve de genellikle kovalent bağ oluşmaktadır. Çoğu kimyasal adsorpsiyonlar ekzotermik olduğu halde hidrojen gazının cam üzerinde tutulması gibi bazı kimyasal adsorpsiyonlar endotermik olabilmektedir. Kimyasal adsorpsiyon yalnızca tek tabakalı olarak gerçekleşmektedir. Adsorplanan-adsorplayan ikilisinin türüne bağlı olan kimyasal adsorpsiyon tersinmez bir olaydır. Yüksek sıcaklıklarda gerçekleştiğinden, sıcaklık arttıkça adsorpsiyon hızı da artar [26,3,27].

c) İyonik Adsorpsiyon : Elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile iyonlar yüzeydeki yüklü bölgelere tutunmaktadır. Burada adsorplayan ile adsorplananın iyonik güçleri önemlidir. İyonlar eşyüklü ise daha küçük olan tercihi olarak yüzeye tutulur [3].

Adsorplayıcı Katılar: Metaller ya da plastikler de dahil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun ya da olmasın tüm katılar az ya da çok adsorblama gücüne sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katılar, kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleri şeklinde; yapay katılar ise aktif kömürler, yapay zeolitler, silikajeller, metal oksitleri, katalizörler ve bazı özel seramikler olarak sayılabilir [6].

2.2.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyonu etkileyen en önemli faktörler ortam pH'ı, ortam sıcaklığı ve adsorbent ve adsorplananın başlangıç derişimi, karıştırma hızı, adsorplanan madde ve adsorbentin özellikleridir.

a) Ortam pH'ı: Hidronyum ve hidroksil iyonları kuvvetle adsorplandıklarından dolayı diğer iyonların adsorpsiyonu çözelti pH'ından etkilenir. Ayrıca asidik ya da bazik bileşiklerin iyonizasyon derecesi de adsorpsiyonu etkiler. Mikroorganizmalar tarafından ağır metal adsorpsiyonunun genelde bakır(II) iyonları için pH: 4 ve nikel(II) iyonları için pH: 5 değerlerinde gerçekleştiği gözlemlenmiştir.

b) Sıcaklık: Adsorpsiyon işlemi genellikle ısı veren bir tepkime (ekzotermik) biçiminde gerçekleşir. Bu nedenle azalan sıcaklık ile adsorpsiyon büyüklüğü artar. Açığa çıkan ısıнын genellikle fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma ve kristalizasyon ısıları mertebesinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal tepkime ısısı mertebesinde olduğu bilinmektedir.

c) Yüzey alanı: Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğundan, adsorpsiyon büyüklüğü spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorplayıcının geniş bir yüzey alanına sahip olması tercih sebebidir. Gözenekli ya da parçacıklı bir yapının yüzey alanının daha fazla olduğu bilinmektedir.

d) Adsorplanan madde türü: Adsorbentin hidrofobik (suyu sevmeyen) olduğu durumlarda, çözünenin sudaki çözünürlüğü ile adsorplama kapasitesi arasında ters orantı vardır. Metal iyonlarının hücre duvarı yüzeyine bağlanmasında, duvar yüzeyinde mevcut bulunan bazı polisakkaritler, proteinler ve lipidler ile bunların içinde mevcut bulunan karboksil, hidroksil, fosfat ve amino gruplarının etkin oldukları bilinmektedir.

e) Çözücü türü: Çözeltideki çözünürlük arttıkça çözücü-çözünen bağı kuvvetlenir, adsorpsiyon derecesi düşer.

f) Polarite: Kutuplaşmanın genel prensibinden dolayı, polar bir çözünen polar bir adsorbent tarafından, polar olmayan bir çözücünden daha çok adsorplanacaktır [26,2].

2.2.3. Adsorpsiyon Dengesi ve İzotermeler

Adsorpsiyon bir denge tepkimesine benzerdir ve çözeltide kalan ‘çözünen derişimi’ ile yüzeyde tutulan ‘çözünen derişimi’ arasında dinamik bir dengeye ulaşılıncaya kadar sürer. Bir adsorplayıcıda adsorplanan madde miktarı, adsorblanan derişimi ve sıcaklığa bağlıdır. Genellikle sabit sıcaklıkta adsorplanan madde miktarı, derişimin fonksiyonu olarak saptanır. Dengenin bu durumu çözünen katı ve sıvı fazlar arasında dağılımı, sabit sıcaklıkta dengedeki çözeltide kalan çözünen derişimi C_{den} ’ ye (mg kirletici/L atık su) karşı, katı adsorbentin birim kütlesinde adsorbe edilen çözünen miktarı, q_{den} (mg kirletici/g kuru mikroorganizma) grafiğe alınarak gösterilebilir. Genellikle doğrusal olmayan bu eğriler adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılır. Adsorpsiyon dengesi kurulduktan sonra adsorplanan maddenin çözelti fazındaki derişiminde bir değişiklik gözlenmez.

Adsorpsiyon dengesinin modellenmesinde en çok

- 1- Langmuir modeli,
- 2- Freundlich modeli,
- 3- Redlich-Peterson modeli,
- 4- Temkin modeli,
- 5- Brunauer - Emmett - Teller (BET) modeli, kullanılmaktadır.

2.2.3.1. Langmuir Modeli

Tek tabaka adsorpsiyonu için uyarlanmış teorik bir modeldir ve aşağıdaki varsayımları içerir:

- Adsorplanan moleküller arasında etkileşim yoktur, adsorplanmış madde miktarının birim yüzeye olan adsorpsiyon hızına herhangi bir etkisi yoktur.
- Katı yüzeyine adsorplanan moleküller tek tabaka şeklindedir.
- Adsorpsiyonun tamamı aynı mekanizma ile gerçekleşir, adsorplanmış yapılar birbirinin aynısıdır.
- Adsorplayan katının tüm konumları aynı aktiviteye sahiptir.
- Adsorbent homojendir.

Bu varsayımlara göre yapılan teorik model Esitlik 2.1 ile gösterilmiştir.

$$q_{den} = (Q^0 * b * C_{den}) / (1 + b * C_{den}) \quad (2.1)$$

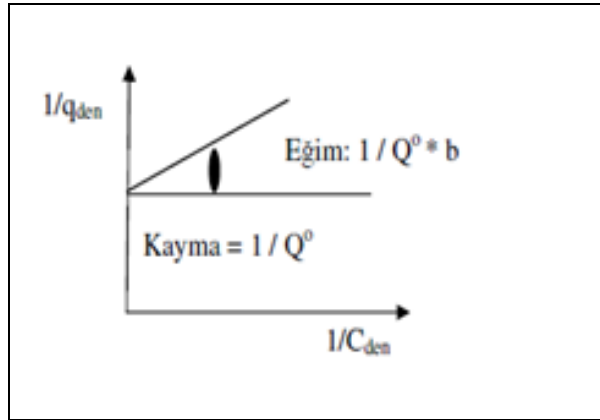
Bu eşitlikte q_{den} (mg/g), dengede birim adsorplayıcı kütleinde adsorblanan madde miktarı , C_{den} (mg/L) dengede çözeltide adsorplanmadan kalan madde derişimi, Q^0 (mg/g) yüzeyde tam bir tabaka oluşturmak için adsorplayıcının birim kütleinde adsorblanan madde miktarı, b (L/mg) adsorpsiyon entalpisi ile ilgili bir sabittir. Esitlik 2.2' den de anlaşıldığı gibi

$(b * C_d) \ll 1$ ise özgül adsorbsiyon çözeltideki adsorpsiyonun son derişimi ile orantılı,

$(b * C_d) \gg 1$ ise $q_{den} = Q^0$ dır.

Langmuir denklemi doğrusallaştırılırsa, Esitlik 2.2 elde edilir:

$$1 / q_{den} = (1 / Q^0 * b) * (1/C_{den}) + (1 / Q^0) \quad (2.2)$$



Şekil 2.2. Doğrusallaştırılmış Langmuier grafiğı

Şekil 2.2 ' den görüldüğü gibi, $1/C_{den}$ ' e karşı $1/q_{den}$ grafiğinin y eksenini kesim noktası $1/Q^0$ doğrunun eğimi ise $1 / Q^0 b$ ' yi verir. Q^0 ve b ' nin büyüklüğü yüksek adsorbsiyon kapasitesine işaret eder [26, 2, 28]

2.2.3.2. Freundlich Modeli

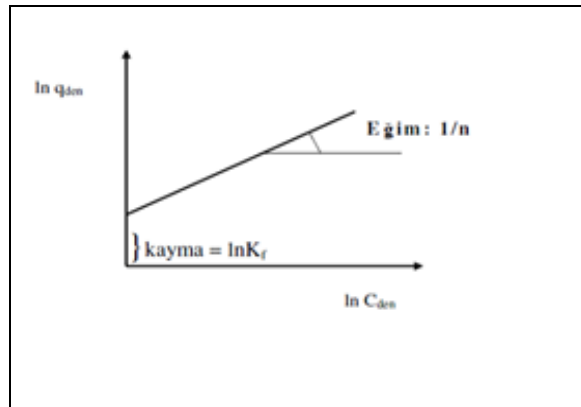
Adsorpsiyon ısısına bağılı olarak değişen heterojen yüzey enerjileri için Freundlich modeli tanımlanmıştır. Bu model, Langmuir modelindeki enerji ile ilgili

terimin (b), yüzey örtüsünün (q) bir fonksiyonu olarak değiştiği özel bir durumu ifade eder. Teorik olarak bu ifade ile sonsuz miktarda adsorpsiyona ulaşılabilir. Freundlich modeli Eşitlik 2.3 ile tanımlanır.

$$q_{den} = K_F \cdot C_{den}^{1/n} \quad (2.3)$$

K_F , sıcaklığa, adsorbente ve adsorplanan bileşene bağlı olarak, adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü gösteren adsorpsiyon sabiti ve n, adsorbsiyon siddetini gösteren adsorpsiyon derecesidir [17,18]. Eşitlik 2.3' ün doğrusallaştırılmış sekli Eşitlik 2.4 ile verilir.

$$\ln q_{den} = \ln K_F + (1/n) \cdot (\ln C_{den}) \quad (2.4)$$



Şekil 2.3. Doğrusallaştırılmış Freundlich İzoterm Model Grafiği

Şekil 2.3'den görüldüğü gibi, $\ln C_{den}$ 'ye karşı $\ln q_{den}$ grafiğinin eğiminden $1/n$, y eksenini kesim noktasından ise $\ln K_F$ bulunur. Freundlich eşitliğinde $n > 1$ olup n ve K_F parametreleri genellikle sıcaklık artışıyla azalır. K_F ve n değerlerinin büyük olması, adsorbentin, adsorpsiyona eğilimli ve adsorplama kapasitesinin yüksek olduğunu gösterir. Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri matematiksel olarak seyreltik çözeltilerden adsorpsiyonu karakterize ettiklerinden, ortalama derişim aralıklarında adsorpsiyon verileri her iki izoterme de uygunluk gösterir. Heterojen

yüzeylerdeki değişik aktif bağlanma merkezlerini içerdiginden, Freundlich modeli, Langmuir modelinden daha gerçekçi bir yaklaşımdır. Bu izoterm türü heterojen sistemlerin tanımlanmasında başarıyla kullanılabilir.

2.3. BİYOSORPSİYON

Biyolojik materyallerle özellikle inaktif mikroorganizmalarla sulu çözeltilerden organik (boyar maddeler vs) ve inorganik (ağır metal iyonu, radyoaktif elementler vs) kirliliklerin giderimi ve geri kazanılması biyosorpsiyon olarak tanımlanmaktadır [13, 16, 29, 30, 31, 32, 19, 4]. Biyosorpsiyon çözünen maddenin mikrobiyal hücre yüzeyine difüzyonu ile başlayan aktif alınımla ve pasif taşınım mekanizmalarını içeren doğal veya kontrolsüz bir süreçtir. Pasif alınımla, biyosorbent yüzeyindeki aktif merkezlere yüzey adsorpsiyonu, kompleks ve şelat oluşumu gibi mekanizmalarla gerçekleşirken, aktif alınımla ise, kirleticinin hücre içine alınımla şeklinde olup, kovalent bağ oluşumu, yüzey çöktürme, redoks reaksiyonları, hücre zarında stoplazmaya taşınım ve stoplazmadaki protein, lipit gibi yapılara bağlanma şeklinde gerçekleşir. Pasif alınımla genellikle hızlı ve tersinir bir şekilde gerçekleşirken, aktif taşınım yavaş ve tersinmezdir. Biyosorpsiyon hem teknik hem de ekonomik temelde istenilen bir yöntemdir. İlk olarak radyoaktivite daha sonra metal iyonlarının giderilmesi üzerinde yapılan biyosorpsiyon çalışmalarından sonra, son yıllarda tekstil atık sularından boya gideriminin önem kazanması ile çalışmalar bu yönde olmuştur. Bu anlamda yapılan biyosorpsiyon çalışmalarında oldukça yüksek verimlerde sonuçlar elde edilmiştir. Elde edilen yüksek verim ve biyosorpsiyonun diğer arıtım yöntemlerine nazaran çok daha düşük maliyet gerektirmesi bu yöntemi üstün kılmaktadır [14, 27, 20, 29, 36].

Mikroorganizmalar ile organik madde ve ağır metal giderimi üzerine bugüne kadar bir çok çalışma yapılmıştır [27, 34, 35]. Ancak bilindiği gibi endüstriyel atık suları çok sayıda ağır metal iyonunu ve organik kirleticiyi bir arada içermektedir. Çalışmaların endüstriye uygulanabilmesi için iki veya daha çok bileşenin birlikte giderilmesi gerekmektedir. Literatürde çoklu metal iyonu karışımıyla ilgili yeterli

sayıda biyosorpsiyon çalışması bulunmasına karşın, organik kirletici ve metal iyonunun birlikte bulunduğu ortamdan biyosorpsiyonla arıtımı üzerine araştırmalar oldukça az ve yenidir.

2.3.1. Biyosorpsiyon Proseslerinde Kullanılan Mikroorganizmalar

Mikroskop altında görülebilen ve çoğunlukla tek hücreli olan küçük canlılar mikroorganizma olarak adlandırılır. Mikroorganizmalar doğada, su ve toprakta, bazı gıda maddelerinde, gelişmiş canlıların deri ve bağırsaklarında, organik maddelerde hemen her yerde bulunurlar.

Mikroorganizmaları çeşitli şekillerde gruplandırabilmek mümkündür. Kullandıkları besin yönünden inorganik hammadde kullanarak çoğalan mikroorganizmalara litotrof, organik besin kullanarak çoğalanlara organotroflar denir. ihtiyacı olduğu karbonu organik bileşiklerden sağlıyorsa hetotrof, CO₂'den sağlıyorsa ototrof mikroorganizma denir. Enerji kaynağı olarak güneş ışığı kullananlara fototrof, enerjiyi kimyasal maddelerden sağlayan mikroorganizmalara kemotrof denir. Ayrıca oksijen ihtiyacına göre de aerobik, anaerobik fakültatif ve mikroarofilik olmak üzere dört gruba ayrılırlar. Besin ortamı pH'ı da mikroorganizmaların besinlerden yararlanma verimleri üzerinde etkilidir.

Canlılar alemi genel olarak üç grupta incelenebilir:

- a. Protistalar
- b. Bitkiler
- c. Hayvanlar

Protista grubundaki canlılar da iki sınıfa ayrılırlar:

- a. Prokaryotlar: En ilkel tek hücreli canlılar olan bu grubun başlıcaları: Bakteriler ve mavi-yesil alglerdir.
- b. Ökaryotlar: Prokaryotlardan daha gelişmiş canlılar grubudur. Hücre yapılarında farklılıklar vardır. Mantarlar (şapkalı mantarlar, küfler ve mayalar), tek hücreli hayvanlar (protozoalar) ve su yosunları (algler) bu gruba girerler. Ökaryotlar içinde

yer alan algler ise şunlardır: *Rhodophyta* (kırmızı algler), *Cryptophyta*, *Pyrrtophyta*, *Bacilloriophyta*, *Phaeophyta* (kahverengi algler), *Chrysophyta*, *Xanthophyta*, *Euglenophyta*, *Charophyta*, *Chlorophyta* (yeşil algler). Yaşayan ya da yaşamayan mikroorganizmalar seçici olarak atıksulardaki inorganik iyonları biriktirme ve ayırtmada yüksek bir potansiyele sahiptir. Mikroorganizmaların bu özelliğinden faydalanılarak, atıksularda bulunan ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması düşünülmüştür [36].

2.3.2. Biyosorpsiyon Verimi

Biyosorpsiyon verimi, dengede biyosorbentin biyosorpladığı bileşen derişiminin, baslangıç bileşen derişimine oranı olarak Eşitlik 2.13 ile tanımlanmıştır.

$$\% Ad = \frac{C_{ad,dan}}{C_o} \times 100 \quad (2.13)$$

C_o : Baslangıç bileşen derişimi (mg/L)

$C_{ad,d}$: Dengede, biyosorplanan bileşen derişimidir.(mg/L)

2.3.3. Biyosorpsiyon Mekanizması

Biyosorpsiyon ile giderim prosesi çözünenin biyosorbenti çevreleyen film tabakasından biyosorbentin dış yüzeyine kütle aktarımı ile başlar, çözünenin yüzeyden biyosorbent yüzeyindeki aktif bölgelere aktarımı ve sorpsiyonu ile tamamlanır. Biyosorpsiyon üzerindeki kütle aktarım mekanizmanın nasıl gerçekleştiğini araştırmak için, Sınır Tabaka Difüzyon (dış kütle aktarımı) modeli, Tanecik içi Difüzyon (Weber Morris modeli), biyosorpsiyon basamaklarından hangisinin hız sınırlayıcı basamak olduğunu belirlemek için de Yalancı (Pseudo) Birinci Mertebe kinetik modeli verilere nasıl uygulanacağı aşağıdaki bölümlerde sunulmuştur.

2.3.3.1. Sınır Tabaka Difüzyon (Boundary-Layer) Modeli

Sınır tabaka difüzyon modeli $t=0$ anında tanecik içi difüzyonunun olmadığı kabulüne dayanır. Çözeltideki çözünen derişiminin zamana bağılı değışimi sıvı-katı kütle aktarım katsayısı β_L 'ye Eşitlik 2.14 ile bağılıdır[37,38]

$$\left[\frac{dC_t}{dt} \right] = [-\beta_L S (C - C_s)] \quad (2.14)$$

Eşitlik 2.14'de, β_L dış kütle aktarım katsayısını (cm/dk), C_t herhangi bir t anında çözünen derişimini (mg/L), C_s tanecik yüzeyindeki sıvı faz çözünen derişimini (mg/L) göstermektedir. S ise, kütle aktarımı spesifik yüzey alanını (cm²/cm³) ifade etmektedir. $t=0$ anında, $C=C_0$ ve $C_s=0$ kabulleri yapıldığında eşitlik 2.14, eşitlik 2.15 şeklinde düzenlenebilir.

$$\left[\frac{d\left(\frac{C_t}{C_0}\right)}{dt} \right]_{t \rightarrow 0} = [-\beta_L S] \quad (2.15)$$

Bu eşitlikte, C_0 başlangıç çözünen derişimini (mg/L) ve

Eşitlik (2.15)' ye göre C_t/C_0 'ın zamanla değışimini gösteren eğriye, $t = 0$ ' da çizilen teğetin eğiminden $-\beta_L * S$ hesaplanabilir.

2.3.3.2. Tanecik İçi Difüzyon (Weber-Morris) Modeli

Karıştırma hızının denge üzerindeki etkisi önemsiz olduğu durumlarda veya çok iyi karıştırılan kesikli sistemlerde, proses için dış kütle aktarımının önemi oldukça azalır. Böyle durumlar için geliştirilmiş Tanecik İçi Difüzyon (Weber-Morris) modelinde, tanecik içi difüzyonun hız belirleyici basamak olduğu kabul edilmektedir. Bu model Eşitlik 2.16 ile gösterilmektedir [39].

$$q_t = [K_i * t^{1/2}] \quad (2.16)$$

Eşitlik 2.16' da, q_t (mg/g), herhangi bir t anında adsorplanan madde miktarı, K_i ise tanecik içi difüzyon modeli hız sabitidir (mg/g.dak^{1/2}). Tanecik içi difüzyon yatışkın olmayan bir prosestir ve K_i 'nin değerleri çözünen molekülleri tanecik içindeki adsorpsiyon bölgelerine ilerledikçe azalır[40]. Sulu çözeltilerden çözünenin adsorpsiyonu için, yüzey göçünün önemi daha azdır ve iç difüzyon direnci genellikle kütle aktarım prosesinde daha etkindir. Bir çok proses için bu modele göre sürenin kareköküne karşı birim adsorbent kütleinde giderim (q) miktarı grafiğe geçirildiğinde, dış kütle aktarımını gösteren eğimli kısmın ardından tanecik içi difüzyona ait lineer kısım ve daha sonra denge eğrisi gözlemlenmiştir [30,39].

2.3.4. Adsorpsiyon Termodinamiği

Termodinamik uygulamalar için yapılan en önemli kabul tüm ölçümlerin sistem dengedeyken yapıldığıdır. Adsorpsiyonda, adsorbent çözelti ile temas ettirildiğinde adsorplanma çok hızlı bir şekilde başlar daha sonra yavaşlar ve en sonunda sabitleşir. Bu anda sistem durgun değil dengededir; yani adsorpsiyon hızı desorpsiyon hızına eşit olmaktadır. Bu da adsorpsiyon prosesinin dengede tersinir bir sistem olduğunu ve termodinamik çalışmaların adsorpsiyon işlemine uygulanabileceğini göstermektedir. Termodinamiğin I. yasası bir durumdan başka bir duruma geçişteki enerji değişimi ve enerji değişiminin gerçekleşebileceği iki mekanizma: ısı ve işi ifade eder. Enerjinin korunumu olarak bilinen bu yasa şu şekilde gösterilebilir:

$$\Delta U = q - w \quad (2.17)$$

Eşitlik 2.17'den görüldüğü gibi net enerji değişimi kazanılan ısı ile kaybedilen iş arasındaki farka eşittir. Anlık bir prosesin özelliklerini incelemek için öncelikle düzensizlik (entropi) kavramı düşünülmelidir. Bir prosesin olduğu sistem izole edilirse (enerji ve kütle alış-verişine izin verilmezse) anlık bir proses düzensizliğin artışıyla karakterize edilebilir. Düzensizliğin direkt ölçütü olan termodinamik fonksiyon entropidir (S). İzole bir sistemdeki anlık proses için entropi değişimi (ΔS) pozitifdir. Kapalı çevre ile enerji aktarımının olduğu, kütle aktarımının

olmadığı bir sistem için anlık proses için ΔS 'nin pozitif olması sınırlaması geçerli değildir. Burada entropi değişimi pozitif, negatif veya sıfır olabilir. Termodinamik olarak tersinir bir proses için I. yasa şu şekilde yazılabilir:

$$\Delta U = q_{rev} - w_{max} \quad (2.18)$$

Sabit sıcaklıkta q_{rev} 'in entropiyle ilişkisi:

$$T \cdot dS = dq_{rev} \text{ veya } dS = \frac{dq_{rev}}{T} \quad (2.19)$$

Başlangıç ve bitiş arasındaki sonlu bir değişim için:

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T} \quad (2.20)$$

yazılabilir. Eşitlikten de görüldüğü gibi, entropi birimi (J/mol K) dir. İzole edilmemiş kimyasal reaksiyonlar için çevrenin entropi değişimi de gözönüne alınmalıdır.

$$\Delta S (\text{izole olmayan sistem}) + \Delta S (\text{çevre}) = \Delta S (\text{toplam sistem}) > 0$$

Reaksiyonun anlık olması için artması gereken toplam entropidir. Bir kimyasal reaksiyonun yönünü tayin etmek için başka bir kritere daha ihtiyaç vardır. Bu termodinamik fonksiyon Serbest enerji değişimidir ve şu şekilde tanımlanır:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.21)$$

ΔG 'nin birimi J/mol'dür. Sabit sıcaklıktaki bir proses için:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.22)$$

ΔG , sistemin kimyasal potansiyelinin bir ölçütü olarak alınabilir. Reaksiyon esnasında, sistem yüksek potansiyelden düşük potansiyele yönelir. ΔG 'nin pozitif değer alması termodinamik açıdan imkansızdır. $\Delta G=0$ ise proses tersinir ve dengededir. ΔG ile denge sabiti K_c 'nin nicel ilişkisi Eşitlik 2.15 ile verilir:

$$\Delta G = - RT \ln K_c \quad (2.23)$$

Eşitlik 2.22 ve 2.23 birleştirilirse;

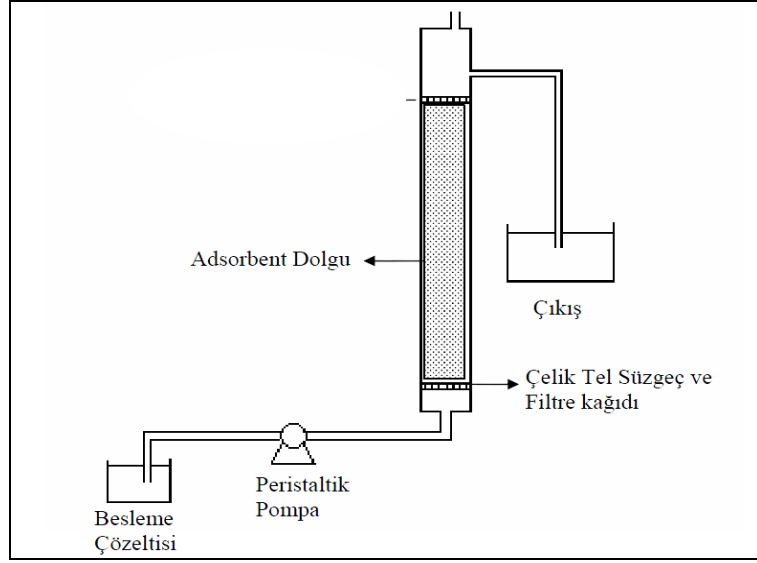
$$\ln K_c = \left(\frac{\Delta S}{R} \right) - \left(\frac{\Delta H}{RT} \right) \quad (2.24)$$

elde edilir. Eşitlik 2.24'e göre $\left(\frac{1}{T} \right)$ 'ye karşılık $\ln K_c$ değerleri grafiğe geçirildiğinde eğimi $-\left(\frac{\Delta H}{R} \right)$, kayması $\left(\frac{\Delta S}{R} \right)$ olan bir doğru elde edilir. Eğim ve kayma değerlerinden çalışılan sistemlere ait ΔH ve ΔS değerleri bulunur [39,40].

Denge sabiti [$K_c = (C_{ad,d}/C_d)$], dengede adsorbent yüzeyine adsorplanan çözünen derişiminin (mg/L) çözeltide adsorplanmadan kalan çözünen derişimine (mg/L) oranıdır.

2.3.5. Sürekli Sistemde Çalışan Dolgulu Kolon İle Adsorpsiyon

Adsorbent partiküllerin doldurulmasıyla elde edilen ve sürekli düzende çalışan dolgulu kolonlar, gaz veya sıvı akışkanlardan adsorpsiyon işlemlerinde geniş ölçüde kullanılmaktadır. Dolgulu kolonlar, büyük hacimli atıksu arıtımında sürekli kullanılabilmesi, arıtılmış suyun sistemden kolaylıkla ayrılabilmesi, sistem denetiminin kolay olması bakımından oldukça avantajlı sistemlerdir. Bu tür sistemler, kesikli sistemlere nazaran daha karmaşıktır [76]. Dolgulu kolonda adsorpsiyon sırasında, akışkan ve katı fazlardaki adsorplanan derişimi yatağın konumuyla değiştiği gibi zamanla da değişir. Şekil 2.4. 'de çalışmalarda kullanılan sabit yataklı kolonun şekli verilmiştir.

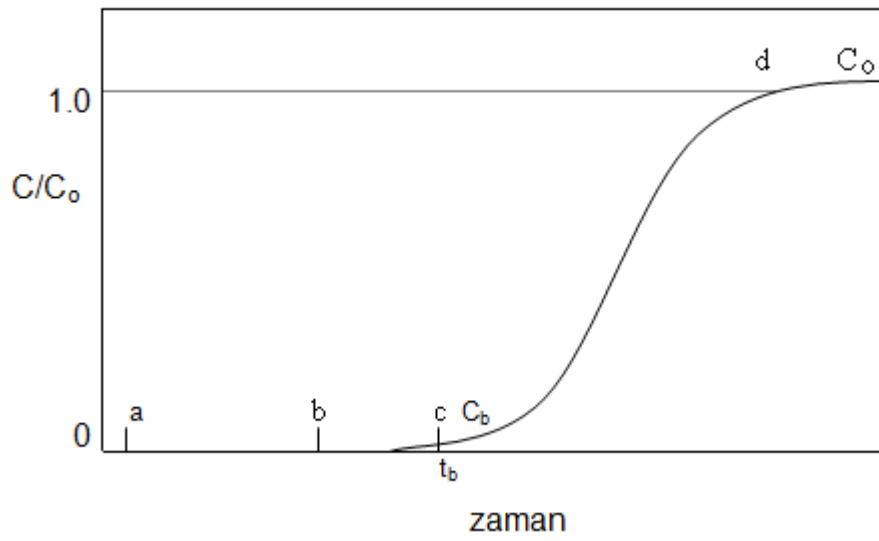


Şekil 2.4: Çalışmalarda kullanılan sabit yataklı kolon

2.3.5.1. Kırılma (Breakthrough) Eğrilerinin Elde Edilmesi

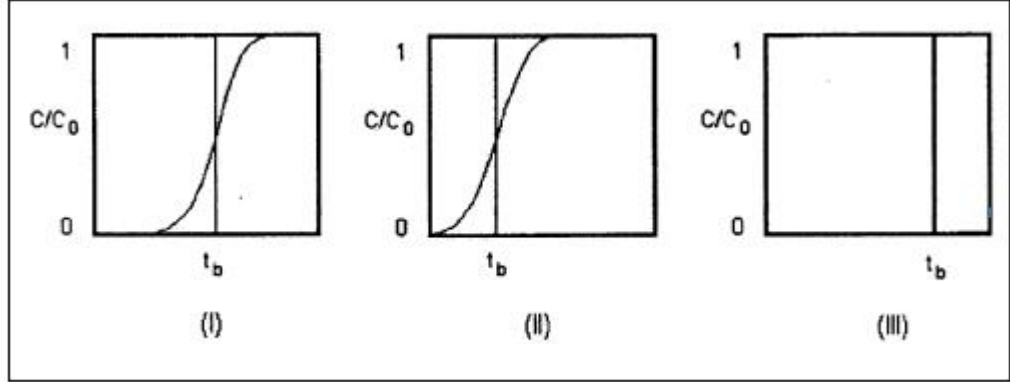
Dolgulu kolonda çıkış derişimi/besleme derişimi (C/C_0)'ne karşı toplam akış süresi (t) veya toplam kolona yollanan çözelti hacmi (V, mL) grafiğe alınarak o kolona ait kırılma eğrisi elde edilir. Dolgulu kolonda adsorpsiyon kolonun sıvı girişine yakın tabakalarında başlar. Eğer kolon yeteri kadar yüksekse Şekil 2.5.'de gösterildiği gibi ilk anda kolon çıkışında hemen hemen hiç adsorplanan kalmaz ($C/C_0=0$). Çözelti kolonda akmaya devam ettiğinde, doymun bölge zamanla kolon boyunca ilerler. Doymun bölgenin kolon içerisindeki ilerleme hızı, sıvının akış hızından çok daha yavaştır. Yatağın çözeltiyle ilk karşılaştığı tabaka pratik olarak doymuştur ve akışkan yığınının adsorpsiyonu derişim değışimlerinin çabuk olduğu doymun bölgenin sonunda gerçekleşir. Bir müddet sonra (b) ile gösterildiği gibi kabaca yatağın yarısı çözeltiyle doyurulmuştur. Fakat C/C_0 oranı hala sıfırdır. Zamanla doymun bölge yatak sonuna yakın pozisyona kadar ilerler ve çözeltideki çözünen derişimi aniden farkedilir bir şekilde yükselir. Bu durum Şekil 2.5.'de gösterildiği gibi kırılma eğrisinde ilk yükseliş değerin okunmasına sebep olur. Bu derişim değeri (C_b) kırılma noktası (breaking point) olarak adlandırılır. Daha sonra çıkan akımdaki çözünen derişimi hızla artar, bu adsorpsiyon bölgesi boyunca yatağın sonuna kadar devam eder ve (d) noktasından hemen sonra C_0 değerine çok yaklaşmış

olur ($C/C_0=1$). Bu andan itibaren eğer çözelti akmaya devam ederse, tüm tanecikler besleme çözeltisiyle dengeye gelinceye kadar adsorpsiyonda çok az bir etki görülür. Kırılma eğrisinin şekli ve görülme zamanı sabit yatak adsorplayıcılarının çalıştırılma yöntemini büyük ölçüde etkiler. Eğri genellikle S şeklini alır fakat dik olabileceği gibi daha yatay da olabilir [70].



Şekil 2.5: Dolgulu kolonda kırılma eğrisinin oluşumu

Adsorbent kapasitesinin büyük bir kısmı kırılma noktasına kadar kullanılmaktadır. Yatak uzunluğuna oranla eğer kütle aktarım alanı darsa, kırılma eğrisinin daha dik olması beklenir (Şekil 2.6.(I)). Kütle aktarımı bölgesi hemen hemen yatak kadar uzunsa kırılma eğrisi oldukça geniş S şeklinde olur (Şekil 2.6.(II)). Dar bir kütle aktarım bölgesi adsorbentin daha verimli kullanılır olması ve rejenerasyonda enerji maliyetinin düşürülmesi amacıyla istenilen bir durumdur. Eksenel dağılım etkisinin ve kütle aktarım direncinin olmadığı ideal durumlarda, kütle aktarım bölgesinin çok küçük olması ve kırılma eğrisinin tüm katı doyduğunda 0'la 1 (boyutsuz derişim eksen) arasında dik bir çizgi olarak şekillenmesi beklenir (Şekil 2.6 (III)) [67] .



Şekil 2.6: Dolgulu kolonda adsorpsiyon bölgesinin değişimi

2.3.5.2. Dolgulu Kolonda Denge Değerlerinin Tanımlanması

Dolgulu kolonda dengede adsorplanan boyarmadde miktarı (kolon kapasitesi) ($q_{den,dk}$), toplam akış süresi sonunda kolondaki biyosorbentün birim kütlesi başına adsorplanan boyarmadde miktarı olarak Eşitlik 2.25 ile tanımlanmıştır [58].

$$q_{den,dk} = q_{top}/W \quad (2.25.)$$

Burada,

$q_{den,dk}$: Dolgulu kolonda dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan boyarmadde/metal iyonu miktarı (mg/g),

q_{top} : Dolgulu kolonda toplam adsorplanan boyarmadde/metal iyonu miktarı (mg),

W : Kolondaki toplam adsorbent miktarı (g) dır.

Dolgulu kolonda toplam adsorplanan boyarmadde/metal iyonu miktarı (q_{top}), Eşitlik 2.26 yardımıyla bulunabilir.

$$q_{top} = A_{dk}Q / 1000 = \int_0^{t_{\infty}} C_{ad} Q dt / 1000 \quad (2.26)$$

Burada,

Q : Besleme akış hızı (mL/dk),

A_{dk} : Adsorpsiyon eğrisinin altında kalan (mg.dk / L) dır.

Adsorpsiyon eğrisinin altında kalan alanın bulunması amacıyla, belli bir besleme derişimi ve akış hızında, adsorplanan boyarmadde/metal iyonu derişimi(C_{ad}) zamana karşı grafiğe geçirilmiş ve adsorpsiyon eğrisinin altında kalan alan (A_{dk}) Eşitlik 2.26 ile hesaplanmıştır. Alan hesabı için Microcal Origin 6.0 programı kullanılmıştır.

$$A_{dk} = \int_0^{t_{\infty}} C_{ad} dt \quad (2.26)$$

Burada,

t_{∞} : Toplam akış süresi (dk),

C_{ad} : Adsorplanan boyarmadde/metal iyonu derişimi (mg/L) dir.

Dolgulu kolonda, dengede adsorplanmadan kalan boyarmadde/metal iyonu derişimi ($C_{den,dk}$) ise, toplam akış süresi sonunda, adsorplanmadan kalan boyarmadde/metal iyonu miktarının kolondan geçirilen toplam çözelti hacmine oranı olarak tanımlanmıştır ve Eşitlik 2.27' de verildiği gibidir.

$$C_{den,dk} = \left(\frac{M_{top} - q_{top}}{V_{top}} \right) 1000 \quad (2.27)$$

Burada,

$C_{den,dk}$: Dolgulu kolonda dengede adsorplanmadan kalan boyarmadde/metal iyonu derişimi (mg/L),

M_{top} : Dolgulu kolona toplam akış süresince yollanan boyarmadde/metal iyonu miktarı (mg),

V_{top} : Dolgulu kolondan geçirilen toplam çözelti hacmi (mL) dir.

Dolgulu kolona toplam akış süresince yollanan boyarmadde/metal iyonu miktarı (M_{top}) ise Eşitlik 2.28 ile tanımlanmıştır.

$$M_{top} = (C_o Q t_{\infty})/1000 \quad (2.28)$$

Burada,

C_o : Besleme boyarmadde/metal iyonu derişimi (mg/L)'dir.

2.3.5.3. Kolon Performansı (Kolon Verimi)'nin Hesaplanması

Dolgulu kolonda kolon performansı, ideal tıpa tipi akış kabulü yapılarak, adsorplanan toplam boyarmadde/metal iyonu miktarının dolgulu kolona toplam akış süresince yollanan toplam boyarmadde/metal iyonu miktarına oranı olarak tanımlanmıştır (Eşitlik 2.29).

$$(\% P) = \frac{q_{top}}{m_{top}} \times 100 = \left(\frac{\int_0^{t_{\infty}} C_{ad} dt}{C_o t_{\infty}} \right) \times 100 \quad (2.29)$$

2.3.6. Literatürdeki Adsorpsiyon/Biyosorpsiyon Çalışmaları

2.3.6.1. Mikroorganizmalar İle Metal Giderimi Çalışmaları

İlk olarak Tezuka 1968 yılında çözeltideki metal iyonları ile aktif çamur bakterisi üzerindeki negatif yüklü hücre yüzeyleri arasında iyonik bağ köprülerinin oluşarak metal adsorpsiyonunun gerçekleştiğini ileri sürmüştür. 1977 yılında da *Beveridge Bacillus subtilis*'in saf hücre duvarı ile çalışmış, mikroorganizma saf

hücre duvarının yüksek atom numaralı elementleri adsorpladığını ve daha sonra bu elementlerin geri kazanabileceğini göstermiştir [42].

Bu çalışmalardan sonra mikroorganizmalar ile metal giderimi çalışmaları hız kazanmıştır. Nakajima ve arkadaşları (1981), dondurulmuş kurutulmuş *Chloro regularis*'e çeşitli iyonların bağlanmasını çalışmışlar; eşmolar bir çözeltiden iyonların seçici birikimini gözlemişlerdir. Norberg ve Rydin (1983), bakır iyonlarının *Z. ramigera* bakterisine biyosorpsiyonunu kesikli ve sürekli sistemde çalışmış, kesikli sistemde biyosorpsiyon kapasitesinin daha yüksek olduğunu belirtmişlerdir [54]. Darnall ve arkadaşları (1986), *C. vulgaris*'e metal iyonlarının farklı pH değerlerinde seçici olarak bağlandığını gözlemlemişlerdir. Kong ve arkadaşları (1993), denitrifiye bir bakteri suşuna farklı pH değerlerinde Cr^{+6} 'nın, 50 günlük ölü hücrelere, taze hücrelere göre daha fazla adsorplandığını belirtmişlerdir [43].

Bu çalışmalardan sonra Türkiye'de ve dünyada bugüne kadar çeşitli endüstri atıkları, mayalar, algler, bakteriler gibi mikroorganizmalar ile ağır metal biyosorpsiyonu üzerine pek çok çalışma yapılmıştır. Bunlardan bazıları aşağıdadır. İleri ve arkadaşları (1994), tutuklanmış ve serbest inaktif *Rhizopus arrhizus* ile, sentetik çözeltilerden ve endüstriyel atıksulardan bakır giderimini çalışmışlar en yüksek giderimi tutuklanmış hücre ile sentetik çözeltilerden elde etmişlerdir [62].

Abu Al-Rub ve arkadaşları (2002), nikel(II) iyonlarının aktif ve inaktif *Chlorella vulgaris*'e biyosorpsiyonunu çalışmışlar. Langmuir izoterm modelinde maksimum biyosorplama kapasitesini veren Q^0 değerini inaktif alg için 1302 mg Ni(II)/g alg, aktif alg için 1088 mg Ni(II)/g alg bulmuşlardır. Ayrıca Ni(II) iyonlarının pH=5.0'ten yüksek değerlerinde çökmeye uğradığını gözlemlemişlerdir [45].

Seki ve arkadaşları (2002), kurşun(II) ve Kadmiyum(II) iyonlarının kahverengi alglerden *Kjellmaniella Crassifolia*'ya biyosorpsiyonunu çalışmışlar ve algin kalınlığı ile adsorpladığı su hacmi ile ilişki kurmuşlar. Kurşun(II) ve kadmiyum (II) iyonlarının *Kjellmaniella Crassifolia*'ya biyosorpsiyonuna difüzyon katsayısını her iki iyon için $9 \cdot 10^{-6} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ olarak bulmuşlardır [46].

Özer (2003), kurşun(II) iyonlarının *Schizomeris leibleinii*' ye biyosorpsiyonu inceleyerek, pH, sıcaklık, başlangıç metal derişimi ve biyosorbent derişimi parametrelerinin biyosorpsiyon üzerine etkilerini araştırmıştır. En yüksek biyosorpsiyon kapasitesi 30 °C ve pH 4.5 iken elde edilmiştir. Başlangıç metal derişimi arttırıldıkça, biyosorplanan kurşun(II) giderim veriminde azalma gözlemlenmiştir. Başlangıç kurşun(II) iyon derişimi, 10 mg/L iken biyosorpsiyon yüzdesi % 68.9, 100 mg/L iken ise bu oran % 25 olarak bulunmuştur. Kinetik deneysel verilerin kinetik modellere uygulanması sonucu, en uygun modelin yalancı ikinci mertebe model olduğuna karar verilmiştir. Tepkime sıcaklığının 20 °C' dan 30 °C' a kadar arttırılmasıyla k_2 sabitleri artmış, 30 °C' dan 40 °C' a arttırılırken ise k_2 sabitleri azalmıştır. Biyosorbent derişiminin 0.25 g/L' den 3.0 g/L' ye çıkarılmasıyla, adsorplanan kurşun(II) iyon derişimi 14.7 mg/L' den, 53.5 mg/L' ye yükselmiştir. Tepkimenin aktivasyon enerjisi 2 farklı sıcaklık aralığı için ayrı ayrı hesaplanmıştır; 20 °C - 30 °C arası 21.12 kJ/mol, 30 °C - 40 °C arası -12.23 kJ/mol' dır. Adsorpsiyon çeşidinin kimyasal adsorpsiyon olduğu düşünülmüştür. Kimyasal adsorpsiyon basamağının hız kontrol eden basamak olduğu fakat bunun kütle transferi için geçerli olmadığı savunulmuştur. Sonuç olarak, *Schizomeris leibleinii*' nin birçok metal iyonunu özellikle de kurşun(II) iyonunu yüksek kapasitede adsorbladığı düşünülmektedir. Doğadan bolca biyomateryal elde edinilebileceği ve ekonomik olduğu gerekçesiyle alternatif giderim metodu olduğu bu çalışmada ortaya konmuştur [47].

Yunguo Liu ve arkadaşları (2008), kadmiyum(II), çinko(II), kurşun(II) iyonlarının *Penicillium simplicissimu*'ya biyosorpsiyonuna pH, sıcaklık, başlangıç metal derişimi, biyosorbent miktarı ve reaksiyon süresinin etkisini kesikli sitemde araştırmışlardır. Kadmiyum(II), çinko(II), kurşun(II) iyonlarının *Penicillium simplicissimu*'ya biyosorpsiyonunda en yüksek giderim kurşun iyonlarının adsorpsiyonunda gerçekleşmiştir. Yapılan termodinamik çalışmalar sonucun da 20-40 °C arasında Gibbs serbest enerji değişimleri negatif bulunmuştur. Bu da metal iyonlarının *Penicillium simplicissimu*'ya biyosorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiği şeklinde açıklanmıştır [48].

2.3.6.2. Mikroorganizmalar İle Boyarmadde Giderimi Çalışmaları

Tekstil endüstrisinin gelişme göstermesi ve buna paralel olarak atıksu boyutunun çok büyük olması atıksulardan boyarmaddenin etkin ve ucuz materyallerle giderimi konusu önem kazanmıştır. Bugüne kadar fungus, maya, alg ve bakteri türü mikroorganizmaların canlı ve inaktif (ölü) mikrobiyal kütle ile boyanın adsorpsiyonla giderimi çalışmaları bir çok çalışma yapılmıştır. Mikrobiyal renk gideriminin etkinliği seçilen mikroorganizmanın uyumuna ve aktivitesine bağlıdır [11]. Mikroorganizmalar ile renk gideriminde bazı önemli çalışmalar:

Banat ve ark. (1997) farklı fermantasyon sistemleri içindeki çeşitli saf ve karışık bakteriyel ve fungal kültürler ile renk giderimi çalışmalarında; aerobik koşullarda renk gideriminin olumlu, anaerobik koşullarda toksik aromatik aminlerin oluşması ile renk gideriminin olumsuz olduğunu gözlemişlerdir [49].

Chen ve ark.(2003) reaktif azo boyalarının *Pseudomonas luteola* ile giderimi kinetiği üzerine çalışmış ve en az zararlı boyanın daha kolay metabolize olduğunu bildirmiştir. Ayrıca biyo-giderime neden olan azoredüktaz aktivitenin mikrobiyal metabolizmaya özgü olduğu belirlenmiştir [50].

Fu ve Viraraghavan (2001) dört farklı boyarmadde (Basic blue, Acid blue, Congo red ve Disperse red) *Aspergillus niger* ile gideriminde karboksil, amino ve fosfat gruplarının rolü üzerine çalışmışlar, fungal biyokütlede ve boyarmadde yapısında bulunan fonksiyonel grupların biyosorpsiyon miktarını etkilediği sonucuna varmışlardır [51].

Reaktif tekstil boyalarının (Remazol blue, Reactive black ve Reactive red) *Candida tropicalis* tarafından biyoakümüasyonu başlangıç pH'sı ve boyarmadde konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak Dönmez tarafından çalışılmıştır (2002). Optimum pH, denenen tüm boyalar için 3.0 bulunmuş ve biyoakümüasyon yüzdesinin azalan boyarmadde konsantrasyonu ile arttığı gözlenmiştir [52].

Yüksek boyarmadde konsantrasyonları lag (uyum) fazının uzamasına dolayısıyla mayanın büyümesinin inhibe olmasına neden olmuştur. Diazo reaktif tekstil boyalarının *Saccharomyces cerevisiae* ile biyoakümüasyonu üzerine benzer bir

çalışmada Aksu tarafından (2003) yürütülmüş ve Remazol Black-B'nin biyoakümüülasyonu diğer boyalardan daha yüksek bulunmuştur [57].

Chu ve Chen (2002) atıksulardan bazik boyarmaddelerin gideriminde aktif çamur organizmalarının yeniden kullanımı üzerine çalışmışlar, adsorpsiyon kinetiğinin film difüzyonu tarafından kontrol edilen birinci mertebe bir proses olduğu sonucuna varmışlardır [40].

Yapılan ikili karışım çalışmaları örnekler aşağıda sunulmuştur;

Sağ ve Ark. (1997), krom (VI), demir (III) ve bakır (II) iyonlarının ikili karışımlarının *R. arrhizus* ve *C. vulgaris*'e biyosorpsiyonunu araştırmışlar ve tek bileşenli sistemler ile karşılaştırmasını yapmışlardır. Başlangıç biyosorpsiyon hızları ve denge metal giderimi, diğer metal iyonunun artan derişimi ile azaldığından, her iki mikroorganizma üzerinde Cr(VI)-Fe(III) ve Cr(VI)-Cu(II)'ın karşılıklı etkileşimlerinin antogonistik olduğunu belirtmişlerdir[17].

Fagundes-Klen ve ark. (2006), kadmiyum ve çinko iyonlarının ikili karışımlarının *Sargassum filipendula*'ya biyosorpsiyonunu çalışmışlar, deney verilerine uyguladıkları 6 tip izoterm modelinden verilerin Langmuir ve Freundlich izoterm modeline daha uyumlu olduğunu belirtmişlerdir. Kadmiyum ve çinko iyonlarının Lanmuir izoterm modeli sabitlerini ise sırasıyla, $q_m = 1.26$ mequiv./g, $b = 4.22$ L/mequiv., $q_m = 1.28$ mequiv./g and $b = 6.10$ L/mequiv olarak sunmuşlardır. Ayrıca *Sargassum filipendula*'ın çinko iyonlarına ilgisinin daha yüksek olduğunu belirtmişlerdir [54].

Yukarıda bahsedildiği gibi çeşitli mikroorganizmalar ile özellikle inaktif mikroorganizmalar ile tekli boyarmadde ve metal giderimi üzerine birçok çalışma yapılmış ve oldukça olumlu sonuçlar elde edilmiştir. Ancak endüstri atıksuyunun karmaşık yapıda olmasından dolayı, bu kirlilik türlerinin birlikte giderilmelerinin incelenmesi gerekmektedir. Son yıllarda biyosorpsiyon ile ilgili çalışmalar buna yönelmiştir. Aynı türlerin [metal+metal] birlikte giderilmesi ile ilgili çalışmalar bulunmasına karşın, farklı türlerin [boyarmadde+metal] biyosorsiyon ile giderimi çalışmaları oldukça yenidir.

2.3.6.3. Tarımsal Atıklarla Yapılan Biyosorpsiyon Çalışmaları

Aksu ve İsoğlu (2007), Gemazol Turkuaz Blue-G reaktif boyası ve bakır (II) iyonlarının şeker pancarı küspesine biyosorpsiyonunu çalışmış ve boyarmadde ve bakır(II) için en yüksek giderimleri boyarmadde için pH=2.0, bakır(II) için pH= 4.0' te elde etmişlerdir. Gemazol Turkuaz Blue-G reaktif boyası ve bakır (II) iyonlarının şeker pancarı küspesine biyosorpsiyonunda, boyarmaddenin bakır(II)'ye oranla daha fazla adsorplandığını gözlemlemişlerdir. Ayrıca ortamda bakır(II) iyonlarının bulunması Gemazol Turkuaz Blue-G reaktif boyasının gideriminde arttırıcı bir etki gösterdiği, ortamda Gemazol Turkuaz Blue-G reaktif boyasının bulunmasının ise bakır(II) gideriminde azaltıcı etki gösterdiğini belirtmişlerdir [57].

Wang ve arkadaşları (2008), krom (VI) iyonlarının ceviz kabuğuna biyosorpsiyonuna pH, reaksiyon süresi, adsorbent ve adsorban derişimi, sıcaklık ve sodyum klorür derişiminin etkilerini araştırmış ve en yüksek bakır giderimini pH=1.0' de % 97.3 olarak elde etmişlerdir. Ayrıca deneysel verilerle yapılan kinetik çalışmalar sonucu biyosorpsiyonun birinci mertebe kinetik, genişletilmiş Freundlich, partikül içi difüzyon ve Elovich modellerine uyumlu olduğunu belirlemişlerdir. Birim biyosorbent kütleinde giderilen krom(VI) miktarının başlangıç derişiminin 240 mg/L'den 480 mg/L'ye artması ile artma, biyosorbent derişiminin 1 g/L'den 5 g/L ye artması ile azalma, çözeltideki sodyum klorür miktarının artması ile azalma gösterdiğini belirtmişlerdir [55].

Ajmal M, ve arkadaşları (2000) portakal kabuğunu kullanarak sulu çözeltiden çinko, nikel, kurşun, krom giderimi üzerine çalışmıştır. Adsorpsiyonda elde edilen giderim verimleri Ni(II)> Cu (II) > Pb (II)> Zn (II) > Cr(II) şeklinde tespit edilmiştir. Çalışmaların sonucunda, Ni(II) için maksimum giderim, 50 ° C'de, 50 ppm derişimde, pH=6 değerinde % 96 olarak tespit edilmiştir. [56].

Şengil ve arkadaşları (2009), bakır(II) iyonlarının meşe palamutu kabuğuna biyosorpsiyonuna partikül boyutu, başlangıç pH'sı, reaksiyon süresi ve başlangıç bakır(II) derişimi etkilerini araştırmış ve elde edilen veriler ile biyosorpsiyon mekanizmasını belirlemeyi amaçlamışlar. Sonuç olarak biyosorpsiyonun yalancı ikinci mertebe kinetik modele ve Langmuir izoterm modeline daha uyumlu olduğunu tespit etmişlerdir [20].

Yabe ve Oliveira [57], ardışık adsorbent arıtımı ile atıksulardan ağır metal giderimi ile ilgili yaptıkları çalışmalarında; kum, silika, kömür ve alumina gibi katı adsorbentler kullanmışlardır. Çalışmada, pil endüstrisi atıksuları kullanılarak adsorbent ve metal arasındaki ilişki ve temas süresinin etkisi incelenmiştir. Örneğin içerisindeki başlangıç metal derişimi ile adsorbentle temastan sonra kalan metal derişimi, araştırmacılar tarafından uzaklaştırma mertebesi olarak tanımlanmıştır. Çalışma 25°C’de gerçekleştirilmiş ve alumina adsorbent kullanıldığında Pb derişimleri ve Cd, Ni, Cr, Cu derişimleri saptanma limitinin altına inmiştir. Ca, Mg, Mn için %20-30 arası, Cr, Pb, Ni, Cd ve Cu için %80’in üzerinde giderim sağlanmıştır .

Marshall ve ark. [64], atıksu arıtım sistemlerinde metal adsorpsiyonu için soya fasülyesi kabuklarının adsorbent olarak kullanılabileceğini ve adsorpsiyon kapasitelerinin artırılması için bu kabukların sitrik asit ile modifikasyon işleminin yapılabileceğini bildirmişlerdir. Araştırmacılar model metal iyonu olarak Cu(II)’yi kullanmışlar ve soya fasülyesi kabuklarını 0,1 N NaOH ile ekstrakte ettikten sonra 120 °C’de 90 dakika süre ile farklı derişimlerdeki (0,1-1,2M) sitrik asit ile modifiye etmişlerdir. Çalışmada sitrik asit ile modifikasyon sonucunda Cu(II)’nin adsorpsiyon kapasitesi 0,68 mmol/g’dan 2,44 mmol/g’a kadar yükseltilmiştir.

Aoyama ve ark.(2000) , dört farklı kozalaklı ağaç türünün (*Ginkgo biloba*, *Taxus cuspidata*, *Cehalotaxus harringtonia* var, *nana*, *cupressaceae* spp.) yapraklarının Cr(III) adsorpsiyon kapasitelerini araştırmışlardır. Kullanılan ağaç yapraklarının Cr(III) için adsorpsiyon kapasiteleri, 3,12-5,09 mg Cr (III)/g adsorbent düzeylerinde bulunmuş ve ticari aktif karbonlar için bu düzeylerin 1,23- 2,75 mg Cr(III)/g adsorbent olduğu belirtilmiştir. Çalışmada ayrıca *G. biloba* yaprakları kullanılarak Cr(III)’ün adsorpsiyonunu etkileyen faktörler olan; çözelti pH’ı, temas süresi, sıcaklık ve başlangıç Cr (III) derişimi araştırılmıştır. Çalışma sonucunda adsorpsiyon miktarının 2-5 aralığında olan pH’ın ve 20-40 °C aralığında olan sıcaklığın ve temas süresinin artması ile arttığı belirtilmiştir. Çalışmada *G.biloba* yapraklarının maksimum adsorplama kapasiteleri 27,5 mg Cr(III)/g adsorbent olarak saptanmıştır. [59].

Saravanane ve ark. [60], Pb(II), Zn(II), Ni(II) ve Cr(VI) sulu çözeltilerinden, iyonlarının adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılması amacı ile pirinç kabuğu ve talaş gibi genel bir kullanıma sahip olmayan materyalleri adsorbent olarak kullanmışlardır. Materyaller hem doğal halleri ile kullanılmış hem de kimyasal olarak modifiye edilmişlerdir (EDTA ile muamele, aktif karbon haline getirme, termal aktivasyon). Çalışmada 10-100 mg/L arası metal derişimlerinde gerçekleştirilmiştir. Çalışmada adsorpsiyon potansiyelinin; temas süresinin, derişimin, tanecik boyutunun, pH'ın ve akış hızının bir fonksiyonu olduğu belirlenmiştir. Çalışmada kullanılan bütün düşük maliyetli adsorbentler içinde deneysel şartlarda metallerin adsorpsiyon ile gideriminde talaşın, pirinç kabuklarına göre daha etkin olduğu saptanmıştır. Çalışma sonucunda, kimyasal olarak aktive edilmiş talaş kullanıldığında metal endüstrisine ait bir atıksudan; %95 Pb(II), %93 Zn(II), %80 Ni(II) ve %75 Cr(VI) giderimi sağlandığı belirtmiştir

Selvi ve ark. [61], hindistan cevizi ağacının kabuğundan hazırlanan aktif karbonu kullanarak sulu çözeltilerinden Cr(VI) giderimini çalışmışlardır. Kesikli olarak gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmalarında; karıştırma süresi, Cr(VI) derişimi, aktif karbon derişimi ve pH değişimlerinin etkisini araştırmışlardır. Adsorpsiyon verileri Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermine uygulanmış ve adsorpsiyon kapasitesi Langmuir izoterminden, başlangıç pH değeri 3,0 ve tanecik boyutu 125-250 µm için 3,46 mg/g olarak hesaplanmıştır. Araştırmacılar Cr(VI) adsorpsiyonunun pH'a bağlı olduğunu ve maksimum giderimin asidik aralıkta gözlemlendiğini rapor etmişlerdir. Desorpsiyon çalışmalarında 0,01-1M NaOH çözeltisi kullanılmıştır.

Johnson ve ark. [62], atıksulardan Cu(II) gideriminde yerfistığı kabuğunu adsorbent olarak kullanmışlardır. Araştırmacılar tek kullanımlık olarak belirttikleri bu adsorbent ile 20 dakikada %75, 50 dakikada %92 bakır giderimi sağladıklarını belirtmişlerdir. Araştırmacılar ayrıca adsorpsiyon çalışmalarının Langmuir modeline uyum sağladığını belirtmişlerdir.

Demirbaş ve ark. [63], toksik bir metal olan Ni(II)'i uzaklaştırmak için fındık kabuklarından elde edilen aktif karbonu kullanmışlardır. Kesikli olarak

gerçekleştirdikleri adsorpsiyon çalışmasında; başlangıç metal derişimi, çalkalama hızı, sıcaklık ve tanecik boyutu parametrelerinin etkisi incelenmiştir. Araştırmacılar aktif karbon üzerindeki nikel için en uygun korelasyonun Langmuir izoterminden sağlandığını bildirmişlerdir. Çalışma sonucunda en yüksek adsorpsiyon değerlerine pH 3’de, 40°C’de ve 200 rpm’de ulaşıldığı belirtilmiştir.

Ucun ve ark. [64], *Pinus sylvestris* türü çamın kozalağını kullanarak sulu çözeltilerinden Cr(VI) giderimini çalışmışlardır. Çalışmada; pH (1,0-7,0), başlangıç metal iyonu derişimi (50-300 mg/L) ve çalkalama hızı (100-240 rpm) değişkenlerinin adsorpsiyon üzerinde etkileri incelenmiştir. Araştırmacılar pH değeri 7.0’dan 1.0’e doğru azaldıkça Cr(VI) biyosorpsiyonunun arttığını, maksimum krom biyosorpsiyonunun 150 rpm çalkalama hızında gerçekleştiğini ve krom/biyokütle oranı artışının biyosorpsiyon etkinliğinde azalmaya neden olduğunu bildirmişlerdir.

Ajmal ve ark. [65], atık sulardan Ni(II), Zn(II), Cd(II) ve Cr(VI) giderimi amacı ile fosfat ile ön işleme tabi tutulmuş ve herhangi bir ön işlemde geçirilmemiş pirinç kabuklarının adsorbent olarak kullanım olanaklarını araştırmışlardır. Adsorbent olarak fosfat ile muamele edilmiş pirinç kabuklarının kullanıldığı şartlarda Ni(II) ve Cd(II) adsorpsiyonlarının daha yüksek olduğu belirtilirken, kadmiyumun sorpsiyonunun; temas süresine, derişime, sıcaklığa, pH’a ve adsorbent dozuna bağlı olduğu saptanmıştır. Araştırmacılar kolon sisteminin atıksulardan Cd(II) gideriminde kesikli sisteme göre daha etkin olduğunu rapor etmişlerdir.

2001’de Sivaraj ve arkadaşları portakal kabuklarının sulu çözeltilerden Acid violet 17 boyasını gidermedeki etkinliğini araştırmışlar, adsorpsiyon dengesinin hem Langmuir hem de Freundlich izoterm modelleri ile uyumlu olduğunu tespit etmişlerdir. Adsorpsiyon kapasitesi pH 6.3’de 19.88 mg/g olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon denge verileri 10, 20, 30 and 40 mg/L derişim değerleri için elde edilmiş, adsorpsiyon dengesinin 80 dakika içinde kurulduğu bildirilmiştir. 10 mg/L boya konsantrasyonu için maksimum giderim verimi olan 87% değerinin pH 2’de, 600 mg/50mL biyosorbent miktarı ile sağlandığı, boya adsorpsiyonunun pH arttıkça arttığı belirtilmiştir [71].

2005 yılında Arami ve arkadaşları, portakal kabuğunu kullanarak sulu çözeltiden Direct Red 23 ve Direct Red 80 boyalarının giderimini incelemişlerdir. Kesikli sistem deney sonuçlarından pH 2 değerinde bu boyalar için adsorpsiyon kapasite değerlerinin sırasıyla 10.72 ve 21.05 mg/g olduğu tespit edilmiştir. Yapılan çalışmada, başlangıç boya konsantrasyonu (50, 75, 100, 125 mg/L), pH, karıştırma hızı, temas süresi ve biyosorbent miktarının etkileri 25 °C sıcaklıkta araştırılmış, denge verilerinin değerlendirilmesinde, Langmuir ve Freundlich eşitlikleri kullanılmıştır. 8 ve 4 g/L biyosorbent miktarı kullanılarak elde edilen adsorpsiyon verimleri Direct Red 23 ve Direct Red 80 boyaları için 92% ve 91% olarak belirlenmiştir. Her iki boyanın adsorpsiyon kinetikleri incelenmiş, adsorpsiyon kinetiğinin ikinci derece kinetik modele uygunluk gösterdiği tespit edilmiştir [72].

2007 yılında Marin ve arkadaşları portakal kabuğunu kullanarak kesikli sistemde sulu çözeltiden Cd(II) iyonlarının giderimini incelemişlerdir. Bu çalışmada, adsorpsiyon kapasitesinin pH'a önemli ölçüde bağlı olduğu belirlenmiş, pH'ın artmasıyla birlikte adsorpsiyon kapasite değerlerinin de arttığı tespit edilmiştir. Adsorpsiyon dengesi ve kinetiği pH 4-6 aralığında çalışılmış, adsorpsiyon prosesinin oldukça hızlı gerçekleştiği ve dengeye üç saat içinde ulaşıldığı belirlenmiştir. Kullanılan biyosorbent için maksimum adsorpsiyon kapasiteleri pH 4, 5 ve 6 için sırasıyla 0.40, 0.41 ve 0.43 mmol/g olarak belirlenmiştir. Deneysel çalışmalardan elde edilen kinetik veriler farklı kinetik modeller kullanılarak analiz edilmiş, denge verilerinin Langmuir, Freundlich, Sips ve Redlich–Peterson izoterm modellerine uygunluğu test edilmiştir. Kinetik veriler için en iyi uyumun Elovich modeli ile, denge verileri için ise en iyi uyumun Sips izoterm modeli ile gerçekleştiği bildirilmiştir [73].

Yine 2008 yılında, Li ve arkadaşları kimyasal olarak modifiye edilmiş portakal kabuğunu kullanarak sulu çözeltiden Co(II), Ni(II), Zn(II) and Cd(II) iyonlarının giderimini incelemişlerdir. Kimyasal modifikasyonda, farklı baz ((NaOH, NH₄OH ve Ca(OH)₂) ve farklı asitlerle (C₆H₆O₇H₂O, H₂C₂O₄ ve H₃PO₄) muamele edilen biyosorbentler kullanılmıştır. Maksimum adsorpsiyon kapasitesinin Ni(II), Co(II), Zn(II) ve Cd(II) giderimi için sırasıyla 1.28, 1.23, 1.21 ve 1.13 mol/kg olduğu

bildirilmiştir. Deneysel sonuçlardan, biyosorpsiyon dengesinin ilk 60 dakika içinde hızlıca kurulduğu, ve adsorpsiyon kinetiğinin Lagergren birinci derece kinetik modele uygun olduğu belirtilmiştir. Deneysel verilerin bütün metal iyonları için $R^2 > 0.95$ regresyon katsayısı değeri ile Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermine uygunluğu tespit edilmiştir [74].

2008’de Nemr ve arkadaşları portakal kabuğundan hazırladıkları aktif karbon ile sentetik olarak hazırlanmış atıksudan Direct blue-86 boyasının giderimini araştırmışlardır. Çalışmada, adsorbent miktarı, başlangıç boyarmadde derişimi, pH, temas süresi gibi farklı sistem parametrelerinin etkisi incelenmiştir. Deneysel sonuçlar, adsorbent miktarı arttıkça boya giderim yüzdesinin arttığını göstermiştir. Adsorpsiyon için optimum pH değeri 2 olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon kinetiğinin ikinci derece kinetik modele, adsorpsiyon dengesinin ise en iyi Langmuir, Tempkin ve Dubinin–Radushkevich izoterm modellerine uygunluk gösterdiği belirlenmiştir. Maksimum boya giderimi, 6 g L^{-1} adsorbent miktarı ile 100 mg/L başlangıç boya konsantrasyonu için pH 2’de 92% olarak tespit edilmiştir. Çalışmalarda, portakal kabuğundan hazırlanmış aktif karbonun atıksulardan Direct blue-86 boyasının gideriminde etkin bir biyosorbent olarak kullanılabileceği gösterilmiştir .[75]

3. MATERYAL VE METOD

3.1. KESİKLİ SİSTEM ADSORPSİYON ÇALIŞMASI

3.1.1. Adsorbent Seçimi ve Adsorbentin Hazırlanması

Supranol Yellow 4GL ve Ni(II) iyonlarının tek bileşenli ve iki bileşenli karışımlarından boyarmadde ve Ni(II) iyonlarının gideriminde adsorbent olarak kullanılan portakal kabukları ilk olarak saf su ile yıkanmış ve 100 °C de 2 saat süre ile kurutulmuştur. Kurutma sonunda çelik bıçaklı bir öğütücü yardımıyla öğütülen materyaller elekten geçirilerek (ASTM, E11) eleğin altında kalan kısım 1.80 mm ve altı tekrar 100 °C de etüvde sabit tartıma getirilmiş ve çalışmalarda adsorbent olarak kullanılmıştır

3.1.2. Stok Boyarmadde ve Ni(II) Çözeltilerinin Hazırlanması

Stok boyarmadde çözeltisi, Supranol Yellow 4GL boyarmaddesinin 1 g tartılıp 1 L saf suda çalkalanarak, çözülmesi ile 1g/L olarak hazırlanmıştır. Farklı başlangıç boyarmadde derişimindeki boyarmadde çözeltileri stok boyarmadde çözeltisinden gerekli seyreltmeler yapılarak elde edilmiştir.

Metal iyonu stok çözeltisi de, 1 g/L olacak şekilde Ni(NO₃)₂. 6H₂O'ın gerekli miktarının 1 L saf suda çalkalanarak, çözülmesi ile elde edilmiştir. Farklı başlangıç Ni(II) metal iyonu derişimindeki çözeltiler stok metal çözeltisinden gerekli seyreltmeler yapılarak elde edilmiştir.

3.1.3. Kesikli Sistemde Adsorpsiyon Çalışmaları

Kesikli sistem adsorpsiyon çalışmaları 100 mL çalışma hacimli 250 mL'lik erlenler kullanılarak, sabit sıcaklık ve çalkalama hızında çalışabilen çalkalayıcıda gerçekleştirilmiştir. Çalışılmak istenilen derişimde [SY], [Ni(II)] veya [SY+Ni(II)] çözeltisi hazırlanarak; her bir çözeltinin başlangıç pH'sı derişik ve seyreltik H₂SO₄ ve NaOH ile istenilen değere ayrı ayrı ayarlanmıştır. t=0 anında adsorbent, [SY], [Ni(II)] veya [SY+Ni(II)] çözeltisi içeren erlenlere aktararak sabit hızda ve

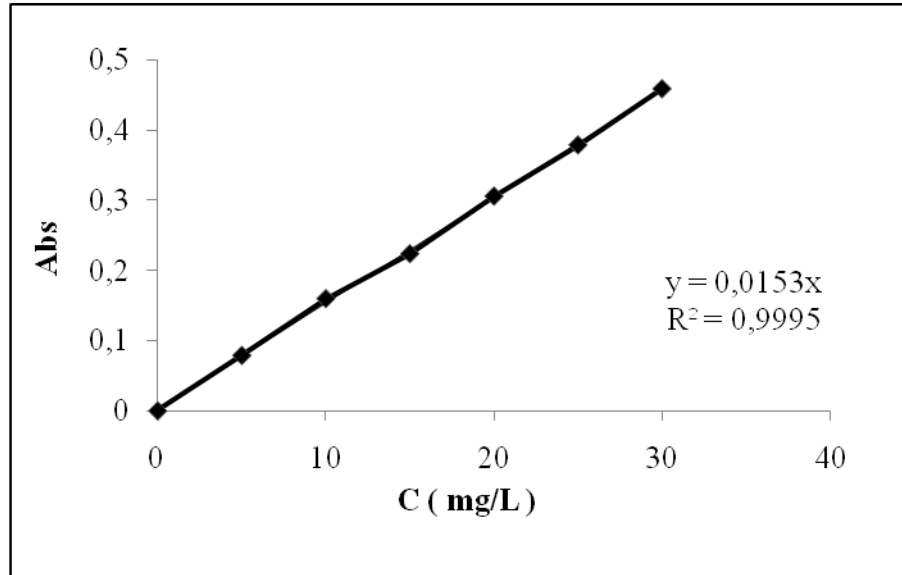
sıcaklıkta çalışan çalkalayıcıda çalkalanmıştır. Daha sonra belli zaman aralıklarında örnekler alınarak; sıvı kısım ortamda adsorplanmadan kalan boyarmadde ve metal iyonu tayini için, 5 dakika 4000 rpm santrifüjleme ile katı kısımdan ayrılmıştır. Deneyler pH, sıcaklık, başlangıç boyarmadde ve Ni(II) derişimi, adsorbent derişimi gibi farklı parametrelerin etkisini araştırmak için tekrarlanarak; ortamda adsorplanmadan kalan boyarmadde ve Ni(II) derişiminin zamanla değışimi belirlenmiştir.

3.1.4. Analiz Yöntemi

3.1.4.1. Nikel (II) Analizi

Adsorpsiyon ortamında adsorplanmadan kalan Ni(II) tayini spektrofotometrik olarak gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla sodyum dietilditiyokarbomat çözeltisi ile Ni(II) iyonlarının renkli kompleks oluşturmasından yararlanılmıştır. Ni(II) derişimini belirlemek için öncelikle spektrofotometrede optimum dalga boyu taraması yapılmış, optimum dalga boyu Ni(II) için 340 nm olarak belirlenmiştir. Analizi yapılacak Ni(II) için belirlenen dalga boyunda 0- 50 mg/L aralığında hazırlanmış Ni(II) çözeltileri ile kalibrasyon doğrusu oluşturulmuştur (Şekil 3.1). Analizi yapılacak çözelti derişiminin seyreltilerek bu aralıkta olması sağlanmıştır. Spektrofotometrede çözeltinin 340 nm'de absorbansı okunarak, kalibrasyon doğrusundan mg/L olarak Ni(II) derişimi belirlenmiştir. Adsorbent derişiminin değışmesiyle adsorbent çözeltisinin ortama olan renk katkısı değıştiğinden; farklı adsorbent derişimlerindeki çalışmalarda, çalışılan adsorbent derişimindeki adsorbent içermeyen çözelti santrifüjlenerek sıvı kısım spektrofotometrik ölçüm için kör çözelti olarak kullanılmıştır. Ni(II) iyonlarının adsorplanmadan kalan derişiminin tayini; sodyum dietilditiyokarbomat çözeltisi ile kompleks oluşturularak Ni(II) iyonlarının renkli kompleks oluşturulmasından yararlanılmıştır. Kompleks oluşturma hazırlanmış örnekten 1.0 mL alınarak, sırasıyla 20 mL 1.5 N NH₃ ve 0.2 mL %1'lik sodyum dietilditiyokarbomat eklenerek, hacmin saf su ile 25.0 mL'ye tamamlanması ile sağlanmıştır.

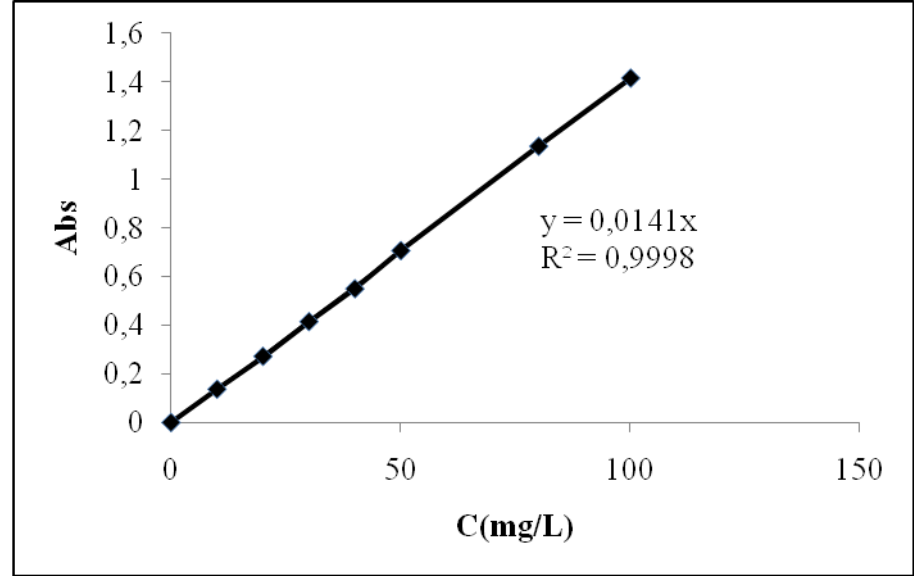
[SY+Ni(II)] ikili karışım çalışmalarında ise, çözeltideki Ni(II) iyonlarının adsorplanmadan kalan derişiminin tayini ise aynı analiz metodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalar için her iki bileşeni içeren kalibrasyon doğruları kullanılmıştır.



Şekil 3.1: Ni(II) için spektrofotometrik kalibrasyon doğrusu

3.1.4.2. Reaktif Supranol Yellow 4GL Analizi

Adsorpsiyon ortamında adsorplanmadan kalan SY derişimi de spektrofotometrik olarak tayin edilmiştir. SY için optimum dalga boyu 400 nm olarak belirlenmiştir. Analizi yapılacak SY için belirlenen dalga boyunda 0-50 mg/L aralığında hazırlanmış SY çözeltileri ile kalibrasyon doğrusu oluşturulmuştur (Şekil 3.2). Analizi yapılacak çözelti derişiminin seyreltilerek bu aralıkta olması sağlanmıştır. Belirlenen dalga boyunda doğrudan adsorbans okuması yapılarak, kalibrasyon grafiğinden ortamda kalan SY derişimi belirlenmiştir. [SY+Ni(II)] ikili karışım çalışmalarında ise, çözeltideki SY boyarmaddesinin adsorplanmadan kalan derişiminin tayini ise aynı analiz metodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalar için her iki bileşeni içeren kalibrasyon doğruları kullanılmıştır.



Şekil 3.2: Supranol Yellow 4GL için spektrofotometrik kalibrasyon doğrusu

3.2. SÜREKLİ SİSTEMDE ADSORPSİYON ÇALIŞMASI

3.2.1. Adsorbent Seçimi ve Adsorbentin Hazırlanması

SY boyarmaddesi ve Ni(II) iyonlarının tek bileşenli ve iki bileşenli karışımlarından boyarmadde ve Ni(II) iyonlarının gideriminde kesikli sistemde olduğu gibi 48 saat açık havada kurutulmuş ve öğütülmüş olan portakal kabukları kullanılmıştır. Portakal kabuklarının partikül boyutları kesikli sistemde çalışılmış olan boyutundan daha büyük boyutta öğütülmüştür. Küçük partikül boyutu kolon içinde topaklaşmaya neden olup, dolgu kolon stabil bir şekilde çalıştırılamamıştır.

3.2.2. Stok Boyar Madde ve Ni(II) Çözeltilerinin Hazırlanması

Kesikli sistemde çalışılmış olduğu gibi; Stok boyarmadde çözeltisi, Supranol Yellow 4GL boyarmaddesinin 1 g tartılıp 1 L saf suda çözülmesi ile 1g/L olarak , metal iyonu çözeltisi ise stok çözeltisi de, 1 g/L olacak şekilde $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'ın gerekli miktarının 1 L saf suda çözülmesi ile elde edilmiştir.

3.2.3. Akış Hızının Belirlenmesi

Sabit sıcaklıkta tutulan pH'ı ayarlanmış belli derişimdeki besleme çözeltisi, akış hızı değıştirilebilen peristaltik pompa(ATTO, Model AC 2110) aracılığıyla sürekli olarak sisteme beslenmiştir. Deneye başlamadan önce besleme boyarmadde/metal iyonu derişimi tayin edilmiş, kolondan ilk çıkışta ve belirli zaman aralıklarında örnekler alınarak, çözeltide adsorplanmadan kalan boyarmadde/metal iyonu derişimi tayin edilmiştir. Akışkanın hızı 1 ile 1.5 ml /dak olarak değıştirilerek deney sonuçları belirlenmiştir.

3.3. VERİLERİN DEĞERLENDİRİLMESİ

3.3.1. Optimum Ortam Koşullarının Belirlenmesi

Farklı başlangıç pH, sıcaklık, başlangıç Ni(II)/SY derişimi ve adsorbent derişimlerinde elde edilen veriler değerdendirilerek portakal kabuğu adsorbentinin SY ve Ni(II) giderim %'leri ve adsorpsiyon kapasiteleri belirlenmiş, adsorpsiyon için en uygun ortam koşulları saptanmıştır. İki bileşenli çalışmalarda optimum ortam koşulları belirlenirken uygulanabilirlik ve toplam giderilen madde miktarı göz önünde bulundurulmuştur. Verilerin değerdendirilmesinde;

C_d = Denge anında çözeltideki adsorplanan derişimi (mg/L)

C_0 = Başlangıç adsorplanan derişimi (mg/L)

q = birim adsorbent kütlesinde adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_d = Denge anında birim adsorbent kütlesinde adsorplanan madde miktarı
(mg/g)

X_0 =Adsorbent miktarı (g)

$$q_d = \frac{C_0 - C_d}{X_0}$$

$$(3.1) \quad \%giderim = \frac{C_d}{C_0} \times 100 \quad (3.2)$$

olarak tanımlanmıştır.

3.3.2. İzotermilerin Oluşturulması

Farklı başlangıç pH değerlerinde adsorpsiyon denge verileri Freundlich ve Langmuir izotermi oluşturularak, Supranol Yellow GL4 ve Nikel (II) iyonlarının portakal kabuğuna adsorpsiyonunun adsorpsiyon izotermine uygunluğu belirlenmiştir. Her bir denge izotermine ait katsayılar Microsoft Excel programı ile hesaplanmıştır.

3.3.3. Kinetik Sabitlerin Belirlenmesi

Supranol Yellow 4GL ve Ni(II)'nin portakal kabuğuna adsorpsiyonunda elde edilen kinetik veriler kullanılarak kinetik sabitler belirlenmiştir. Ayrıca kinetik verilerin 'Sınır Tabaka Difüzyon' ve 'Weber-Morris' modellerine uygunluğu da araştırılarak, her bir model için parametreler hesaplanmıştır.

3.3.4. Termodinamik Parametrelerin Belirlenmesi

SY boyarmaddesinin ve Ni(II) iyonlarının portakal kabuğuna adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen denge verileri değerlendirilerek prosese ait entalpi değişimi (ΔH), serbest enerji değişimi (ΔG) ve entropi değişimi (ΔS) gibi termodinamik parametreler hesaplanmıştır.

4. BULGULAR ve TARTIŞMASI

Tez çalışmasında, tekstil endüstrisi atıksularında istenmeyen derisimlerde bulunan reaktif boyarmaddelerden Supranol Yellow 4GL ve Nikel(II) iyonlarının tekli ve ikili karışımlarının portakal kabuğuna adsorpsiyonu, kesikli sistemde başlangıç pH'sı, sıcaklık, başlangıç absorplanan ve biyosorbent derişimlerinin fonksiyonu olarak, sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda ise, besleme akış hızının fonksiyonu olarak incelenmiştir.

Kesikli sistemde, tek bileşenli adsorpsiyon çalışmaları kapsamında, her bir bileşen-adsorbent sistemi için adsorpsiyon dengesinin matematiksel tanımlanmasında Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modelleri kullanılmış, Microsoft Excel programı yardımıyla modeller için sabitler hesaplanmıştır. Adsorpsiyon verilerinin, sınır tabaka (Boundary Layer) difüzyon modeli, tanecik içi (Weber-Morris) difüzyon modeli ve yalancı (Pseudo) birinci mertebe kinetik modellerine uyumu da araştırılmış ve her bir sistem için kinetik sabitler hesaplanmıştır. Sonraki aşamada, SY ve Ni(II) iyonlarının tekli giderim prosesine ait entalpi, serbest enerji ve entropi değişimi gibi termodinamik parametreler belirlenmiştir. Kesikli sistemde yapılan çalışmaların son aşamasında, boyarmadde ve Ni(II) ikili iyon karışımlarının portakal kabuğuna adsorpsiyonu incelenmiş, kirleticiler arasındaki etkileşimin türü saptanmıştır.

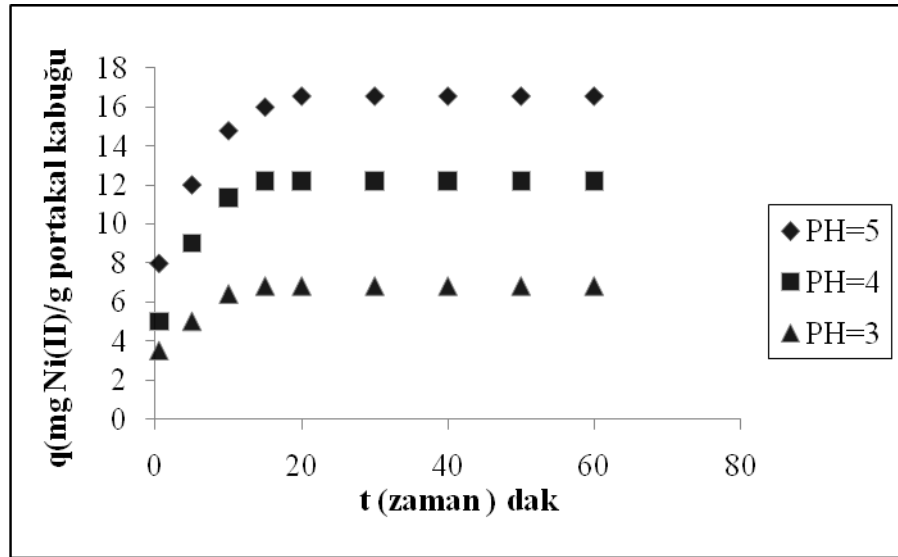
Sürekli sistemde yapılan deneylerde ise pyrex camdan yapılmış boyu 7,5cm, iç çapı 1cm olan dolgulu kolon kullanılmış, kolon, adsorbent ile doldurularak dolgulu yatak elde edilmiştir. Kesikli sistemde belirlenen en uygun çalışma koşulları seçilerek dolgulu kolonda besleme akış hızının adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkileri araştırılmıştır. İki bileşenli sistem çalışmaları kapsamında, boyarmadde ve Ni(II) iyonu karışımlarının portakal kabuğuna toplam adsorpsiyon kapasiteleri belirlenmiştir.

4.1. NİKEL(II) İYONLARININ PORTAKAL KABUĞUNA ADSORPSİYONU

4.1.1. Adsorpsiyona Etki Eden Parametrelerin Belirlenmesi

4.1.1.1. Başlangıç pH'sının Etkisi

Metal iyonlarının adsorpsiyonunda, ortam pH'ının adsorpsiyon kapasitesi için önemli parametrelerden biri olduğu bilinmektedir. Başlangıç pH'sının nikel(II) iyonlarının dengede birim portakal kabuğu kütlesi başına adsorplanan nikel(II) miktarına etkisi, 100 mg/L başlangıç nikel(II) iyon derişiminde ve pH 3.0 – 5.0 aralığında incelenmiştir. Çizelge 4.1.1'de ve Şekil 4.1.1'de 60 dk. sonunda giderilen Ni(II) miktarları, farklı pH değerleri için sunulmuştur.



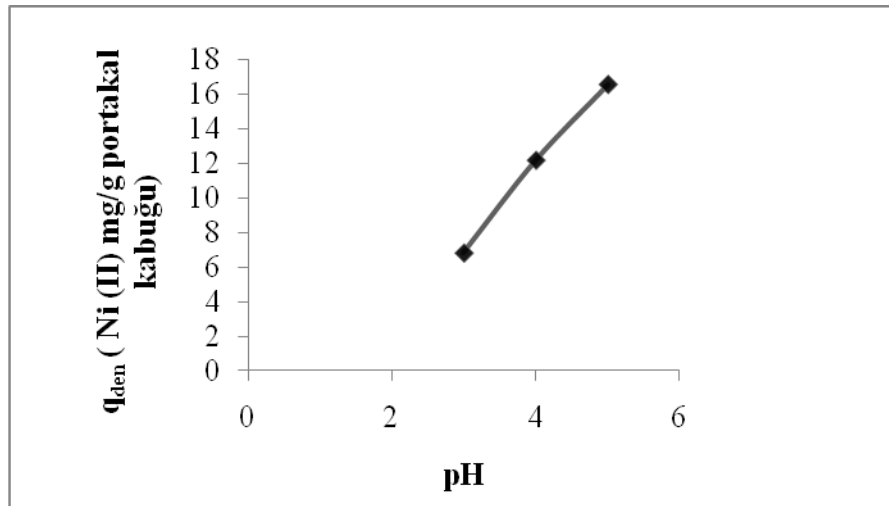
Şekil 4.1.1: Farklı pH değerlerinde Ni(II) iyonunun portakal kabuğuna adsorpsiyonunun zamanla değişimi (T=25 °C, X₀=2 g/L, C_{0Ni(II)}=100 mg/L)

Ni(II) iyonlarının portakal kabuğuna adsorpsiyonunda en yüksek giderimler başlangıç pH'sı 5' de elde edilmiştir. pH=5.0'de, birim adsorbent kütlesinde adsorplanan Ni(II) miktarı 16.60 mg/g, giderim yüzdesi % 33.14 olarak

belirlenmiştir. Başlangıç pH'sının 5.0'den küçük değerlerinde Ni(II) iyonlarının gideriminde azalma gözlenmiştir. Yüksek başlangıç pH'larında giderimin yüksek olması negatif yüklü adsorbent yüzeyi ile pozitif yüklü Ni(II) iyonlarının elektrostatik etkileşimi sonucudur. Ni(II) iyonlarının, pH 5.5' den sonra ortamda bulunan OH⁻ iyonlarının artması sonucu Ni(OH)₂ bileşiği olarak çökmesi beklenmektedir. Çizelge 4.1.1'de farklı pH'larda Ni(II) iyonlarının portakal kabuğuna adsorpsiyonunda dengede birim adsorbent kütlesinde adsorplanan miktar ve % giderim değerleri verilmiştir. Denge adsorpsiyonunun pH ile artışı bu çizelgeden de gözlenmektedir.

Çizelge 4.1.1: Farklı pH'larda Ni(II) iyonlarının portakal kabuğuna adsorpsiyonunda dengede birim adsorbent kütlesinde adsorplanan miktar ve % giderim değerleri (T=25 °C, X₀=2 g/L, C_{0Ni(II)}=100 mg/L).

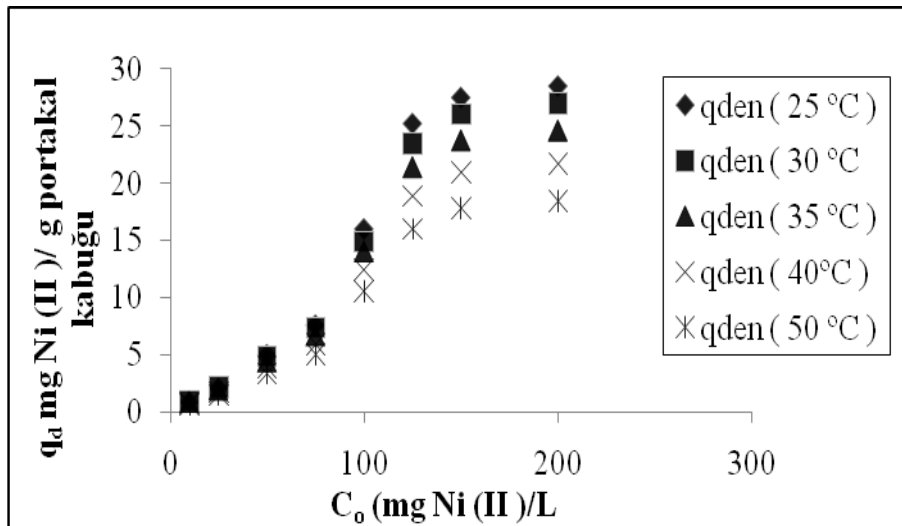
pH	3	4	5
% giderim	13.64	24.37	33.14
q _{den} (mg/g)	6.82	12.18	16.60



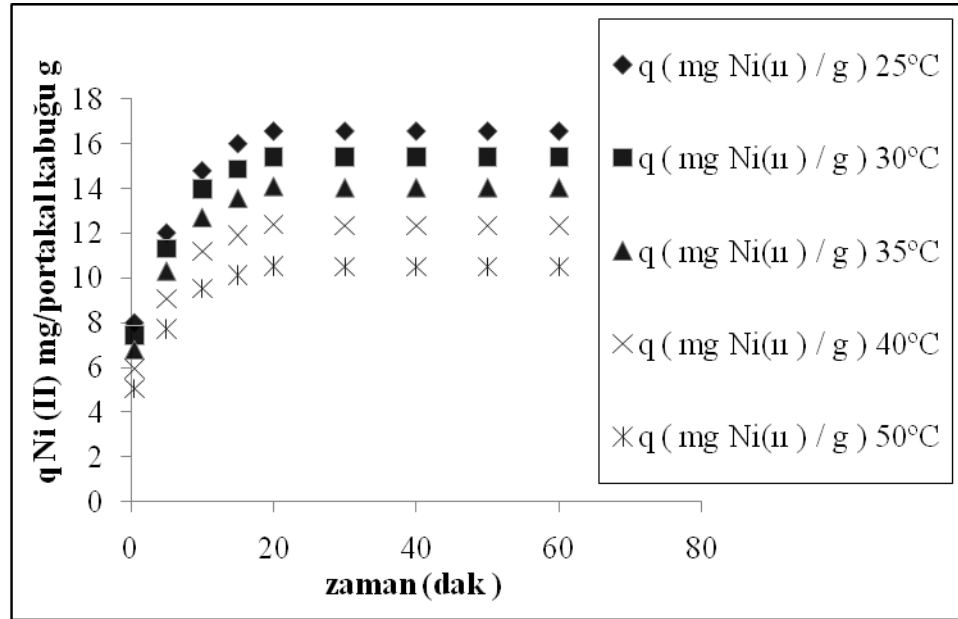
Şekil 4.1.2: Denge anında birim adsorbent kütlesinde portakal kabuğuna adsorplanan Ni(II) miktarlarının başlangıç pH'sı ile değişimi (T=25 °C, X₀=2 g/L, C_{0Ni(II)}=100 mg/L)

4.1.1.2. Başlangıç Nikel (II) Derişiminin Etkisi

Başlangıç Ni(II) derişiminin adsorpsiyon kapasitesine etkisi, başlangıç Ni(II) derişiminin 10-200 mg/L, sıcaklığın ise 25-50°C aralığında değıştirilmesiyle incelenmiştir. Farklı başlangıç Ni(II) derişimlerinde ve farklı sıcaklıklarda elde edilen verilerin değlendirilmesi ile başlangıç Ni(II) derişimi ile birim adsorbent kütlesinde adsorplanan Ni(II) miktarlarının değışimi Şekil 4.1.3'te, farklı Ni(II) derişimlerinde ve ve farklı sıcaklıklarda adsorplanan Ni(II) miktarlarının zamanla değışimi ise Şekil 4.1.4'te verilmiştir. Şekil 4.1.3'den görüleceğı gibi farklı sıcaklıklarda başlangıç Ni(II) derişiminin 100 mg/L değrine kadar artmasıyla birim adsorbent kütlesinde adsorplanan Ni(II) miktarları artmış, daha yüksek Ni(II) derişiminde ise giderimler yaklaşık sabit kalmıştır. Başlangıç çözünen derişiminin düşük derişimlerden başlayarak artırılması ile ortamdaki sürücü gücün artışı ile giderilen miktarlar artmakta çözünen derişiminin belli bir değerden sonra ortamda bulunan biyosorbentin yüzeyinin Ni(II) iyonlarınca doyunluğa ulaşması ile giderimler sabitleşmektedir.



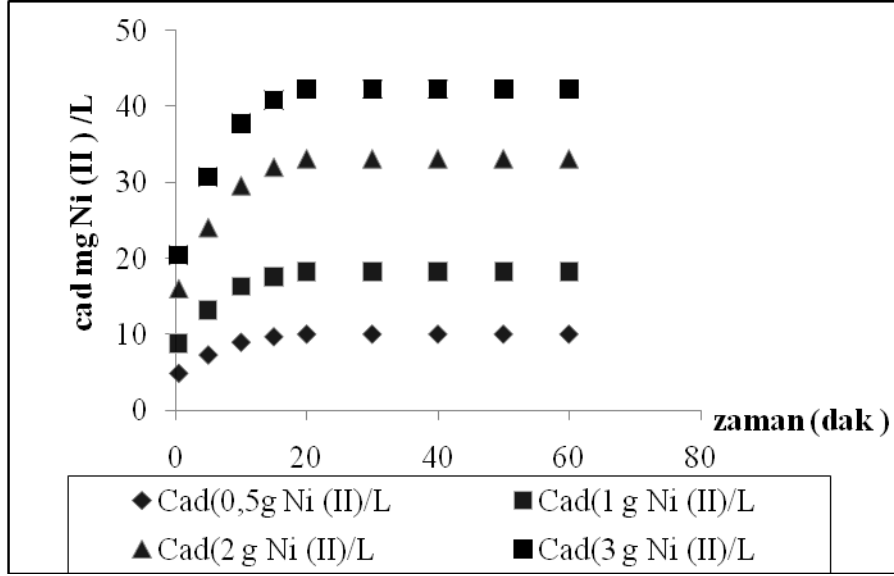
Şekil 4.1.3: Farklı sıcaklıklarda Ni(II) iyonlarının portakal kabuklarına adsorpsiyonuna başlangıç Ni(II) derişiminin etkisi (pH= 5.0, X₀=2 g/L)



Şekil 4.1.4: Farklı Ni(II) başlangıç derişimlerinde Ni(II) iyonlarının portakal kabuğu adsorpsiyonunun zamanla değışimi. (pH= 5.0, $X_0=2$ g/L)

4.1.1.3. Adsorbent Derişiminin Etkisi

Ni(II) iyonlarının portakal kabuğuna adsorpsiyonuna adsorbent derişiminin etkisi başlangıç Ni(II) derişimi 100 mg/L, pH=5.0 ve $T=25$ °C’de; adsorbent derişimlerinin 0,5, 1, 2.0, ve 3.0 g değğerlerinde değıştirilmesi ile araştırılmıştır. Adsorplanan Ni(II) derişimlerinin zamanla değışimi Şekil 4.1.5’te gösterilmiştir.



Şekil 4.1.5 : Farklı başlangıç Ni(II) derişimlerininde portakal kabuğu tarafından adsorplanan Ni(II) derişimlerinin zamanla değışimi

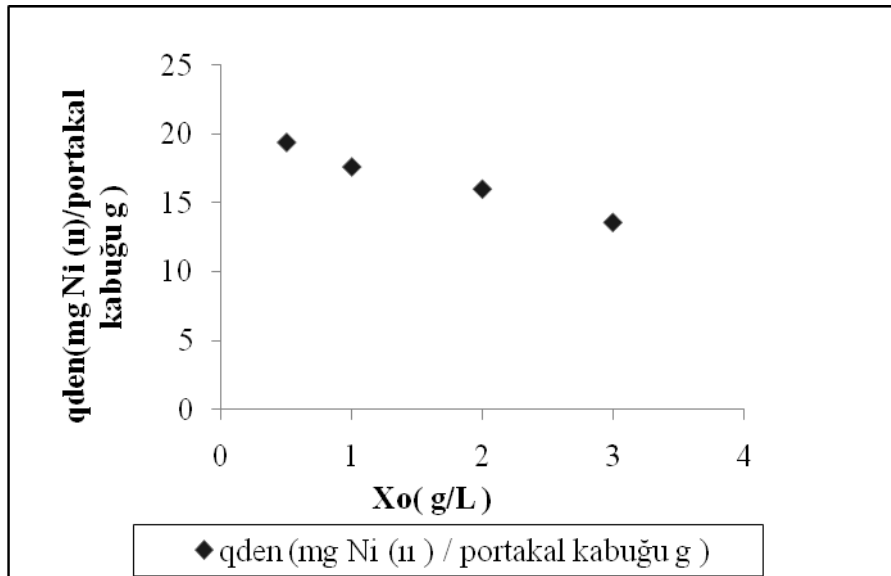
Çizelge 4.1.2’de ise Ni(II) iyonlarının portakal kabuğuna adsorpsiyonunda birim adsorbent kütlesinde % giderimlerin portakal kabuğu derişimi ile değışimi verilmiştir.

Çizelge 4.1.2: Ni(II) iyonlarının portakal kabuğuna adsorpsiyonunda birim adsorbent kütlesinde % giderimlerin portakal kabuğu derişimi ile değışimi

Xo (g/L)	0.5	1.0	2.0	3.0
% giderim	9.67	17.61	33.14	40.82
q _d (mg/g)	19.37	17.61	16.60	13.61
C _{ad} (mg/L)	10.02	18.23	33.14	42.25

Şekil 4.1.6 ve Çizelge 4.1.2, adsorbent derişiminin 0.5g/L’den 3 g/L’ ye artması ile % giderilen Ni(II)’nin, arttığını ve birim adsorbent kütlesinde adsorplanan Ni(II) miktarlarının azaldığını göstermektedir. 1 g/L adsorbent derişiminde, birim adsorbent kütlesinde giderilen Ni(II) miktarı 17.61 mg/g’dan, 3 g/L adsorbent

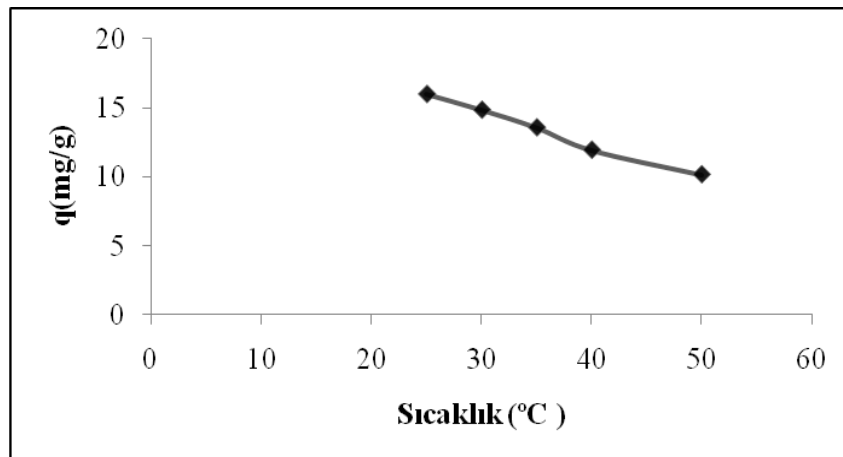
derişiminde 13.61 mg/g'a azalmıştır. 0.5 g/L adsorbent derişiminde adsorbent daha verimli kullanılmıştır. Bu, yüksek adsorbent derişimlerinde adsorbentin tam kapasiteyle kullanılmadığını göstermektedir. Adsorbent miktarının arttırılmasıyla adsorplanan Ni(II) derişiminin artması, Ni(II) iyonunun bağlanacağı yüzey alanı miktarının arttığı anlamına gelmektedir. Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğu için, adsorplama gücü yüzey özelliklerinin önemli bir fonksiyonudur. Artan yüzey alan değerı ile adsorpsiyon miktarı artış gösterir fakat bu artış orantılı değerildir. Dolayısıyla gözenekli malzemeler ve çok ufak parçalara bölünmüş katılar yüksek adsorpsiyon kapasitesi sağlamaktadırlar, yüksek derişimli adsorbentlerde ise, topaklaşma olabileceğinden, adsorpsiyon kapasitesi azalabilir. Ayrıca yüksek adsorbent derişimlerinde adsorplanacak moleküller adsorbentin düz yüzeyini kullanarak bağlanmakta; düşük adsorbent derişiminde ise adsorplanacak moleküller adsorbentin yan yüzeylerine de bağlanma eğilimi olduğunu göstermektedir [66].



şekil 4.1.6: Portakal kabuğu miktarının denge giderimi üzerine etkisi (T=25°C, pH=5.0, C_{0Ni(II)}=100 mg/L)

4.1.1.4. Sıcaklığın Etkisi

Portakal kabuğuna Ni(II) adsorpsiyonunda sıcaklığın dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan Ni(II) miktarına etkisi, pH 5.0'de 100 mg/L başlangıç Ni(II) derişiminde, sıcaklık 25-50°C aralığında değıştirilerek incelenmiştir. Şekil 4.1.7.'de farklı sıcaklıklarda Ni(II) iyonlarının 60 dk. sonunda, portakal kabuğuna adsorplanma değeri verilmiştir. Sıcaklığın 25°C'den 50°C'a artması ile giderilen Ni(II) miktarı azalmıştır. Denge durumunda, birim adsorbent kütlesinde giderilen madde miktarları ve giderim yüzdeleri Çizelge 4.1.3'de sunulmuştur. Şekil 4.1.7 ve Çizelge 4.1.3'den Ni(II) iyonlarının portakal kabuğuna adsorpsiyonunda optimum sıcaklığın 25°C'de olduğu görölmektedir. Yüksek sıcaklıklarda adsorbentin yapısında, bağlanmaları etkileyecek değışiklikler meydana gelebilir. [30]. 25 °C'dan yüksek sıcaklıklarda adsorpsiyonun azalması, adsorbentin iç yapısında bazı bozunmaların gerçekleştiğini düşündürebilir. 25°C' da en yüksek kapasite değeri gözlemlenmektedir ve adsorpsiyon verimi ise % 33.14 olarak bulunmuştur. Sıcaklık arttıkça, adsorbentin adsorplama kapasitesindeki azalma adsorpsiyon prosesinin ekzotermliği ile açıklanabilir. Bu durum sıcaklığın artmasıyla, adsorbentin yapısının değıştiğini ve/ya da iyon değışimlerinin yüksek sıcaklıklarda biyosorpsiyon prosesinin genelinde daha az olduğunu göstermektedir. Fiziksel adsorpsiyonda da sıcaklık artışıyla adsorpsiyon miktarı azalmaktadır.



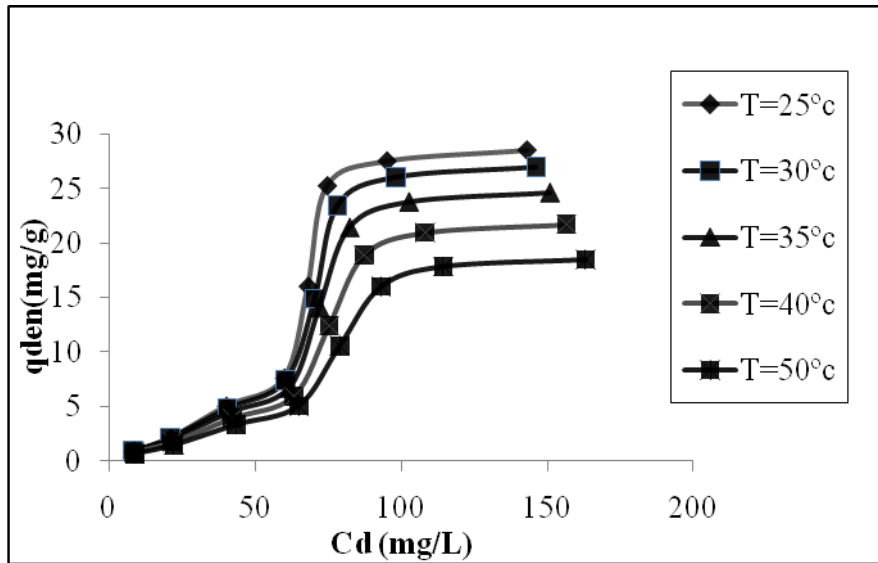
Şekil 4.1.7: Ni(II) iyonlarının birim portakal kabuğu kütlesine adsorplanan miktarına sıcaklığın etkisi (pH= 5.0, $X_0=2$ g/L , $C_{0Ni(II)}=100$ mg/L)

Çizelge 4.1.3: Ni(II) iyonlarının portakal kabuğuna adsorpsiyonunda birim adsorbent kütlesinde adsorplanan miktarlarının ve % giderimlerin sıcaklık ile değişimi (pH=5.0, $C_{0Ni(II)}=100$ mg/L, $X_0=2$ g/L)

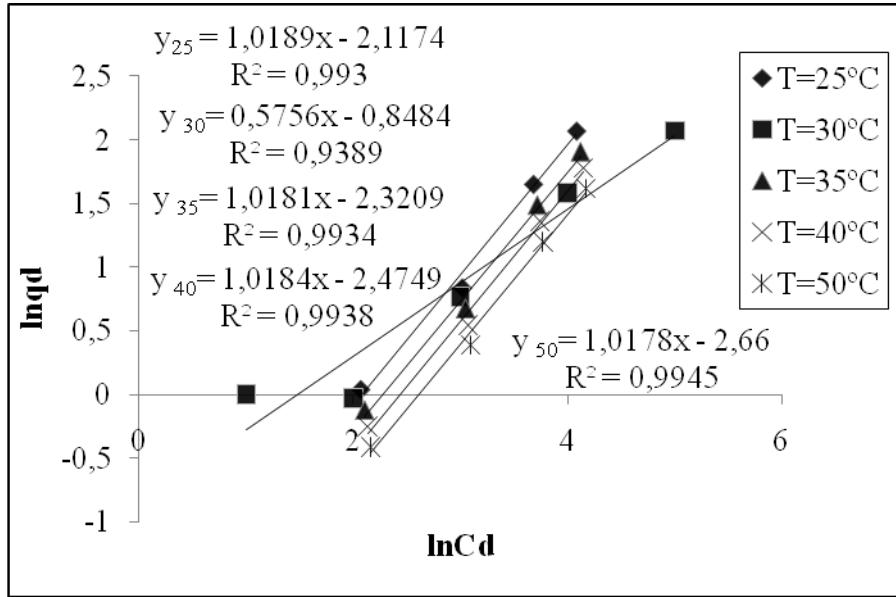
T (°C)	25	30	35	40	50
q _{den} (mg/g)	16.60	14.86	13.58	11.95	10.16
% giderim	33.14	29.73	27.17	23.91	20.32

4.1.2. Denge Modellenmesi

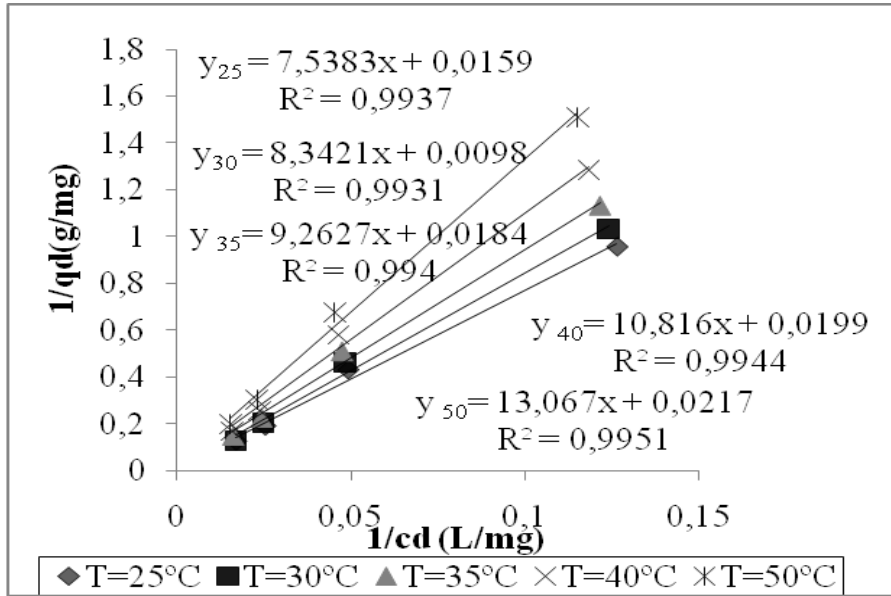
Ni(II) adsorpsiyonunda, birim portakal kabuğu kütlesine adsorplanan Ni(II) miktarıyla (q_{den}) çözeltide adsorplanmadan kalan Ni(II) miktarı (C_{den}) arasındaki dengeyi tanımlamak için Langmuir ve Freundlich modelleri kullanılmıştır. 25, 30, 35, 40, 50 °C sıcaklık değerleri için deneysel denge izotermi, doğrusal Freundlich izotermi ve Langmuir izotermi sırasıyla Şekil 4.1.8, 4.1.9, 4.1.10'da verilmiştir.



Şekil 4.1.8: Ni(II) iyonlarının portakal kabuğu adsorpsiyonunda deneysel denge izotermi ($X_0=2$ g/L, pH= 5.0)



Şekil 4.1.9: Ni(II) iyonlarının portakal kabuğuna adsorpsiyonunda doğrusal Freundlich izotermi ($X_o=2$ g/L, pH= 5.0).



Şekil 4.1.10: Ni(II) iyonlarının portakal kabuğuna adsorpsiyonunda doğrusal Langmuir izotermi ($X_o=2$ g/L, pH= 5.0)

Şekil 4.1.9, Şekil 4.1.10 ve Çizelge 4.1.4’de farklı sıcaklıklarda Ni(II) iyonlarının portakal kabuğuna adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich izoterm modeli sabitleri ve korelasyon katsayıları verilmiştir.

Çizelge 4.1.4: Ni(II) iyonlarının portakal kabuğuna adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich izoterm modeli sabitleri ve korelasyon katsayıları .

T°C	Freundlich İzotermi			Langmuir İzotermi		
	K_F (mg / g portakal kabuğu) (mg /L)-1/nf	n_F	R^2	Q^o (mg/g)	b (L/g)	R^2
25	0.120	0.982	0.996	62.89	0.120	0.994
35	0.098	0.982	0.993	54.34	0.170	0.994
40	0.084	0.982	0.994	50.25	0.002	0.994
50	0.070	0.983	0.995	46.08	0.002	0.995

Şekiller ve Çizelge 4.1.4’den Ni(II) iyonlarının portakal kabuğu’na adsorpsiyonunda, denge verilerinin Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinin her ikisine de uyduğu görülmektedir.

4.1.3. Kinetik Parametrelerin Belirlenmesi

4.1.3.1. Ni(II) İyonlarının Portakal Kabuğunun Yalancı (Pseudo) İkinci

Mertebe Kinetik Modeli

Son yıllarda metal biyosorpsiyonunun kinetiğini belirlemek amacıyla yapılan çalışmalar, yalancı birinci mertebe kinetik modelin birçok biyosorpsiyon mekanizmasını tam olarak açıklayamamasından dolayı, yalancı-ikinci mertebe hız eşitliği üzerinde yoğunlaşmıştır. Biyosorpsiyon mekanizmasını belirlemek için katı kapasitesine bağlı yalancı birinci mertebe Lagergren hız eşitliği, çözelti derişimine bağlı birinci mertebe hız eşitliği ve katı faz biyosorpsiyonuna dayanan yalancı ikinci mertebe hız eşitlikleri kullanılarak biyosorpsiyon sabitleri belirlenmektedir. Yalancı 1. mertebe kinetik modelin tersine, bu model tüm biyosorpsiyon süresince hız

kontrol basamağı olan biyosorpsiyon mekanizmasıyla uyum halindedir. Yalancı ikinci mertebe model Eşitlik 4.1.1 ile gösterilir;

$$\frac{dq}{dt} = [k_{2,ad} * (q_{den} - q)^2] \quad (4.1.1)$$

Burada $k_{2,ad}$ ikinci mertebe biyosorpsiyon hız sabitidir (g / mg.dak).

$t=0$ 'da ; $q=0$ ve $t = t'$ de $q = q_t$ sınır kosulları uygulanarak Esitlik 4.1.2' in integrali alındığında Esitlik 4.1.2 bulunur.

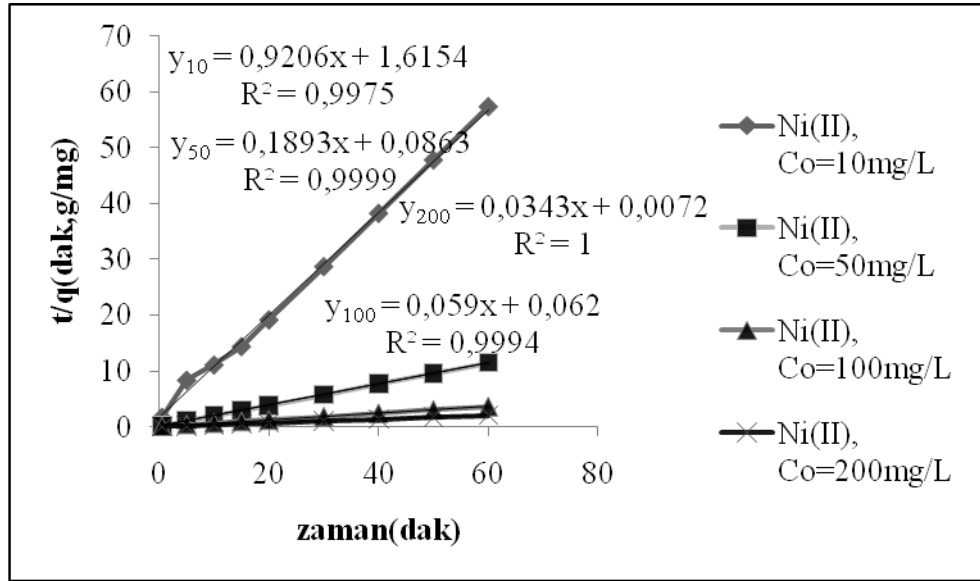
$$\frac{1}{q_{den} - q} = \frac{1}{q_{den}} + (k_{2,ad} * t) \quad (4.1.2)$$

Esitlik 4.1.2 , yeniden düzenlenirse, Esitlik 4.1.3' de verilen doğrusallaştırılmış şekil elde edilir;

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_{2,ad} q_{den}^2} + \frac{1}{q_d} * t \quad (4.1.3)$$

Hız sabiti $k_{2,ad}$ t'ye karşı çizilen t/q_t grafiklerinden bulunabilir, bu grafiğin eğiminden ve y eksenini kesim noktasından q_{den} ve $k_{2,ad}$ değerleri hesaplanabilir.[37].

Sekil 4.1.11 ve çizelge 4.1.5 e göre, Nikel (II) iyonlarının portakal kabuğuna adsorpsiyon kinetiginin Yalancı ikinci mertebeden biyosorpsiyon kinetigiyle oldukça iyi tanımlanabileceğini göstermektedir.



Şekil 4.1.11: Ni (II) iyonlarının portakal kabuğuna adsorpsiyonunda farklı Nikel (II) iyonları derisimlerinde elde edilen yalancı ikinci mertbe kinetik model grafiği (pH: 5; Xo:2 g/L; T: 25 °C)

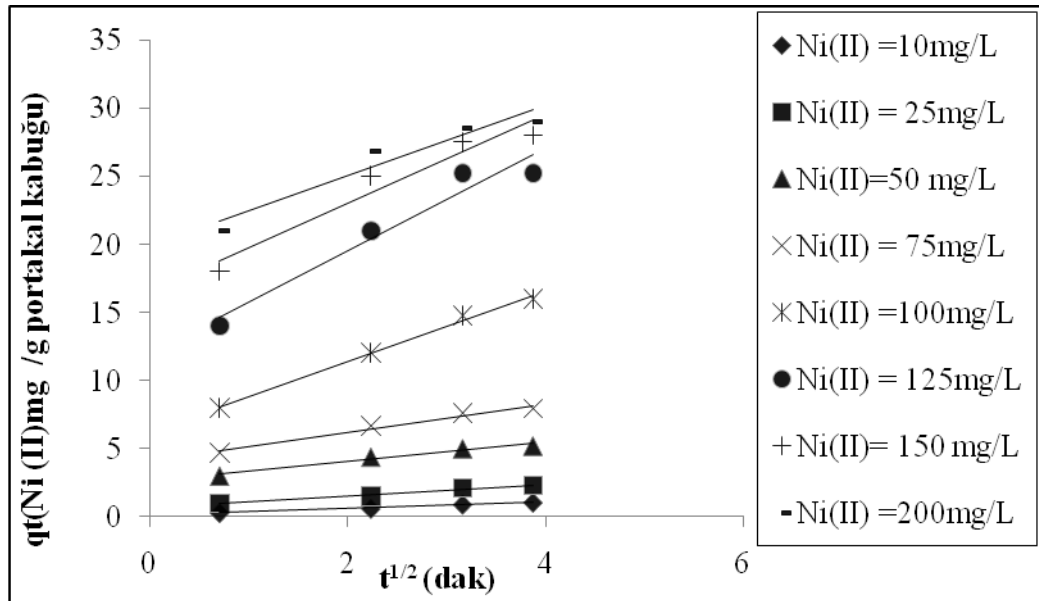
Çizelge 4.1.5: Nikel (II) iyonlarının portakal kabuğuna adsorpsiyonunda farklı Ni (II) iyonları derisimlerinde elde edilen yalancı ikinci mertbe kinetik model adsorpsiyon sabitleri

C _o (mg/L)	T (°C)	q _{den,den} (mg/g)	k _{2,ad} (g/mg.dak)	q _{den, teo} (mg/g)	R ²
10	25	1,05	0,567	1,09	0,998
50	25	5,23	0,424	5,28	0,999
100	25	16,57	0,001	16,95	0,999
200	25	29,04	0,165	29,16	1

4.1.3.2. Weber-Morris Modeli (Tanecik İçi Difüzyon)

Morris modeline göre tanecik içi difüzyon katsayıları, Eşitlik 2.16'ya göre q_t 'ye karşı $t^{1/2}$ değerlerinin eğiminden hesaplanmıştır. Nikel(II) iyonlarının portakal kabuğu'na adsorpsiyonun da Weber-Morris modeli sıcaklık 25 °C, adsorbent derişimi 2 g/L , pH=5.0 ve farklı başlangıç Ni(II) derişimlerinde elde edilen q/t 'ye karşı $t^{1/2}$ grafiklerinin (Şekil 4.1.13) eğim değerlerinden hesaplanan Weber-Morris hız sabitleri lineer regrasyon katsayılarıyla birlikte Çizelge 4.1.5'de sunulmuştur.

Weber-Morris modeline göre oluşturulan doğruların orijinden geçmesi tanecik içi difüzyonun proses için hız sınırlayıcı basamak olduğu anlamındadır [18]. Şekil 4.1.13'e göre elde edilen doğrular orijinden geçmemiş ve kayma değerlerinin olduğu gözlenmiştir. Bunun anlamı Ni(II) iyonlarının portakal kabuğuna adsorpsiyonunda tanecik içi taşınımın yanında dış difüzyonun da etkin olduğudur. Çizelge 4.1.6'den genel olarak tanecik içi difüzyon katsayısının sürücü gücün artışı ile 150 mg/L başlangıç derişimine kadar arttığı görülmektedir. Tanecik içi difüzyon katsayısının değeri, çözünen moleküllerin tanecik içindeki adsorbsiyon bölgelerine ilerlemesiyle azalır bu da tanecik içi difüzyonun yatışkın olmayan bir proses olmasından kaynaklanmaktadır [41].



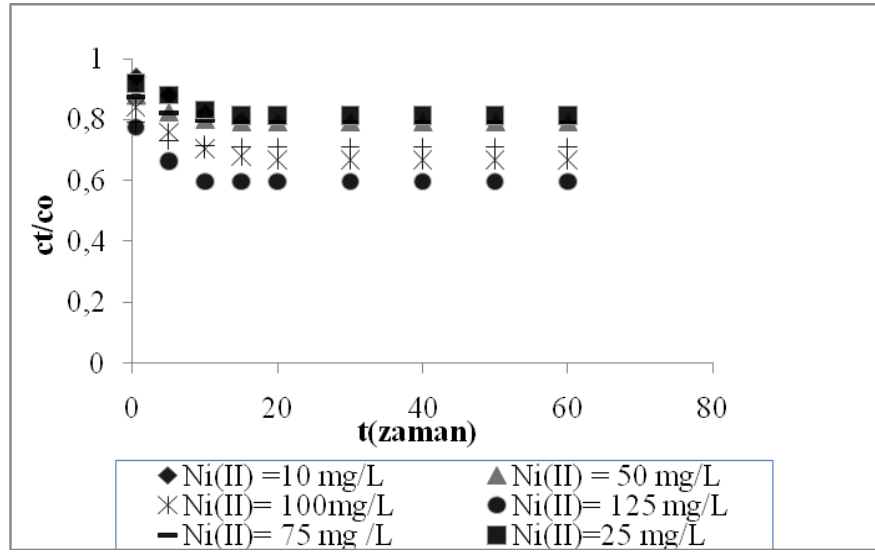
Şekil 4.1.12: Ni(II) iyonlarının portakal kabuğuna adsorpsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde elde edilen Weber-Morris Grafikleri

Çizelge 4.1.6: Ni(II) iyonlarının portakal kabuğuna adsorpsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde elde edilen tanecik içi difüzyon katsayıları, korelasyon sayıları ve kayma değerleri

Co(mg/L)	10	25	50	75	100	125	150	200
K_i (mg/g.min ^{1/2})	0.240	0.432	0.722	1.046	2.589	3.766	3.258	2.602
R^2	0.989	0.979	0.969	0.974	0.995	0.949	0.940	0.937
I	0.114	0.654	2.611	4.129	6.257	11.98	16.522	19.85

4.1.3.3. Sınır Tabaka (Boundary-Layer) Difüzyon Modeli

Ni(II) iyonlarının portakal kabuğuna adsorpsiyonunda Sınır Tabaka (Boundary-Layer) difüzyon modeli sıcaklık 25°C, adsorbent derişimi 2 g/L, pH=5.0'de, farklı başlangıç adsorplanan derişimlerinden elde edilen verilere uygulanmış, C_t/C_0 'a karşı çizilen t grafiklerinin t=0'da çizilen teğetlerinin eğim değerlerinden hesaplanan dış kütle aktarım katsayıları Çizelge 4.1.7'da sunulmuştur. Dış kütle aktarım katsayıları, sürücü gücün artışına bağlı olarak artan Ni(II) derişimi ile azalmaktadır. β_L değerlerinin artması kütle aktarım direncinin azaldığını göstermektedir [41].



Şekil 4.1.13: Ni(II) portakal kabukları adsorpsiyonunda farklı başlangıç Ni(II) derişimlerinde C_t/C_0 değerlerinin zamanla değişimi

Çizelge 4.1.7: Ni(II) iyonlarının portakal kabuğuna biyosorpsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde elde edilen dış kütle aktarım katsayıları.

C_0 (mg/L)	10	25	50	75	100	125	150	200
$b_L S$ (1/cm)	0.010	0,008	0.006	0.006	0.0048	0,007	0,004	0.002
R^2	0.971	0.966	0.864	0.874	0,9512	0.754	0.873	0.874

4.1.4. Termodinamik Parametrelerin Belirlenmesi

Ağır metal iyonu içeren çözelti, adsorbent ile temas ettirildiğinde metalin hemen adsorplanmaya başladığı, daha sonra adsorplanma hızı yavaşlayarak belli bir süre sonunda sabit kaldığı gözlenmektedir. Böyle bir sistemde adsorplanma hızının desorpsiyon hızına eşit olduğu görülmektedir. Adsorbentteki ağır metal derişimi ile çözeltide bulunan ağır metal derişimi dengededir, bu da adsorpsiyon prosesinin dengede tersinir bir sistem olduğunu göstermektedir. Böylece termodinamik çalışmalar bu sistem için uygulanabilmektedir [23].

Adsorpsiyonun fizibilitesini belirlemek amacıyla standart serbest enerji (ΔG^0), entalpi değişimi (ΔH^0) ve entropi değişimi (ΔS^0) gibi termodinamik parametreler hesaplanır. Gibb's serbest enerji değişimi denge sabitine aşağıdaki eşitlikle bağlıdır:

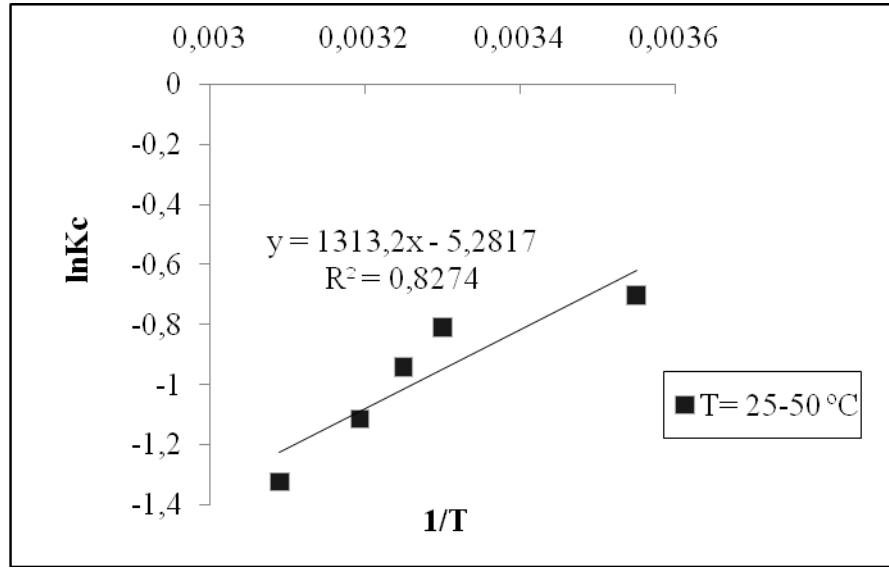
$$\Delta G^0 = - RT \ln K_c \quad (4.1.3)$$

Termodinamik yasalarına göre sabit sıcaklıkta Gibb's serbest enerji değişimi, entalpi değişimi (ΔH^0) ve entropi değişimi (ΔS^0)' ne bağlı olarak da ifade edilebilir:

$$\ln K_c = \left(\frac{\Delta S^0}{R} \right) - \left(\frac{\Delta H^0}{RT} \right) \quad (4.1.4)$$

Burada K_c denge sabitidir. K_c denge sabiti adsorplanan Ni(II) derişiminin adsorplanmadan kalan Ni(II) derişimine oranından hesaplanmıştır.

Ni(II) iyonlarının portakal kabuğuna adsorpsiyonunda entalpi değişimi (ΔH^0) ve entropi değişimi (ΔS^0) değerleri farklı sıcaklıklarda $1/T$ 'ye karşı $\ln K_c$ grafiğinden elde edilen doğruların (Şekil 4.1.15) eğim ve kaymasından hesaplanarak Çizelge 4.1.8'de sunulmuştur.



Şekil 4.1.14: $\ln K_c$ - $1/T$ (Van't Hoff) grafiği ($X_0=2$ g/L, $C_{0Ni(II)}=100$ mg/L, pH=5.0)

Çizelge 4.1.8 : Ni (II) iyonlarının portakal kabuğu ile giderimi için termodinamik parametreler ($X_0=2$ g/L , $C_{0Ni(II)}=100$ mg/L, pH=5.0).

T (K)	Kc	ΔG° (kJ/mol)	(T ΔS)	ΔH (kJ/mol)
298	0.496	2.168	-13.086	-10.918
303	0.446	2.387	-13.306	-10.918
308	0.390	2.607	-13.525	-10.918
313	0.328	2.827	-13.744	-10.918
323	0.266	3.266	-14.184	-10.918

Çizelgede, elde edilen pozitif (ΔG°) değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşmediğini, adsorpsiyonun gerçekleşmesi için bir enerji bariyerinin bulunduğunu göstermektedir. Bunun yanı sıra, 25°C sıcaklıkta denge sabiti K_c en yüksek değeri almıştır. Bu da optimum sıcaklığın 25°C'de olduğunu doğrulamaktadır.

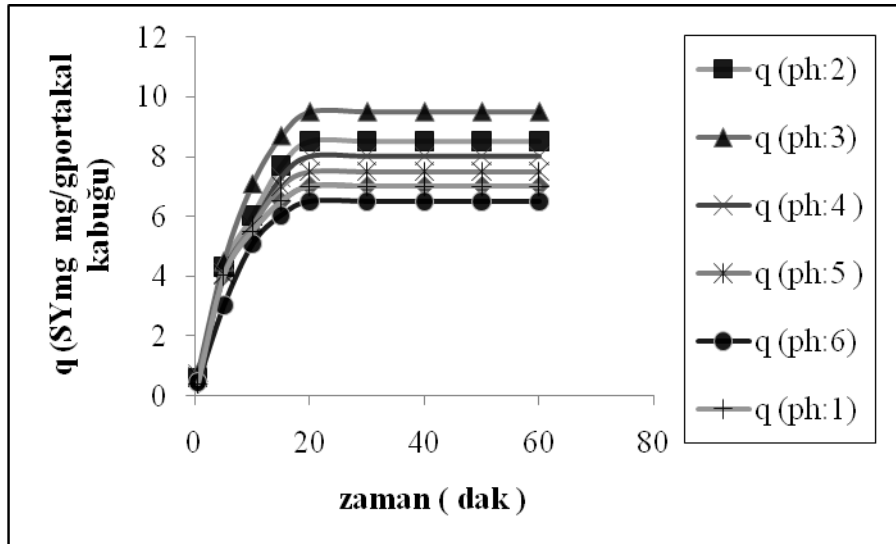
4.2. REAKTİF SUPRANOL YELLOW 4GL (SY) BOYARMADDESİNİN PORTAKAL KABUĞUNA ADSORPSİYONU

Bu bölümde, SY boyarmaddesinin portakal kabuğuna adsorpsiyonunda başlangıç pH'sı, adsorbent derişimi, başlangıç SY derişimi ve sıcaklık gibi adsorpsiyon kapasitesini etkileyen parametreler araştırılmıştır. Ayrıca denge, kinetik ve termodinamik parametrelerin belirlenmesi çalışmaları yapılmış ve bulgular aşağıda sunulmuştur.

4.2.1. Adsorpsiyona Etki Eden Parametrelerin Belirlenmesi

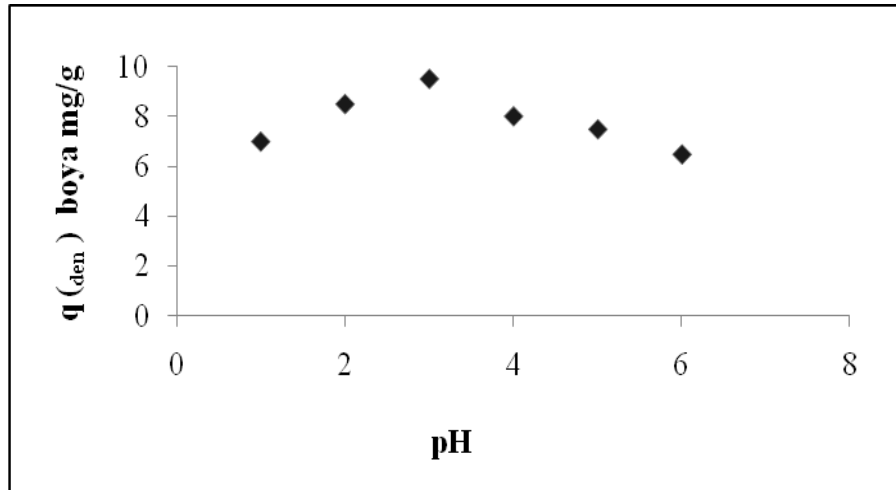
4.2.1.1. Başlangıç pH Etkisi

Adsorpsiyon kapasitesi üzerine başlangıç pH'sının etkisi 25 °C sıcaklıkta, 2 g/L adsorbent ve 100 mg/L başlangıç boyarmadde derişimlerinde başlangıç pH'sının 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0 değerlerinde değiştirilmesi ile araştırılmıştır. Farklı başlangıç pH'larında SY boyarmaddesinin portakal kabuğuna zamanla adsorpsiyonu Şekil 4.2.1'de, denge anındaki adsorbent başına giderilen miktarlar Çizelge 4.2.1'de sunulmuştur.



Şekil 4.2.1: Farklı pH değerlerinde SY boyarmaddesinin portakal kabuğuna adsorpsiyonunun zamanla değişimi ($T=25$ °C, $X_0=2$ g/L , $C_{0SY}=100$ mg/L)

Şekil 4.2.1. ve Çizelge 4.2.1.'den görüleceği gibi en yüksek supranol yellow boyarmaddesi giderimi pH=3.0'de, en düşük SY boyarmaddesi giderimi ise pH=6.0'da elde edilmiştir. Reaktif boyarmaddeler, anyonik karakterli azo grubuna dahil boyarmaddelerdir [5]. Nispeten pH=3.0'de ve altındaki değerlerde SY'un yüksek giderimlerin gözlenmesi düşük pH'larda pozitif yüklenen adsorbent yüzeyi ile anyonik yapılı boyarmadde molekülleri arasındaki elektrostatik etkileşimin bir sonucu olabilir. Çizelge 4.2.1'de farklı pH'larda 60. dk denge anındaki % giderimler ve birim adsorbent kütleğinde adsorplanan madde miktarları verilmiştir. Şekil 4.2.2 denge anında portakal kabuğuna adsorplanan SY miktarlarının pH ile değişimini göstermektedir



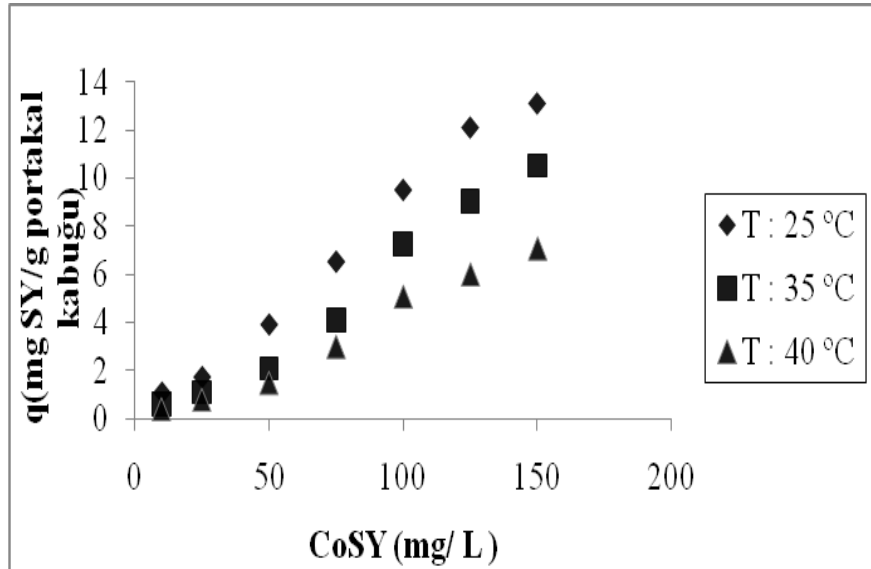
Şekil 4.2.2: Denge anında birim adsorbent kütleğinde portakal kabuğuna adsorplanan SY miktarlarının başlangıç pH'sı ile değişimi (T=25 °C, $X_0=2$ g/L, $C_{0SY}=100$ mg/L)

Çizelge 4.2.1: Farklı pH'larda SY boyarmaddesinin portakal kabuğuna adsorpsiyonunda birim adsorbent kütleğinde adsorplanan miktar ve % giderim değerleri (T=25 °C, $C_{0SY}=100$ mg/L ve $X_0=2$ g/L).

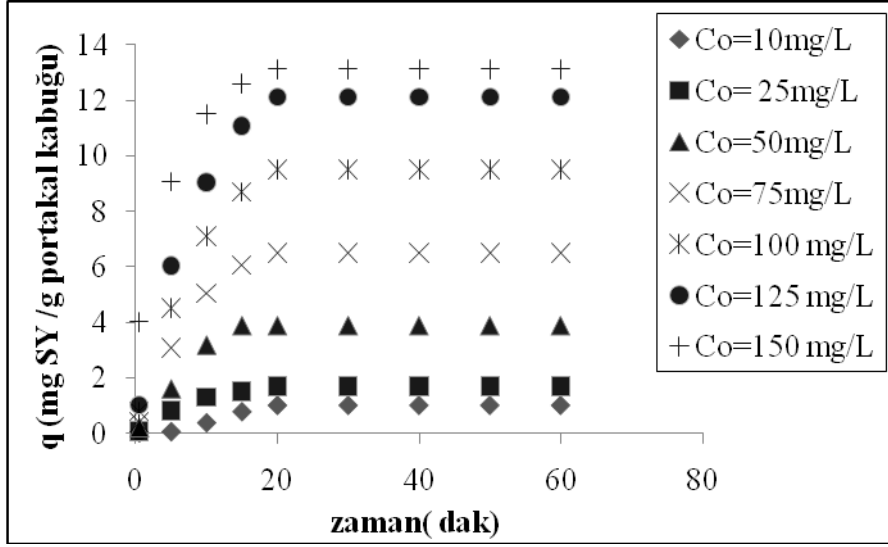
Başlangıç pH	1	2	3	4	5	6
% giderim	14.02	17.02	19.02	16.04	15.01	13.00
qden (mg/g)	7.01	8.51	9.51	8.02	7.50	6.50

4.2.1.2. Başlangıç SY Derişiminin Etkisi

Başlangıç SY derişiminin adsorpsiyon kapasitesine etkisi, 2 g adsorbent derişiminde başlangıç SY derişiminin 10-150 mg/L, sıcaklığın ise 25-45°C aralığında değıştirilmesiyle incelenmiştir. Farklı başlangıç SY derişimlerinde ve farklı sıcaklıklarda elde edilen verilerin değeriendirilmesi ile başlangıç SY derişimi ile birim adsorbent kütlesinde adsorplanan SY miktarlarının değışimi Şekil 4.2.3'te, farklı boya derişimlerinde ve 25 °C sıcaklıkta adsorplanan SY miktarlarının zamanla değışimi ise Şekil 4.2.4'te verilmiştir. Şekil 4.2.3'ten görüleceğı gibi farklı sıcaklıklarda başlangıç SY derişiminin 150 mg/L değeriine kadar birim adsorbent kütlesinde adsorplanan SY miktarları sürücü gücün artması ile artmış, daha yüksek SY derişimlerinde adsorbentin doygunluğına ulaşması nedeni ile giderimler yaklaşık sabit kalmıştır. Şekil 4.2.4'den, SY'nin portakal kabuğuna adsorpsiyonunun çok hızlı gerçekteştığı, yaklaşık 15-20. dakikada adsorpsiyonun tamamlandığı görülmektedir. Bu SY'nin portakal kabuğı adsorpsiyonunun fiziksel adsorpsiyon ile gerçekteştğini göstermektedir.



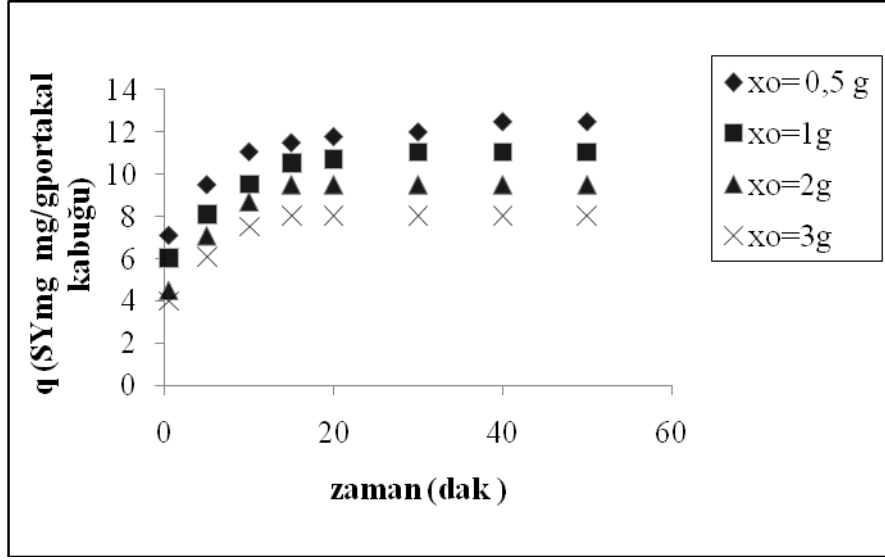
Şekil 4.2.3: Farklı sıcaklıklarda SY boyarmaddesinin portakal kabuğuna adsorpsiyonuna başlangıç çözünen derişiminin etkisi (pH= 3.0, $X_0=2$ g/L)



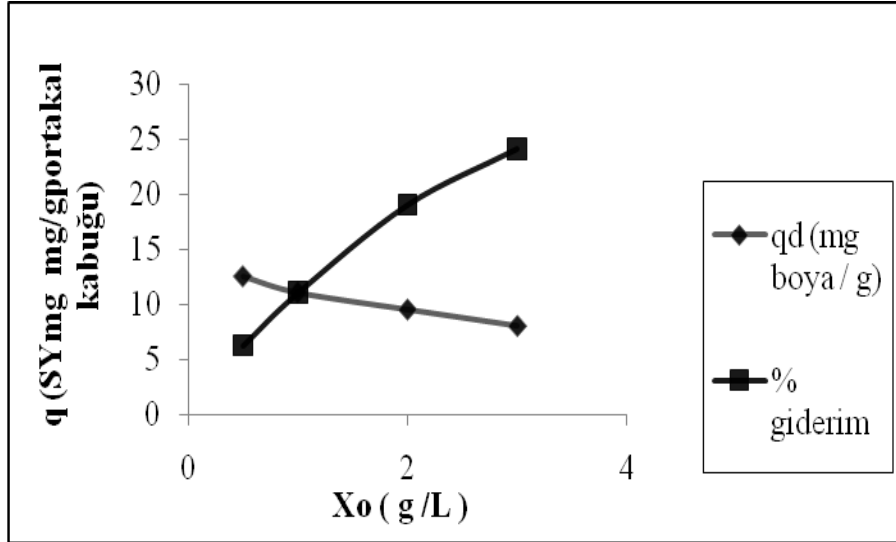
Şekil 4.2.4: Farklı SY başlangıç derişimlerinde boyanın portakal kabukları ile adsorpsiyonunun zamanla değişimi. (pH= 3.0, $X_0=2$ g , T= 25 °C)

4.2.1.3. Adsorbent Derişiminin Etkisi

SY boyarmaddesinin portakal kabuğuna adsorpsiyonuna adsorbent derişiminin etkisi başlangıç SY derişimi 100 mg/L, pH=3.0 ve T=25 °C’de; adsorbent derişimlerinin 0,5, 1, 2.0, ve 3.0 g değerlerinde değiştirilmesi ile araştırılmıştır. Adsorplanan SY derişimlerinin zamanla değişimi Şekil 4.2.5’te gösterilmiştir. Şekil 4.2.6, denge anında, % giderilen madde ve adsorplanan SY derişimlerinin adsorbent derişimi ile değişimini göstermektedir.



Şekil 4.2.5: Farklı adsorbent derişimlerinde adsorplanan SY derişimlerinin zamanla değişimi. (pH= 3.0, T= 25 °C, C_{0SY}=100 mg/L)



Şekil 4.2.6: Portakal kabuğu derişiminin % giderilen madde miktarı ve denge giderimi üzerine etkisi (T=25°C, pH=3.0, C_{0 SY} = 100 mg/L)

Şekil 4.2.6 ve Çizelge 4.2.2 adsorbent derişiminin 0.5 g/L'den 3 g/L' ye artması ile % giderilen SY'nin arttığını, fakat birim adsorbent kütlesinde adsorplanan SY miktarlarının azaldığını göstermektedir. Birim adsorbent kütlesinde giderilen SY

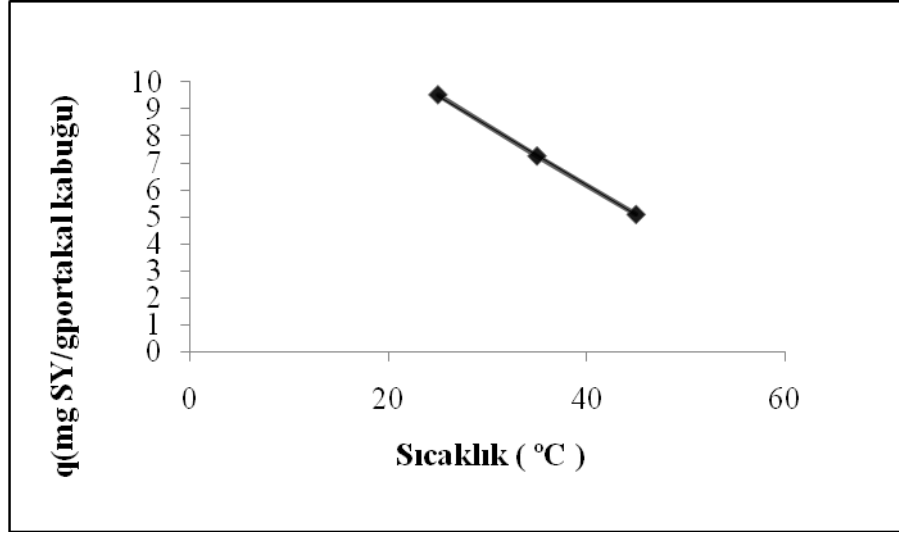
miktarı 1 g adsorbent derişiminde, 10.70 mg/g'dan, 3 g adsorbent derişiminde 7.51 mg/g'a azalmıştır. Düşük adsorbent derişimlerinde adsorbent daha verimli kullanılmıştır. Yüksek adsorbent derişimlerinde topaklaşma nedeniyle etkin yüzey alanındaki azalma, adsorbentin tam kapasiteyle kullanılamaması sonucunu ortaya çıkarmış olabilir.

Çizelge 4.2.2: SY'nin portakal kabuğuna adsorpsiyonunda birim adsorbent kütlesinde adsorplanan miktarlarının ve % giderimlerin portakal kabuğu derişimi ile değişimi.

$X_o(g/L)$	0.5	1	2.0	3.0
% giderim	6.01	11.04	19.02	24.10
$q_d(mg/g)$	12.02	10.70	8.70	7.51

4.2.1.4. Sıcaklığın Etkisi

Portakal kabuğuna SY boyarmaddesinin adsorpsiyonunda sıcaklığın dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan SY miktarına etkisi, pH 3.0'de 100 mg/L başlangıç SY derişiminde, sıcaklık 25-45°C aralığında değiştirilerek incelenmiştir. Şekil 4.2.7'de farklı sıcaklıklarda 60 dk sonunda giderilen madde miktarları verilmiştir. En yüksek giderim $T=25^{\circ}C$ 'de elde edilmiştir. Boyarmaddelerin mikroorganizmalara biyosorpsiyonu belli sıcaklık aralıklarında ekzotermik [43,67,35] veya endotermik olabilmektedir [22, 33]. Şekil 4.2.7, 25-45°C arasında SY'nin portakal kabuğuna adsorpsiyonunun ekzotermik olduğunu göstermektedir. Yüksek sıcaklıklarda adsorpsiyonun azalması adsorbentin iç yapısındaki bağlanmaları engelleyecek bazı bozunmaların gerçekleştiğini düşündürebilir [55]



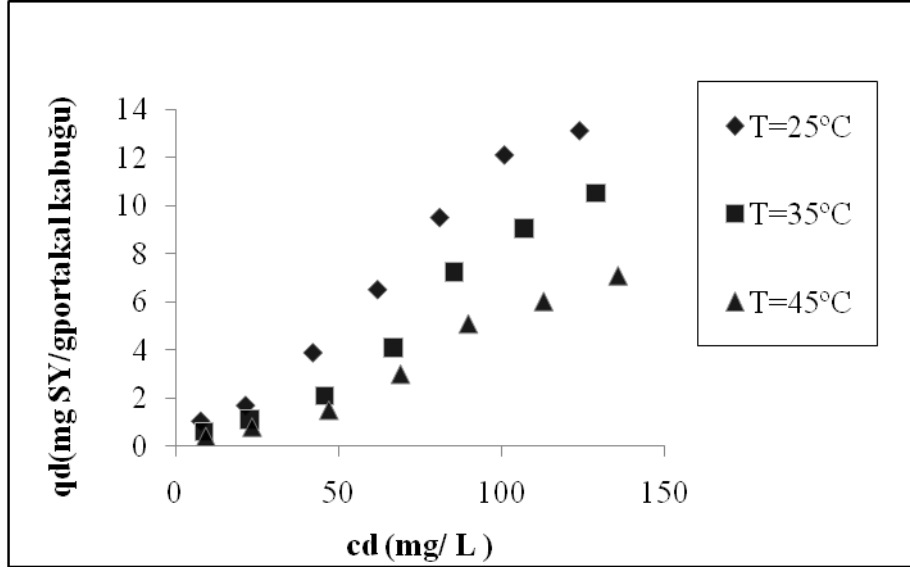
Şekil 4.2.7: SY boyarmaddesinin portakal kabuğuna adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi (pH= 3.0, $X_0=2.0$ g/L , $C_{0SY}=100$ mg/L)

Çizelge 4.2.3: SY boyarmaddesinin portakal kabuğuna adsorpsiyonunda birim adsorbent kütlesinde adsorplanan miktarların ve % giderimlerin sıcaklık ile değişimi (pH=3.0, $C_{0SY}=100$ mg/L, $X_0=2$ g/L)

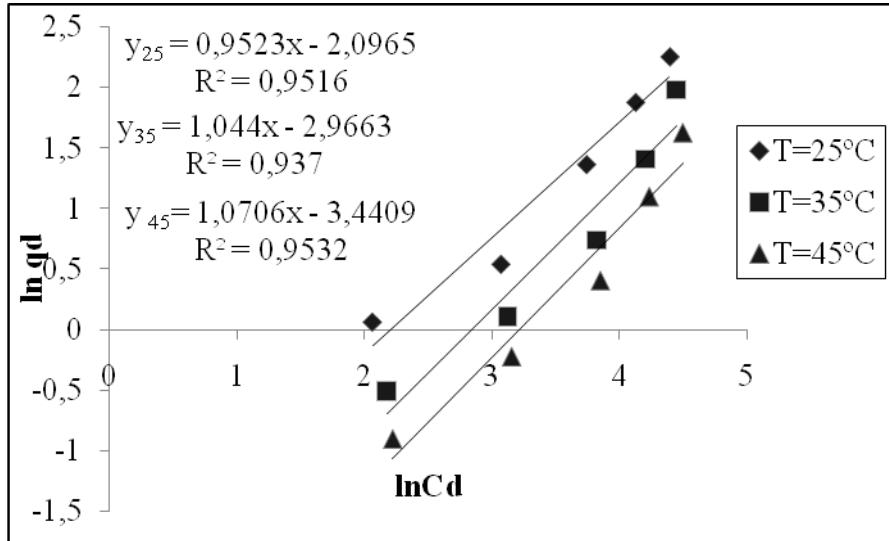
T (°C)	25	35	45
q_{den} (mg/ g)	8.70	6.61	4.62
% giderim	6.38	9.07	12.96

4.2.2. Denge Modellenmesi

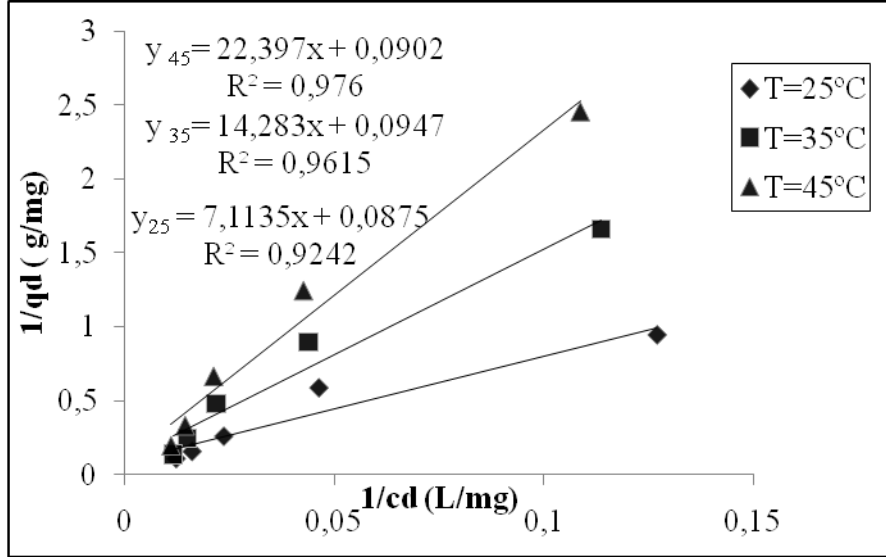
SY adsorpsiyonunda, birim portakal kabuğu kütlesine adsorplanan SY miktarıyla (q_{den}) çözeltide adsorplanmadan kalan SY miktarı arasındaki dengeyi tanımlamak için Langmuir ve Freundlich modelleri kullanılmıştır. SY iyonlarının portakal kabuğuna adsorpsiyonunda her bir izoterme ait izoterm sabitleri Microsoft Excel programı yardımı ile hesaplanmıştır. 25, 35, 45 °C sıcaklık değerleri için deneysel denge izotermi, doğrusal Freundlich izotermi ve Langmuir izotermi sırasıyla Şekil 4.2.8, 4.2.9, 4.2.10’da verilmiştir. Çizelge 4.2.4’de farklı sıcaklıklarda SY boyarmaddesinin portakal kabuğuna adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich izoterm modeli sabitleri ve korelasyon katsayıları verilmiştir.



Şekil 4.2.8: SY boyarmaddesinin portakal kabuğuna adsorpsiyonunda deneysel denge izotermleri ($X_0=2$ g/L, pH= 3.0)



Şekil 4.2.9: SY boyarmaddesinin portakal kabuğuna adsorpsiyonunda doğrusal Freundlich İzotermleri ($X_0=2$ g/L, pH= 3.0)



Şekil 4.2.10: SY boyarmaddesinin portakal kabuğuna adsorpsiyonunda doğrusal Langmuir izotermi ($X_0=2$ g/L, pH= 3.0)

Çizelge 4.2.4: SY boyarmaddesinin portakal kabuğuna adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri (pH=3.0, $X_0=2$ g/L , $C_{0SY}= 100$ mg/L)

T°C	Freundlich İzotermi			Langmuir İzotermi		
	K_F (mg / g portakal kabuğu) (mg /L)-1/nf	N_F	R^2	Q^0 (mg/g)	b (L/g)	R^2
25	0.123	0.011×10^{-2}	0.952	11.43	0.623	0.924
35	0.051	0.958	0.937	10.56	1.353	0.962
45	0.032	0.934	0.953	11.09	2.020	0.976

Çizelge 4.2.4'ten, SY boyarmaddesinin portakal kabuğuna adsorpsiyonunda denge verilerinin Langmuir izoterm modeline Freundlich izoterm modelinden daha iyi uyduğu görülmektedir.

4.2.3.Kinetik Parametrelerin Belirlenmesi

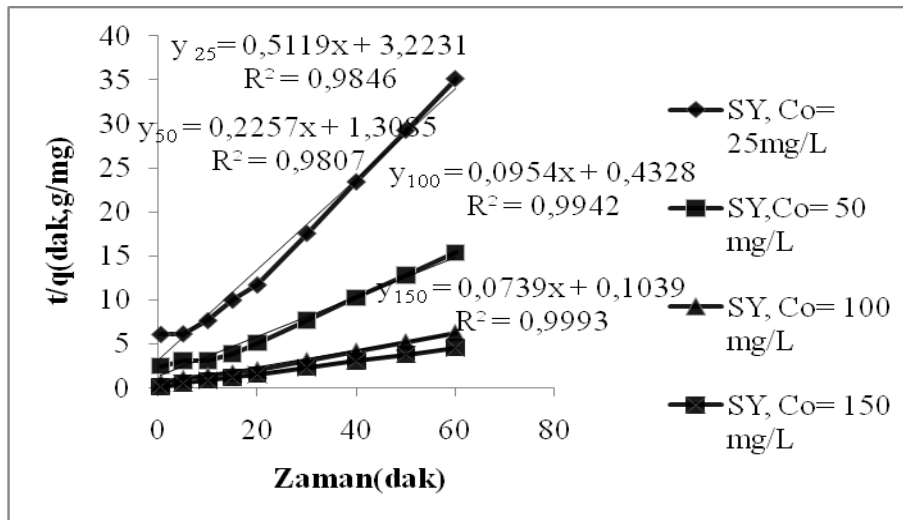
4.2.3.1. Supranol Yellow Boyarmaddesinin Portakal Kabuğunun Yalancı (Pseudo) İkinci Mertebe Kinetik Modeli

SY'un portakal kabuğuna adsorpsiyonunda adsorpsiyon hızı;

$$\frac{dq}{dt} = [k_{2,ad} * (q_{den} - q)^2] \quad (4.2.1)$$

Burada $k_{2,ad}$ ikinci mertebe biyosorpsiyon hız sabitidir (g / mg.dak). $t=0$ 'da ; $q=0$ ve $t = t'$ de $q = q_t$ sınır kosulları uygulanarak Esitlik 4.2.1' in integrali alındığında Esitlik 4.2.2 bulunur.

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_{2,ad}q_{den}^2} + \frac{1}{q_d} * t \quad (4.2.2)$$



Şekil 4.2.11: SY boyarmaddesinin portakal kabuğuna adsorpsiyonunda farklı SY derisimlerinde elde edilen yalancı ikinci mertebe kinetik model grafiği (pH: 3; Xo:2 g/L; T: 25 °C)

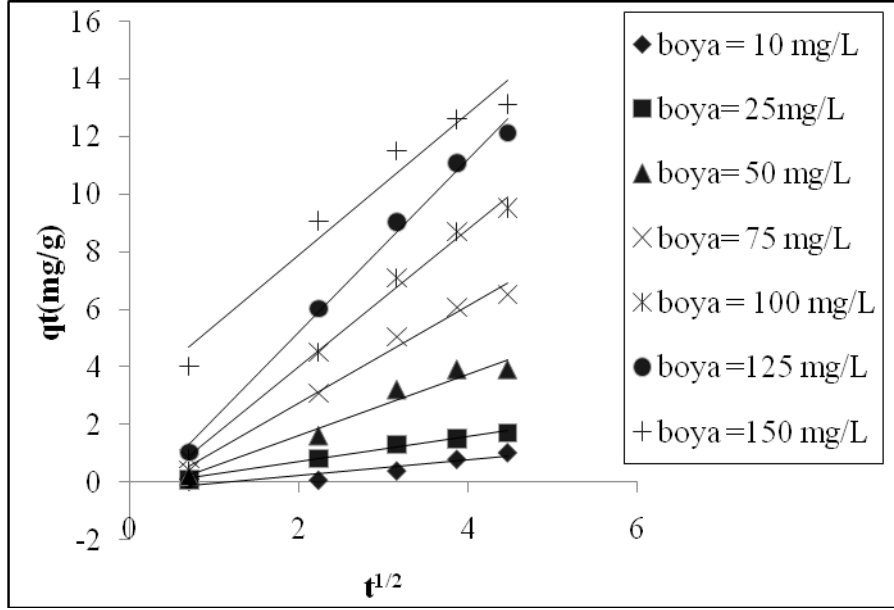
Çizelge 4.2.5: SY boyarmaddesinin portakal kabuğuna adsorpsiyonunda farklı SY derişimlerinde elde edilen yalancı ikinci mertebe kinetik model adsorpsiyon sabitleri

C_o (mg/L)	T (°C)	$q_{den,den}$ (mg/g)	$k_{2,ad}$ (g/mg.dak)	$q_{den, teo}$ (mg/g)	R^2
25	25	1,71	0,107	1,95	0,985
50	25	3,90	0,086	4,43	0,981
100	25	9,51	0,026	10,48	0,994
150	25	13,12	0,056	13,53	0,999

Sekil 4.2.11 ve çizelge 4.2.4 e göre, SY boyarmaddesinin portakal kabuğuna adsorpsiyon kinetiginin Yalancı ikinci mertebeden adsorpsiyon kinetigiyle Ni(II) iyonlarına göre daha az uyduğu görülmektedir.

4.2.3.2. Weber-Morris Modeli (Tanecik İçi Difüzyon)

SY boyarmaddesinin portakal kabuğuna adsorpsiyonunda Weber-Morris modeli sıcaklık 25 °C, adsorbent derişimi 2 g/L , pH=3.0 ve farklı başlangıç çözünen derişimleri için uygulanmış ve Şekil 4.2.13'te verilmiştir. Weber-Morris modeline göre tanecik içi difüzyon katsayıları, Eşitlik 2.8'e göre $t^{1/2}$ 'ye karşı q_t değerlerinin eğiminden hesaplanmıştır. Hesaplanan tanecik içi difüzyon katsayıları ve korelasyon sayıları Çizelge 4.2.5'da sunulmuştur. Şekil 4.2.13'e göre elde edilen doğrular Ni(II) adsorpsiyonunda gözlenen duruma benzer olarak orjinden geçmemiş ve kayma değerlerinin olduğu gözlenmiştir. Bu durum, SY boyarmaddesinin portakal kabuğuna adsorpsiyonunda tanecik içi taşınımın yanında dış difüzyonunda etkin olduğunu göstermektedir. Farklı başlangıç SY derişimlerinde Şekil 4.2.13 yardımı ile hesaplanan tanecik içi difüzyon katsayıları, korelasyon katsayıları ve kayma değerleri (I) Çizelge 4.2.6'da verilmiştir. Çizelge 4.2.6'dan tanecik içi difüzyon katsayısının sürücü gücün artışı ile optimum başlangıç derişimine kadar arttığı görülmektedir. Tanecik içi difüzyon katsayısının değeri, çözünen moleküllerin tanecik içindeki, adsorpsiyon bölgelerine ilerledikçe azalır bu da tanecik içi difüzyonun yatışkın olmayan bir proses olmasından kaynaklanmaktadır [40]



Şekil 4.2.12: SY boyarmaddesinin portakal kabuğu adsorpsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde Weber-Morris Grafikleri

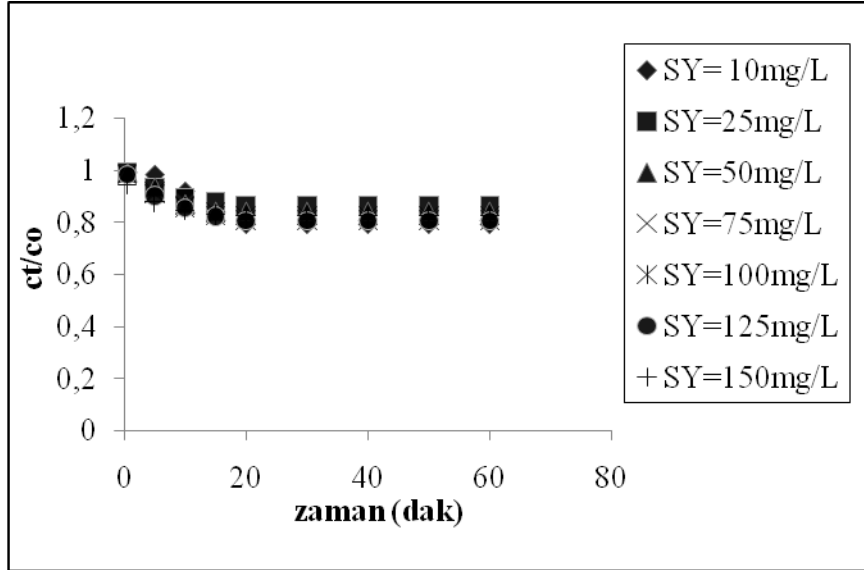
Çizelge 4.2.6: SY boyarmaddesinin portakal kabuğuna adsorpsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde tanecik içi difüzyon katsayıları, korelasyon sayıları ve kayma değerleri.

$C_0(\text{mg/L})$	10	25	50	75	100	125	150
K_i	0.273	0.438	1.075	1.688	2.384	3.015	2.472
R^2	0.853	0.991	0.963	0.987	0.994	0.993	0.961
I	0.319	0.184	0.542	0.653	0.765	0.852	2.928

4.2.3.3. Sınır Tabaka (Boundary-Layer) difüzyon modeli

SY boyarmaddesinin portakal kabuğuna adsorpsiyonunda Sınır Tabaka (Boundary-Layer) difüzyon modeli sıcaklık 25 °C, adsorbent derişimi 2 g/L, pH=3.0'de, farklı başlangıç çözünen derişimlerinden elde edilen verilere uygulanmış ve t' 'ye karşı C_t/C_0 değerleri Şekil 4.2.13'te verilmiştir. Bu eğrilere $t=0$ 'da çizilen teğetlerin eğiminden hesaplanan dış kütle aktarım katsayıları Çizelge 4.2.6'de sunulmuştur. Dış kütle aktarım katsayıları, sürücü gücün artışına bağlı olarak artan

SY derişimi ile azalmaktadır. β_L değerlerinin artması kütle aktarım direncinin azaldığını göstermektedir [41].



Şekil 4.2.13: SY boyarmaddesinin portakal kabuğuna adsorpsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde Ct/Co değerlerinin zamanla değişimi.

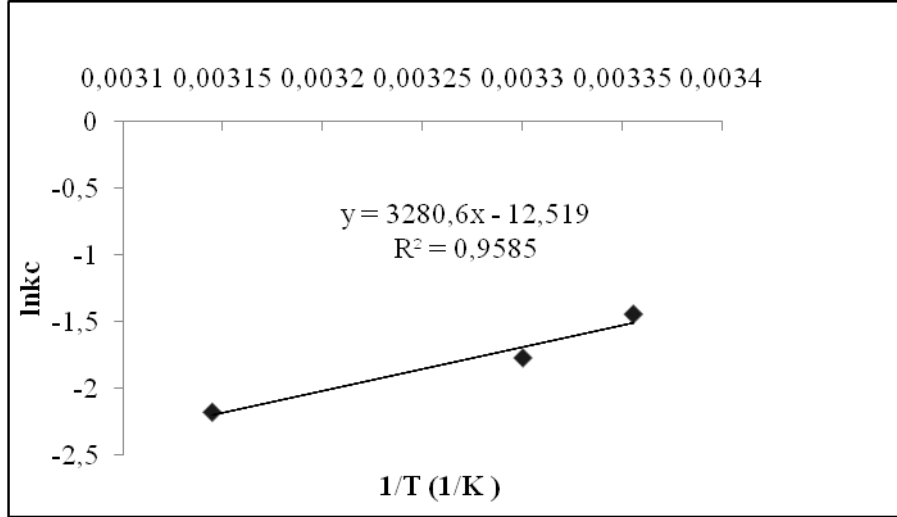
Çizelge 4.2.7: SY boyarmaddesinin portakal kabuğuna adsorpsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde dış kütle aktarım katsayıları

Co (mg/L)	10	25	50	75	100	125	150
β_{LS} (1/cm)	0.011	0.008	0.007	0.006	0.007	0.007	0.006
R^2	0.962	0.930	0.882	0.916	0.946	0.960	0,840

4.2.4. Termodinamik Parametrelerin Belirlenmesi

SY boyarmaddesinin portakal kabuğuna adsorpsiyonun fizibilitesini belirlemek amacı ile standart serbest enerji (ΔG°), entalpi değişimi (ΔH°) ve entropi değişimi (ΔS°) gibi termodinamik parametreler hesaplanmıştır. SY boyarmaddesinin portakal kabuğuna adsorpsiyonunda entalpi değişimi (ΔH°) ve entropi değişimi (ΔS°) değerleri $1/T$ 'ye karşı $\ln K_c$ grafiğinden elde edilen doğruların eğim ve kaymasından

hesaplanmıştır (Şekil 4.2.15). K_c , denge sabiti, SY boyarmaddesinin adsorplanan derişiminin adsorplanmadan kalan derişimine oranıdır.



Şekil 4.2.14: $1/T - \ln K_c$ grafiğı (Van't Hoff) ($X_0=2$ g/L, $C_{SY}=100$ mg/L, pH=3.0)

Hesaplanan termodinamik parametrelerin değeri Çizelge 4.2.7'de verilmiştir. Elde edilen pozitif (ΔG°) değeri adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşmediğini, adsorpsiyonun gerçekleşmesi için bir enerji bariyerinin bulunduğunu göstermektedir. Bunun yanı sıra, 25°C sıcaklıkta denge sabiti K_c en yüksek değeri almıştır. Bu da optimum sıcaklığın 25°C'de olduğunu doğrulamaktadır.

Çizelge 4.2.8: Boyanın portakal kabukları ile giderimi için termodinamik parametreler ($X_0=2$ g/L , boya=100 mg/L, pH=3.0)

T (K)	K_c	ΔG° (kJ/mol)	(T ΔS)	ΔH (kJ/mol)
298	0.235	3.742	-31.017	-27.275
303	0.170	4.262	-31.537	-27.275
318	0.113	5.823	-33.098	-27.275

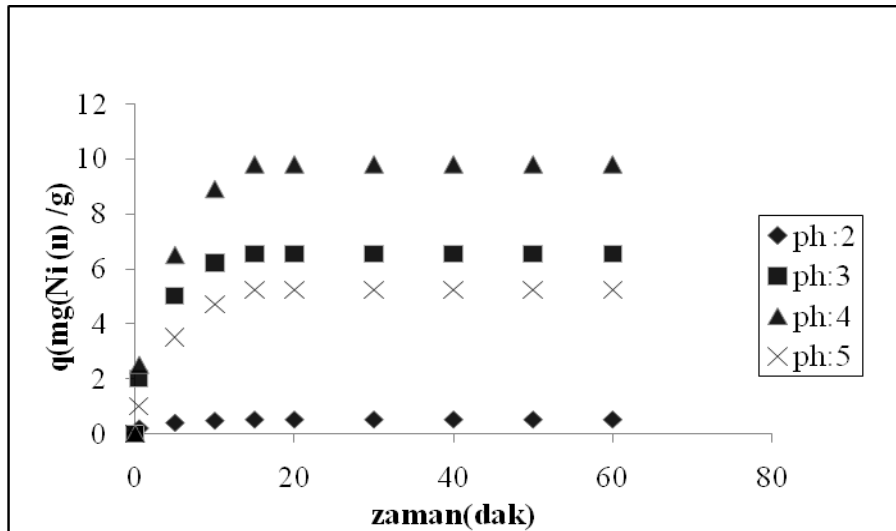
4.3. [REAKTİF SUPRANOL YELLOW 4GL+NİKEL(II)] İKİLİ KARIŞIMLARINDAN REAKTİF SUPRANOL YELLOW 4GL BOYARMADDESİNİN ve NİKEL(II) İYONLARININ PORTAKAL KABUĞUNA ADSORPSİYONU

İki bileşenli sistem çalışmaları kapsamında, Reaktif Supranol Yellow 4GL +Nikel(II)] karışımlarından SY ve Ni(II)'in portakal kabuğuna adsorpsiyonuna başlangıç pH'sı, başlangıç kirletici derişimi, adsorbent derişimi ve sıcaklık gibi parametrelerin etkisi araştırılmıştır.

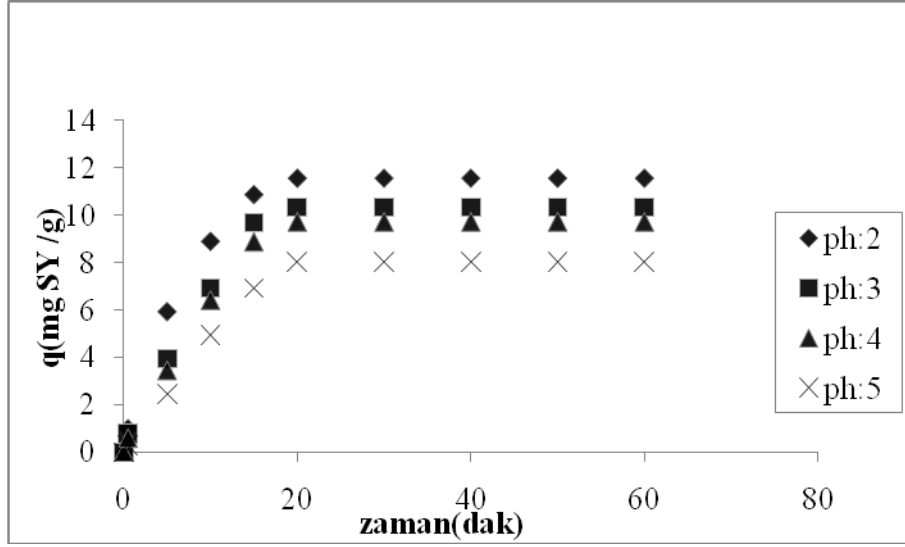
4.3.1. Adsorpsiyona Etki Eden Parametrelerin Belirlenmesi

4.3.1.1. Başlangıç pH'sının Etkisi

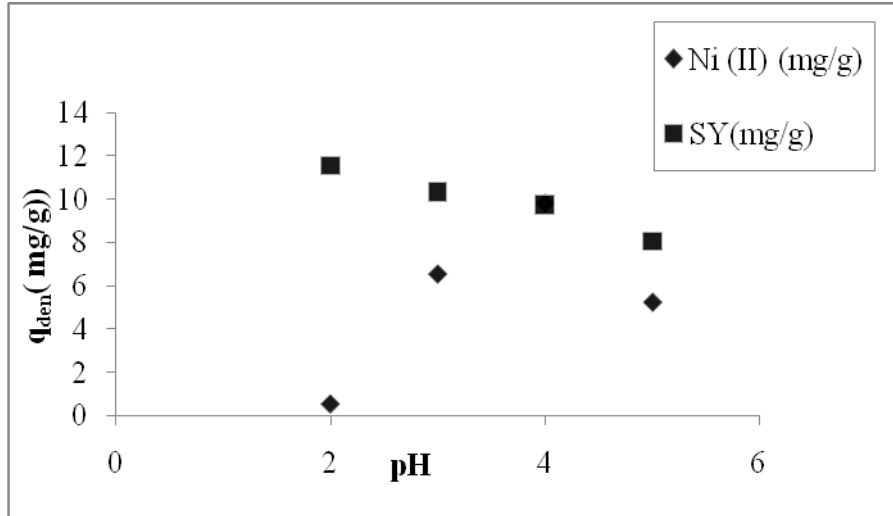
pH etkisi, 25°C sıcaklık, 2 g/L adsorbent derişimi, 100 mg/L Ni(II) ve 100 mg/L SY içeren karışımla, başlangıç pH'sının 2.0, 3.0, 4.0, ve 5.0 değerlerinde değiştirilmesi ile araştırılmıştır. [SY+Ni(II)] ikili karışımlarının adsorpsiyonunda boyarmadde ve Ni(II) iyonlarının zamanla giderimine pH'nın etkisi sırasıyla Şekil 4.3.1 ve şekil 4.3.2'de sunulmuştur. Şekil 4.3.3'de 60 dakika sonunda giderilen boyarmadde ve Ni (II) miktarlarının pH ile değişimini göstermektedir.



Şekil 4.3.1: Farklı pH değerlerinde [SY+Ni(II)] ikili karışımlarından Ni(II) adsorpsiyonunun zamanla değişimi ($C_{\text{Ni(II)}}=100$ mg/L, $C_{\text{SY}}=100$ mg/L, $X_0=2$ g/L, $T=25^\circ\text{C}$)



Şekil 4.3.2: Farklı pH değerlerinde [SY+Ni(II)] ikili karışımlarından SY adsorpsiyonunun zamanla değişimi ($C_{0Ni(II)}=100$ mg/L, $C_{0SY}=100$ mg/L, $X_0=2$ g/L, $T=25^\circ\text{C}$)



Şekil 4.3.3: [SY+Ni(II)] ikili karışımlarında başlangıç pH'sının dengede birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan SY boyarmaddesi ve Ni(II) iyonları üzerine etkisi ($C_{0Ni(II)}=100$ mg/L, $C_{0SY}=100$ mg/L, $X_0=2$ g/L, $T=25^\circ\text{C}$)

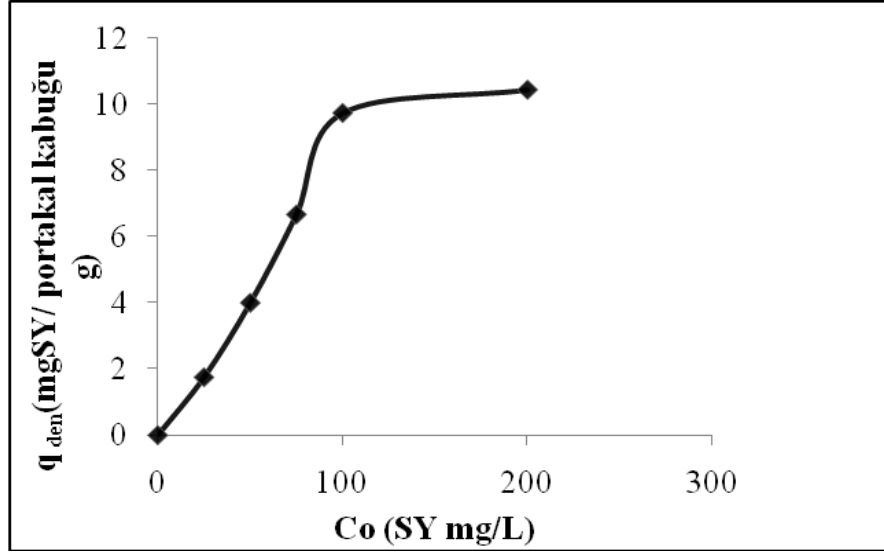
Çizelge 4.3.1: [SY+Ni(II)] ikili karışımlarından farklı başlangıç pH'larında birim adsorbent kütleinde adsorplanan SY ve Ni(II) miktarları ve giderim yüzdeleri ($C_{0Ni(II)}=100$ mg/L, $C_{0SY}=100$ mg/L, $X_0=2$ g/L , $T=25^{\circ}\text{C}$)

	Başl. pH	2	3	4	5
SY	%giderim	23.11	20.66	19.47	16.10
	q_d (mg/g)	11.56	10.33	9.73	8.05
Ni(II)	%giderim	1.042	13.09	19.65	10.47
	q_d (mg/g)	0.52	6.54	9.82	5.24

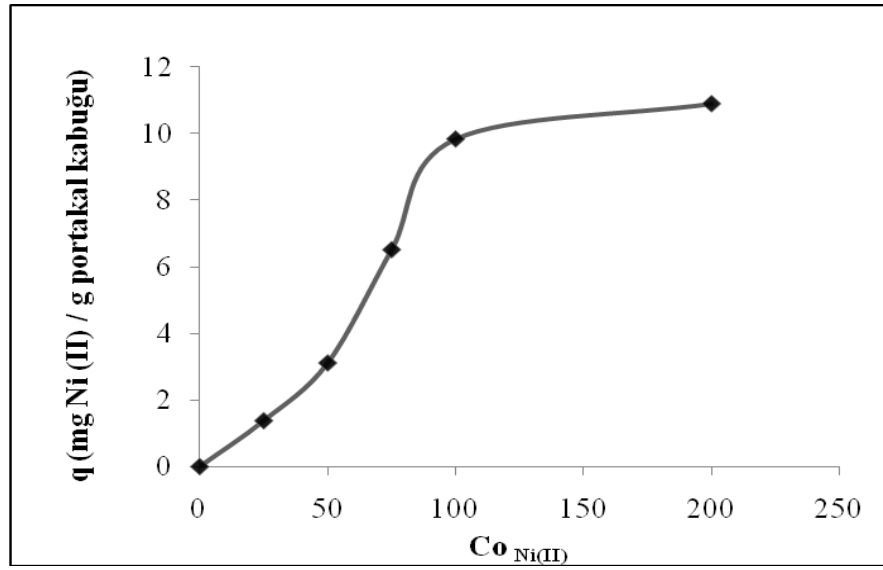
SY boyarmaddesi ve Ni(II) iyonlarının ikili karışımlarından portakal kabuğuna adsorpsiyonunda pH etkisi incelendiğinde, karışımda her bir bileşen için elde edilen sonuçlar grafiğe alınarak ortak çalışma pH'sı 4 olarak belirlenmiştir. İkili karışımlarda adsorbent, sıcaklık ve derişim deneyleri pH=4 'de yapılmıştır. İkili karışımlarda, pH=4 de SY boyarmaddesi için yüzde giderim % 19.47 olarak bulunurken, Ni (II) iyonunun yüzde giderimi % 19.65 olarak bulunmuştur.

4.3.1.2. Başlangıç Kirletici Derişiminin Etkisi

İkili karışımda, başlangıç çözünen derişiminin etkisi 25°C sıcaklık, 2 g/L adsorbent derişiminde, başlangıç metal/boyarmadde derişimi 100 mg/L'de sabit tutulup boyarmadde/metal derişimi 25, 50, 75, 100, 200 mg/L değerlerinde araştırılmıştır. 60. dakikada birim adsorbent kütleinin giderdiği boyarmadde ve metal miktarları sırasıyla Şekil 4.3.4 ve 4.3.5'te verilmiştir. Şekil 4.3.4'den, başlangıç SY derişimi artışı ile giderilen miktarlar artmış yaklaşık 100-200 mg/L başlangıç SY derişimlerinden sonra adsorbent yüzeyinin doygunluğa erişmesiyle giderimler sabitlenmiştir. Ni(II) iyonlarının portakal kabuğu adsorpsiyonunda da benzer eğilim gözlenmiştir.



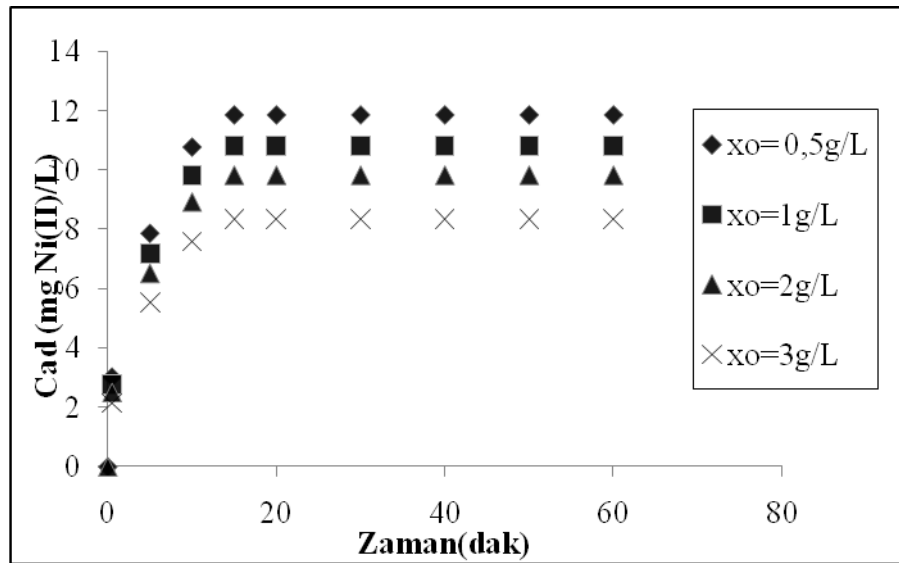
Şekil 4.3.4 : [SY+Ni(II)] ikili karışımlarından SY adsorpsiyonuna başlangıç SY ve Ni(II) derişiminin etkisi (pH=4.0, T=25°C, $X_o=2$ g/L)



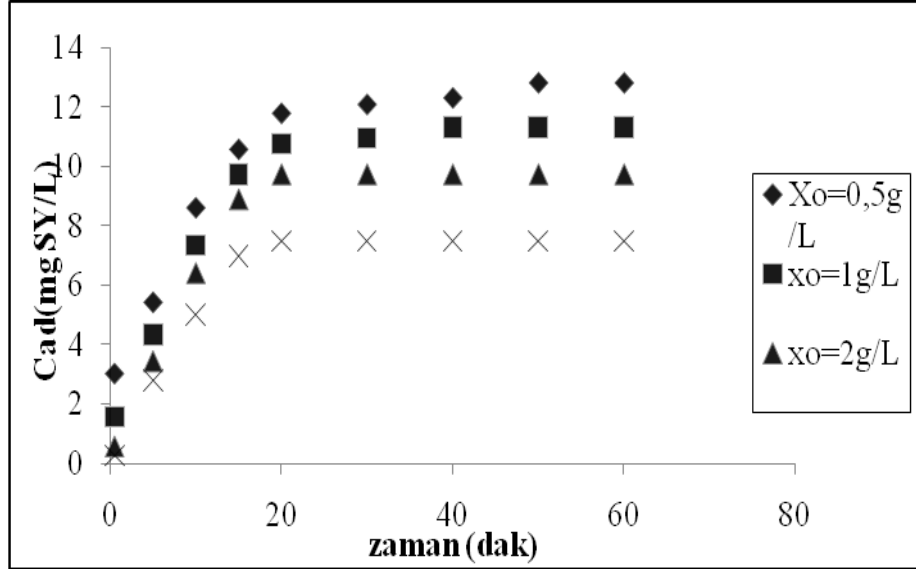
Şekil 4.3.5: [SY+Ni(II)] ikili karışımlarından Ni(II) adsorpsiyonuna başlangıç SY ve Ni(II) derişiminin etkisi (pH=4.0, T=25°C, $X_o=2$ g/L)

4.3.1.3. Adsorbent Derişiminin Etkisi

[SY+Ni(II)] ikili karışımlarından SY boyarmaddesinin ve Ni(II) iyonlarının portakal kabuğuna adsorpsiyonuna adsorbent derişiminin etkisi başlangıç SY ve Ni(II) derişimleri 100 mg/L, pH=4.0 ve T=25°C’de 0.5, 1.0 , 2.0 ve 3.0 g/L adsorbent derişimlerinde araştırılmıştır. Giderilen SY ve Ni(II) miktarlarının zamanla değişimi sırası ile şekil 4.3.6 ve 4.3.7’de verilmiştir. şekil 4.3.6 ve şekil 4.3.7’den ikili karışımdan Ni(II) ve SY gideriminde adsorbent derişiminin artışı ile adsorplanan derişimlerin zamanla arttığı yaklaşık 20 dk sonra adsorpsiyon dengesinin kurulduğu görölmektedir.

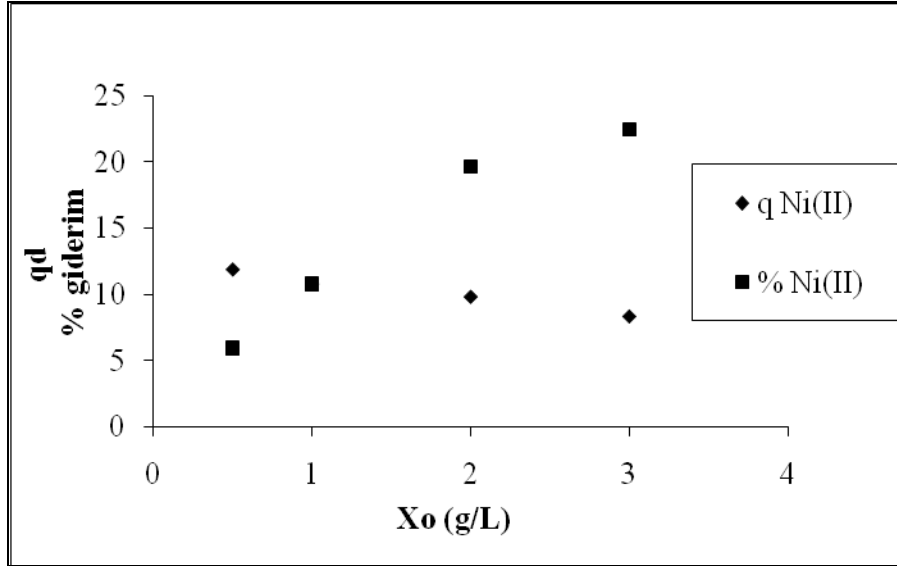


Şekil 4.3.6: [SY+Ni(II)] ikili karışımlarından, farklı adsorbent derişimlerinde Ni (II) adsorpsiyonunun zamanla değişimi. (pH= 4.0, T= 25 °C, C_{0Ni(II)}= C_{0SY}=100 mg/L)

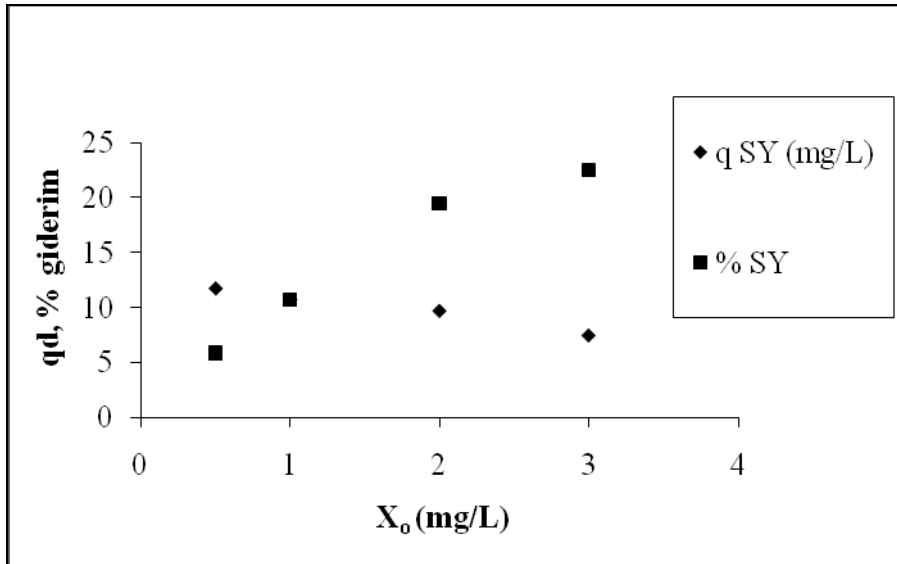


Şekil 4.3.7: [SY+Ni(II)] ikili karışımlarından, farklı adsorbent derişimlerinde SY adsorpsiyonunun zamanla değişimi. (pH= 4.0, T= 25 °C, C_{0Ni(II)}= C_{0SY}=100 mg/L)

Şekil 4.3.8 ve Şekil 4.3.9, denge anında, sırasıyla Ni(II) ve SY için, % giderilen ve adsorplanan madde miktarlarının adsorbent derişimi ile değişimini göstermektedir. Şekillerden, ikili karışımdan Ni(II) ve SY gideriminin adsorbent derişiminin artışı ile arttığı fakat birim adsorbent kütlesinde giderilen madde miktarının azaldığı görölmektedir. Çizelge 4.3.2'de denge anında, adsorbent derişiminin değişimi ile % giderilen madde ve adsorplanan madde miktarlarının sayısal değerleri verilmiştir. Çizelge 4.3.2'den, 1 g adsorbent derişiminde birim adsorbent kütlesinde toplam giderilen madde miktarı 22.10 mg/ g portakal kabuğu (11.30 mg SY/g portakal kabuğu+10.80 g Ni(II)/g portakal kabuğu), 3 g/L adsorbent derişiminde birim adsorbent kütlesinde toplam giderilen madde miktarı 15.84 mg/g portakal kabuğu (7.50 mg SY/g portakal kabuğu+8.35 mg Ni(II)/g portakal kabuğu) olarak gözlenmektedir.



Şekil 4.3.8: Adsorbent derişiminin % giderilen madde miktarı ve denge giderimi üzerine etkisi ($T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=4.0$, $C_{0\text{Ni(II)}}=100 \text{ mg/L}$, $C_{\text{SY}}=100 \text{ mg/L}$)



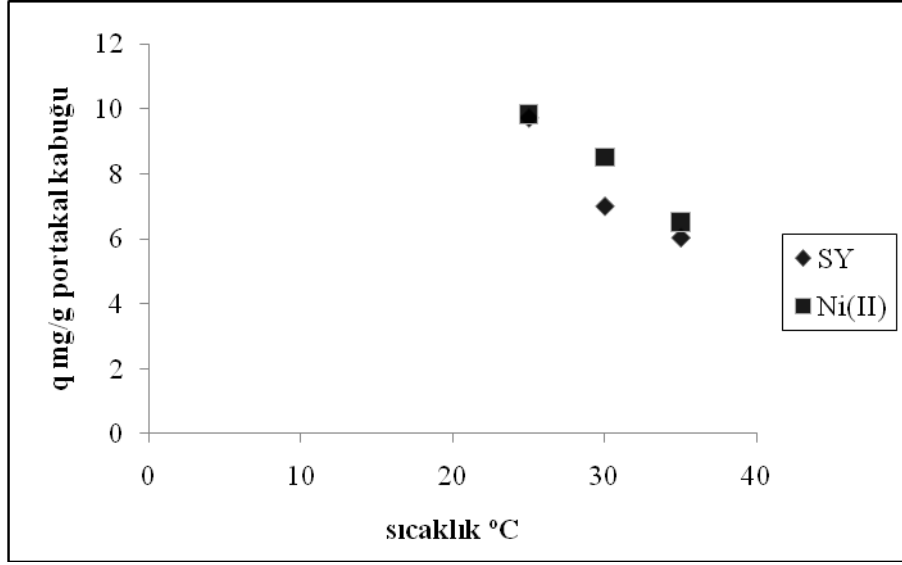
Şekil 4.3.9: Adsorbent derişiminin % giderilen madde miktarı ve denge giderimi üzerine etkisi ($T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=4.0$, $C_{0\text{Ni(II)}}=100 \text{ mg/L}$, $C_{\text{SY}}=100 \text{ mg/L}$)

Çizelge 4.3.2: [SY+Ni(II)] ikili karışımlarında, Ni(II) ve SY'un portakal kabuğuna adsorpsiyonunda birim adsorbent kütleinde adsorplanan miktarlarının ve giderim yüzdelerinin portakal kabuğu derişimi ile değışimi. (pH=4.0, $C_{0Ni(II)}=100$ mg/L, $C_{0SY}=100$ mg/L, $T=25^{\circ}C$)

	Xo (g/L)	0,5	1.0	2.0	3.0
SY	% giderim	5.89	10.75	19.47	22.47
	q _d (mg/g)	12.08	11.30	9.73	7.49
Ni(II)	% giderim	5.94	10,80	19.65	25.04
	q _d (mg/g)	11,88	10,80	9.82	8,35

4.3.1.4. Sıcaklığın Etkisi

[SY+Ni(II)] ikili karışımlarından SY ve Ni (II) iyonlarının portakal kabuğuna adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi pH= 4.0, adsorbent derişimi 2g/L, başlangıç derişimleri 100 mg/L'de sıcaklığın 25-35 °C'de değıştirilmesi ile araştırılmıştır. Şekil 4.3.10'da farklı sıcaklıklarda 60 dk sonunda giderilen SY ve Ni(II) madde miktarları verilmiştir. SY boyarmaddesi ve Ni (II) iyonlarının en yüksek giderimleri tek bileşenli sistem çalışmaları ile benzer çıkmıştır. En yüksek giderimler her iki bileşen için 25 °C'de gerçekleşmiştir. Çizelge 4.3.3'de ikili karışımlardan SY ve Ni(II) iyonlarının portakal kabuğuna adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda denge anında birim adsorpsiyon kütleinde giderilen miktarlar ve giderim yüzdeleri verilmiştir. Çizelge 4.3.3'den en yüksek giderimin 19.65 mg/g portakal kabuğu (9.82 mgNi(II)/g portakal kabuğu + 9.73 mg SY/g portakal kabuğu) olarak 25 °C'de gerçekleştiği görülmektedir.



Şekil 4.3.10: [SY+Ni(II)] ikili karışımlarında, Ni(II) ve SY'nin portakal kabuğuna adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi (pH= 4.0, $X_0=2$ g/L, $C_{0Ni(II)}=100$ mg/L, $C_{0SY}=100$ mg/L)

Çizelge 4.3.3: [SY+Ni(II)] ikili karışımlarında, Ni(II) ve SY'nin birim adsorbent kütlelerinde giderilen miktarları ve giderim yüzdelerinin sıcaklık ile değişimi (pH=4.0, $C_{0Ni(II)}=100$ mg/L, $C_{0SY}=100$ mg/L, $X_0=2$ g/L)

	T(°C)	25	30	35
Ni(II)	q_d (mg/g)	9.82	8.51	6.52
	%giderim	19.65	17.02	13.04
SY	q_d (mg/g)	9.73	7.01	6,04
	%giderim	19.47	14.02	12.09

4.4. DOLGULU KOLON

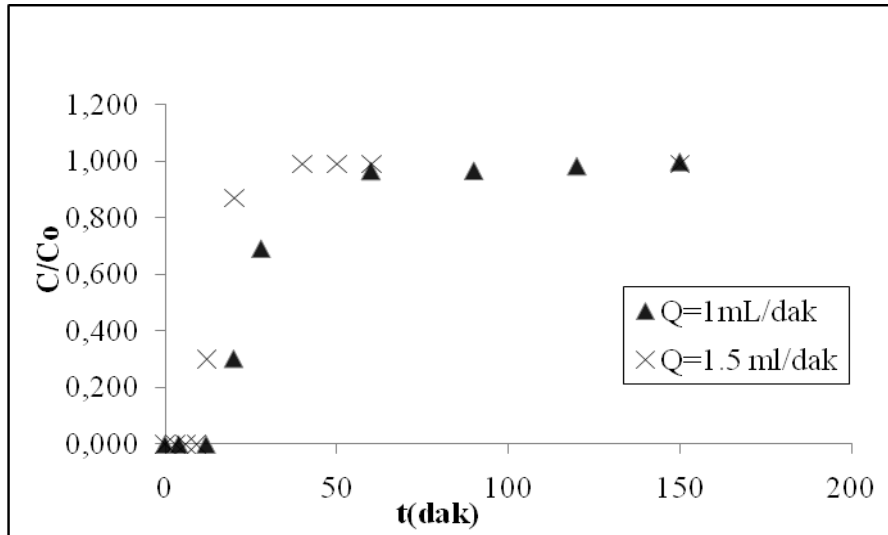
Kesikli sistemde adsorpsiyon çalışmalarının ardından sürekli sistem çalışmalarına geçilmiştir. Bu aşamada sabit sıcaklıkta tutulan besleme çözeltisi, hızı değiştirilebilen peristaltik pompa(ATTO, Model AC 2110) aracılığıyla sürekli olarak sisteme beslenmiştir. Ortam sıcaklığı kesikli sistemde elde edilen optimum sıcaklık

olan 25°C'ye kolona giren Ni(II) ve SYçözeltilerinin pH değerleri kesikli sistemlerde elde edilen optimum pH değerlerine göre ayarlanmıştır. Deneye başlamadan önce besleme boyarmadde ve nikel derişimi tayin edilmiş, 100 mg/L besleme boyarmadde ve nikel derişimlerinde, akış hızı 1.0-1.5 mL/dk aralığında değıştirilerek, kolondan ilk çıkışta ve belirli zaman aralıklarında örnekler alınarak, çözeltide adsorplanmadan kalan boyarmadde derişimi tayin edilmiştir.

4.4.1. Dolgulu Kolonda Nikel(II) Adsorpsiyonu

4.4.1.1. Dolgulu Kolonda Akış Hızının Etkisi

Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda portakal kabuğu ile yapılan nikel(II) adsorpsiyon çalışmalarında, akış hızının kolon performansı üzerine etkisi, 100 mg/l besleme nikel(II) derişiminde, akış hızı 1 ve 1.5 mL/dak değerinde incelenmiştir. Her bir akış hızında elde edilen kırılma eğrileri (breakthrough curves) Şekil 4.4.1'de verilmiştir. Şekillerden, yüksek akış hızında elde edilen kırılma eğrisinin daha da dikleştiği, dolayısıyla kolon performansının azaldığı görülmektedir. En düşük akış hızı olan 1 mL/dak akış hızında en yüksek kolon performans değeri elde edildiğinden bu akış hızı değeri optimum akış hızı olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.4.1: Dolgulu kolonda portakal kabuğuna nikel(II) adsorpsiyonunda, farklı akış hızlarında elde edilen kırılma eğrileri ($C_0=100$ mg/l, $W=3$ g)

Her bir akış hızında, toplam adsorplanan nikel(II) miktarları (q_{top}), dengede birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan nikel(II) miktarları ($q_{den,dk}$) ve % kolon performansı değerleri Çizelge 4.4.1’de sunulmuştur.Çizelgeden, akış hızının düşmesiyle adsorplanan nikel(II) miktarlarının ve performans değerlerinin arttığı gözlenmektedir.

Çizelge 4.4.1: Dolgulu kolonda portakal kabuğuna nikel(II) adsorpsiyonunda, farklı akış hızlarında elde edilen toplam ve dengede adsorplanan nikel(II) miktarları ve % performans değerleri

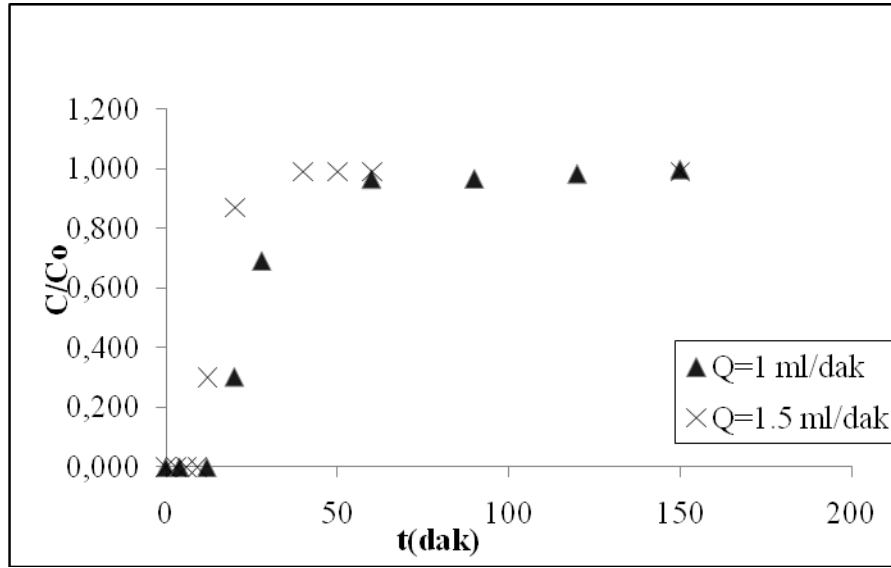
Q(mL/dak)	q_{top} (mg)	$q_{den,dk}$ (mg/g)	% P
1	3.36	0.80	43.52
1.5	3.23	0.77	35.49

4.4.2. Dolgulu kolonda Supranol Yellow 4GL Adsorpsiyonu

4.4.2.1.Dolgulu Kolonda Akış Hızının Etkisi

Portakal kabuğu ile sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda yapılan boyarmadde adsorpsiyon çalışmalarında, akış hızının boyarmadde adsorpsiyon dengesi ve kolon performansı üzerine etkisi, 100 mg/L besleme boyarmadde derişiminde, akış hızı 1 ve 1.5 mL/dak değerinde incelenmiştir. Şekil 4.4.2’de verilen farklı akış hızlarındaki kırılma eğrilerinden yüksek akış hızında kolonun daha hızlı doygunluğa eriştiği görülmektedir. Nikel(II) adsorpsiyonunda olduğu gibi, bunun da sebebi yine difüzyon kısıtlamaları, alıkonma süresinin azalmasına bağlı olarak adsorbent ile kirleticinin istenen düzeyde temas edememesidir. Bunun yanı sıra boyarmadde adsorpsiyon çalışmalarında elde elden sonuçlardan, çalışılan bütün akış hızı değerlerinde elde edilen kolon performans değerlerinin nikel(II) için elde edilen kolon performans değerlerine göre daha düşük olduğu da belirlenmiştir.

Düşük akış hızında kolon performansının daha yüksek olmasından dolayı 1 mL/dak akış hızı optimum olarak belirlenmiş ve ikili karışım çalışması bu akış hızında yapılmıştır.



Şekil 4.4.2: Dolgulu kolonda portakal kabuğuna SY adsorpsiyonunda, farklı akış hızlarında elde edilen kırılma eğrileri ($C_0=100$ mg/L, $W=3$ g)

Her bir akış hızında, toplam adsorplanan SY miktarları (q_{top}), dengede birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan SY miktarları ($q_{den,dk}$) ve % kolon performansı değerleri Çizelge 4.4.2’de sunulmuştur.

Çizelge 4.4.2: Dolgulu kolonda portakal kabuğuna boyarmadde adsorpsiyonunda, farklı akış hızlarında elde edilen toplam ve dengede adsorplanan boyarmadde miktarları ve % performans değerleri

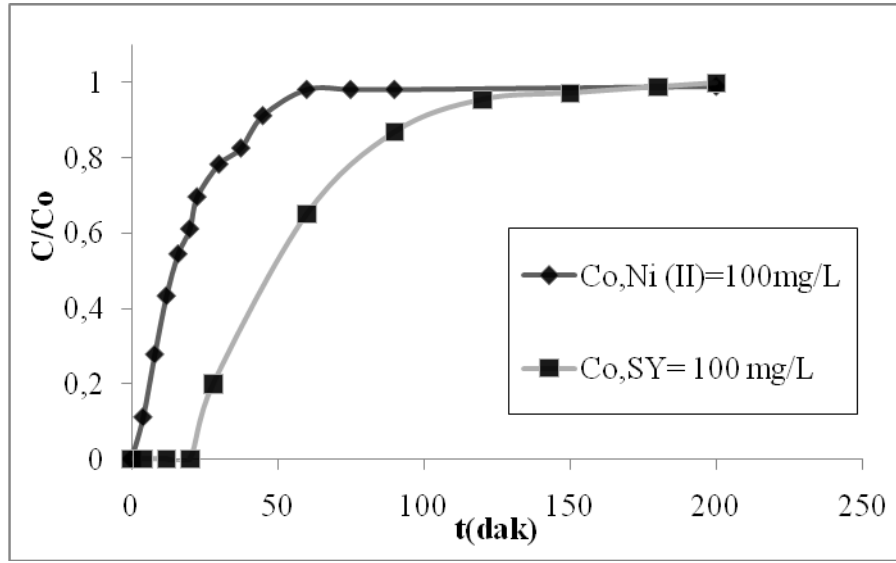
Q(mL/dak)	q_{top} (mg)	$q_{den,dk}$ (mg/g)	% P
1	3.04	0.72	32.82
1.5	2.57	0.61	28.24

4.4.3. Dolgulu Kolonda Nikel (II)–SY İkili Karışım Adsorpsiyon Çalışması

Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda, Nikel(II)-Boyarmadde ikili karışımının portakal kabuğuna adsorpsiyon çalışmaları pH 4’de, 25 °C sıcaklıkta ve 1 mL/dak sabit akış hızında yapılmıştır. İkili karışım çalışmasında, 100 mg/L

nikel(II) ve 100 mg/L SY içeren çözelti kullanılarak her bir bileşene ait kırılma eğrisi elde edilmiştir. Karışımdaki ikinci bileşen derişiminin, nikel(II) ve SY adsorpsiyon ve toplam adsorpsiyon performansları üzerine etkisi araştırılmış ve tek bileşen durumundaki performans değerleriyle karşılaştırılmıştır. 100 mg/L nikel(II) ve 100 mg/L SY içeren beslemedeki her bir bileşene ait kırılma eğrileri Şekil 4.4.3’de verilmiştir. İkili karışım için elde edilen kırılma eğrileri, tek bileşenli sistem eğrileriyle kıyaslandığında, çözeltide boyarmadde iyonlarının bulunmasının adsorbentin nikel(II) adsorpsiyon performansını düşürdüğü kırılma eğrisinin dikleşmesinden açıkça gözlenmektedir. Bunun yanı sıra, tam tersine, çözeltide nikel(II) iyonlarının bulunmasının tek bileşenli sisteme göre boyarmadde adsorpsiyon performansını artırdığı elde edilen kırılma eğrisinin tek bileşenli sistemde boyarmadde iyonu için elde edilen kırılma eğrisine göre daha yatay olmasından açıkça anlaşılmaktadır.

Çizelge 4.4.3’de 100 mg/L nikel(II) ve 100 mg/L SY derişiminde elde edilen her bir bileşene ait toplam ve ikili karışıma ait toplam adsorplanan miktarlar, her bir bileşene ait % adsorpsiyon ve ikili karışıma ait % toplam adsorpsiyon performans değerleri ile birlikte sunulmuştur. Çizelgeden, nikel(II)-boyarmadde ikili karışımında ortamda boyarmadde iyonunun bulunmasının nikel(II) adsorpsiyonunu azalttığı, ortamda nikel(II) iyonunun bulunmasının ise tekli sisteme göre boyarmadde adsorpsiyonunu arttırdığı belirlenmiştir.



Şekil 4.4.3: 100 mg/L Nikel(II) ve 100 mg/L SY ikili karışımı içeren her bir bileşen için elde edilen kırılma eğrileri ($Q=1$ mL/dak, $W=3$ g)

Çizelge 4.4.3: 100 mg/L Nikel(II) ve 100 mg/L SY içeren dolgulu kolon besleme çözeltisindeki toplam adsorplanan nikel(II) ve boyarmadde miktarları, nikel(II), boyarmadde ve toplam adsorpsiyon performansları.

$C_{0, Ni(II)}$ (mg/L)	$C_{0, SY}$ (mg/L)	%P _{Ni(II)}	$q_{top, Ni(II)}$ (mg)	%P _{SY}	$q_{top, SY}$ (mg)	%Top P	$q_{top(Ni(II)+SY)}$
100	0	43.52	3.36	-	-	43.52	3.36
0	100	-	-	32.82	3.04	32.82	3.04
100	100	32.23	1.99	46.56	5.76	41.79	7.75

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Tez çalışmasının amacı, tekstil endüstrisi atıksularında oldukça sık rastlanılan Reaktif Supranol Yellow GL4 (SY) boyarmaddesi ve nikel(II) iyonlarının tekli ve ikili karışımlarının tarımsal bir atık olan portakal kabuğuna adsorpsiyonunun kesikli sistemde ve sürekli düzende çalışan dolgulu kolon reaktörde incelenmesidir. Yapılan bu tez çalışması ile farklı özellikteki kirleticileri bir arada içeren atıksuların arıtım prosesinin, endüstriyel boyutta kullanılabilirliği konusuna yeni bir yaklaşım getirilmesi hedeflenmiştir.

SY ve Ni(II)'in portakal kabuğuna adsorpsiyonunda başlangıç pH'sının etkisi SY için pH 1-6 aralığında, Ni(II) iyonu için pH 3-5 aralığında incelenmiş en yüksek giderimler SY için pH=3'de, Ni(II) için pH=5.0'te elde edilmiştir. SY için pH'nın 6.0'dan 3.0 değerine azaltılmasıyla birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan SY miktarının 6.50 mg/g'dan 9.51 mg/g değerine arttığı, Ni(II) için ise pH'nın 3.0'ten 5.0 değerine artmasıyla birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan Ni(II) miktarının 6.82 mg/g'dan 16.60 mg/g değerine arttığı belirlenmiştir.

SY+Ni(II) ikili karışımlarında, en yüksek giderimler tek bileşenli çalışmalardan farklı olarak, SY için pH=2'de, Ni(II) için pH=4.0'te gerçekleşmiştir. Her bir bileşen için elde edilen sonuçlar grafiğe alınarak karışım deneyleri için ortak çalışma pH'sı 4 olarak belirlenmiştir. İki bileşenli sistemde birim adsorbent ağırlığı başına giderilen miktarlara bakıldığında, tek bileşenli sisteme göre her bir bileşenin birbirinin adsorpsiyonunu etkilediği gözlenmiştir. Ortamda Ni(II) iyonlarının bulunması SY adsorpsiyonunu arttırıcı (sinerjistik) etki yaparken, ortamda SY boyarmaddesinin bulunması Ni(II) adsorpsiyonunda önemli ölçüde azaltıcı (antagonistik) etkiye neden olmuştur.

SY ve Ni(II)'in portakal kabuğuna adsorpsiyonu üzerine sıcaklık etkisi 25-50 °C aralığında, başlangıç çözünen derişiminin etkisi 10-200 mg/L aralığında, adsorbent derişiminin etkisi de 0.5-3 g/L aralığında araştırılmıştır. SY için optimum giderimler 25 °C'de, 150 mg/L başlangıç SY derişimi ve 0,5 g/L adsorbent derişiminde, Ni(II) için optimum giderimler 25 °C'de, 200 mg/L başlangıç Ni(II)

derişiminde ve 0.5 g/L adsorbent derişiminde elde edilmiştir. SY ve Ni(II)'in portakal kabuğuna adsorpsiyonu için optimum giderim değerleri belirlenirken birim adsorbent kütlesi başına giderilen madde miktarları dikkate alınmıştır.

Elde edilen deney sonuçlarından, SY ve Ni(II)'in portakal kabuğuna adsorpsiyonunun ilk 15-20 dakika içinde gerçekleştiği ve adsorpsiyonun dengeye ulaştığı tespit edilmiştir.

SY+Ni(II) ikili karışımlarından SY ve Ni(II) iyonlarının portakal kabuğuna adsorpsiyonuna sıcaklık, başlangıç çözünen derişimi ve başlangıç adsorbent derişiminin etkisinin araştırıldığı çalışmalarda, tek bileşenli sisteme benzer sonuçlar elde edilmiştir. Birim adsorbent kütlesi başına giderilen miktarlar göz önüne alındığında, SY+Ni(II) ikili karışımlarından SY ve Ni(II) iyonlarının portakal kabuğuna adsorpsiyonunda optimum şartlar sıcaklık=25 °C, başlangıç çözünen derişimi 200 mg/L ve adsorbent derişimi 0.5 g/L olarak belirlenmiştir.

Tek bileşenli sistemde farklı sıcaklık değerlerinde optimum şartlarda deneysel denge verilerine, Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri uygulanmış, SY boyarmaddesinin portakal kabuğuna adsorpsiyonunda adsorpsiyon dengesinin Langmuir izoterm modellerine uyduğu, Ni(II) adsorpsiyon dengesinin ise Langmuir ve Freundlich izoterm modeline uyduğu belirlenmiştir. Langmuir izoterm modelinde maksimum adsorpsiyon kapasitesini veren sabit $Q^0(q_{max})$ SY için 11.43 mg SY /g portakal kabuğu , Ni(II) için 62.89 mg Ni(II) /g portakal kabuğu olarak bulunmuştur.

SY+Ni(II) ikili karışımlarının adsorpsiyonunda adsorbentin kapasitesi tek bileşenli sistemle kıyaslandığında artarak 12.56 mg/g değerine ulaşmıştır.

Nikel(II) iyonlarının portakal kabuğuna adsorpsiyon kinetiğinin de yalancı (pseudo) ikinci mertebe kinetige uyum sağladığı saptanmıştır. Optimum parametreler için deneysel qd ile model sonucu hesaplanan qden değerleri arasındaki yakınlık bu modelin uygulanabilirliğini göstermektedir .SY boyarmaddesinin portakal kabuğuna adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci mertbe kinetiğine Ni(II) iyonları kadar uyum sağlamadığı saptanmıştır.

Çalışmaların sonraki aşamasında termodinamik parametrelerin belirlenmesi amacı ile farklı sıcaklıklara ait veriler kullanılarak $1/T$ 'ye karşı $\ln K_c$ grafikleri çizilmiş ve bu grafikler kullanılarak entalpi (ΔH), entropi (ΔS) ve serbest enerji değişimleri (ΔG) hesaplanmıştır. SY ve Ni(II)'in portakal kabuğuna adsorpsiyonunda her bir bileşen için çalışılan tüm sıcaklıklarda entalpi değişimi (ΔH) değerlerinin negatif olarak saptanması sistemin ekzotermik olduğunu göstermektedir.

Sürekli düzende çalışan dolgulu kolondaki tekli SY ve Ni(II) adsorpsiyon çalışmaları kesikli sistem deneylerinden elde edilen sonuçlara uygun olarak her bir bileşen için belirlenen optimum pH değerlerinde (SY için pH=3, Ni(II) için pH=5.0) yürütülmüştür. Tek bileşenli sistem çalışmalarında akış hızının kolon performansı üzerine etkisini incelemek üzere, 100 mg/L besleme derişiminde, akış hızı 1 mL/dak ve 1.5 mL/dak değerinde çalışılmıştır. Deneysel sonuçlardan, her bir bileşen için de hacimsel akış hızı (debi) arttırıldıkça doygunluğa ulaşma süresinin kısaldığı tespit edilmiştir. Bu durum adsorbentin kolonda kalış sürelerine bağlı olarak artan debi ile boyarmadde/metal iyonu ile adsorbent arasındaki temas süresinin azalması ve boyarmadde/metal iyonu'nun adsorbent taneciklerinin içlerine doğru difüzyonu için yeterli sürenin olmamasından kaynaklanmıştır. Tek bileşenli sistemde, SY ve Ni(II) iyonlarının portakal kabuğuna adsorpsiyonları kıyaslanacak olursa, en yüksek kolon performans değerine Nikel(II) iyonları için ulaşıldığı gözlenmiştir. Örnek olarak 100 mg/L başlangıç derişiminde, Ni(II) adsorpsiyonunda % 43.52 performans değeri elde edilirken SY adsorpsiyonunda kolon performansının % 32.82 değerine düştüğü belirlenmiştir.

Dolgulu kolonda portakal kabuğuna SY-Ni(II) ikili karışımlarının adsorpsiyon çalışmaları $T=25$ °C sıcaklıkta, kesikli sistemde ikili karışım deneyleri için ortak çalışma pH'sı olarak belirlenen pH=4 değerinde ve 100 mg/L başlangıç SY ve 100 mg/L başlangıç Ni(II) derişiminde yürütülerek kırılma eğrileri elde edilmiş ve ikili karışımındaki bileşenlerin dengede ve toplam adsorplanan miktarları ve kolon performans değerleri araştırılmıştır. Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda, kesikli sistem sonuçlarına benzer olarak her bir bileşenin birbirinin adsorpsiyonunu etkilediği gözlenmiştir. Ortamda Ni(II) iyonlarının bulunması SY adsorpsiyonunu

arttırıcı (sinerjistik) etki yaparken, ortamda SY boyarmaddesinin bulunması Ni(II) adsorpsiyonunda önemli ölçüde azaltıcı (antagonistik) etkiye neden olmuştur.

Kesikli sistem çalışmaları ile sürekli sistem çalışmalarının sonuçları karşılaştırıldığında, kolon çalışmalarının veriminin, kesikli sisteme oranla daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Deneysel çalışmalardan elde edilen bu sonucun literatürde belirtilen teorik bilgilerle uyum içinde olması, kolon için seçilen işletim parametrelerinin(seçilen kolonun çapı, kolon boyu, alıkonma süresi, adsorbent boyutu vb.) uygunluğunu göstermektedir.

Literatürde bugüne kadar yapılan çalışmalar gözden geçirildiğinde, genellikle tek bileşenli metal/boyarmadde giderim çalışmalarının öne çıktığı ve düşük derişimlerde çalışıldığı görülmektedir. Gerçek atıksularda çok daha farklı tür ve sayıda boyarmaddeler, ağır metal iyonları, tuzlar vb. bileşikler yer almaktadır. Tez çalışmasında literatürde rastlanmayan farklı bir boyarmadde ve metal iyonu ile portakal kabuğuna adsorpsiyon çalışmalarının gerçekleştirilmesinin literatürde önemli bir boşluğu dolduracağı düşünülmektedir.

Sonuç olarak; boyarmadde ve metal iyonu içeren atık suların arıtımında tarımsal kökenli bir sanayi atığı olan ve meyve suyu imalatı sonucu ortaya çıkan portakal kabuğundan arıtmada harcanacak kimyasal madde maliyeti hesaba katılarak faydalanılmasının yararlı olacağı düşünülmektedir. Adsorbentlerin endüstride kullanılabilmesi, bunların ucuz imal edilmesini gerekli kılmaktadır. Çalışmada kullanılan portakal kabuğu atığının, herhangi bir maliyet getirmeyeceği düşünüldüğünden, piyasada bulunan yüksek maliyetli diğer kimyasal adsorbentlere alternatif olabileceği düşünülmektedir. Bunlara ilaveten, yapılan çalışmadan, endüstriyel atıksularda sıkça rastlanan boyarmadde ve metal iyonu kirleticilerinin ve bunların karışımlarının gideriminde dolgu kolon reaktörlerin büyük hacimli atıksu arıtımında sürekli kullanılabilmesi, arıtılmış suyun sistemden kolaylıkla ayrılabilmesi, sistem denetiminin kolay olması bakımından oldukça avantajlı sistemler olduğu da gözlenmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Erişim <http://www.suyla.com/su-kalitesi-ve-analiz-yontemleri/atik-sular-ve-ozellikleri.html> (10.01.2010, 22:55)
- [2] Sağ, Y., “Atıksulardaki ağır metal iyonlarının giderilmesi ve geri kazanılması için en uygun biyosorbent türünün seçilmesi ve değişik reaktör sistemlerinin matematiksel incelenmesi, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara,218s., (1993).
- [3] Açıkel, Ü., “Endüstriyel atıksulardaki ağır metal iyon karışımlarının yeşil Alglerden *C. Vulgaris*’ e adsorpsiyonun incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara ,73s.,(1996).
- [4] Özer A, Özer D. “Nikel(II) iyonlarının iki kademeli kesikli kapta *C.crispata* ile giderilmesi”, Türk Mühendislik ve Çevre Bilimleri Dergisi, 22: 305-313 (1998).
- [5] Kuyucak N, Volesky B. “Biosorbents for recovery of metals from industrial Solutions”, Biotechnology Letters, 10: 147, (1988).
- [6] Kabasakal, E., “Herbisitlerden 2,4-Diklorofenoksiasetik Asit (2,4-D)’ in Adsorpsiyonunun incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, 99s.,(2001).
- [7] Özer A., “ Atık Sulardaki Ağır Metal İyonlarının *Rhizopus arrhizus* ve *Schizomeris leibleinii* Kütz’e Adsorpsiyonunun Farklı Reaktör Tiplerinde İncelenmesi” Doktora tezi, Fırat Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 269 s, (1994).
- [8] Ertuğrul S., San N.O., Dönmez G., “Treatment of dye (Remazol Blue) and heavy metals using yeast cells with the purpose of managing polluted textile wastewaters” Ecological Engineering, 35:128–134, (2009).
- [9] Kumari K., Abraham T. E., “Biosorption of anionic textile dyes by nonviable biomass of fungi and yeast” Bioresource Technology 98 :1704–1710, (2007).
- [10] Vilar V.J.P, Cidalia M.S.B., Boaventura A.R., “Methylene blue adsorption by algal biomass based materials: Biosorbents characterization and process behaviour” Journal of Hazardous Materials 147:120–132, (2007).

- [11] Kaykıoğlu G., Debik E., “Color Removal From Textile Wastewater With Anaerobic Treatment Processes” Journal of Engineering and Natural Sciences, Review Paper, (2006).
- [12] Couto S., V., “Dye removal by immobilised fungi” Biotechnology Advances, 27:227-235, (2009).
- [13] Kocaer O.F., Alkan, U., “Boyar Madde İçeren Tekstil Atıksularının Arıtım Alternatifleri” Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, 7(1), (2002).
- [14] Aravindhan R. , Raghava J.R., Nair B.U., “Preparation and characterization of activated carbon from marine macro-algal biomass” Journal of Hazardous Materials, 162 : 688–694, (2009).
- [15] Nacera Y., Aicha B., “Equilibrium and kinetic modelling of methylene blue biosorption by pretreated dead Streptomyces rimosus: Effect of Temperature” Chemical Engineering Journal 119: 121–125, (2006).
- [16] Singha V., Sharmaa A.K., Tripathi D.N., Sanghib R., “Poly(methylmethacrylate) grafted chitosan: An efficient adsorbent for anionic azo dyes” Journal of Hazardous Materials, 161:955–966, (2009).
- [17] Sağ Y., Açıkel Ü., Aksu Z., Kutsal T., “İkili Metal Karışımlarından Krom (VI), Demir (III) ve Bakır (II) İyonlarının R. arrhizus ve C. vulgaris’e Yarışmalı Biyosorpsiyonu” Tr. J. of Engineering and Environmental Sciences, 22:145-15, (1998).
- [18] Schiewer S., Balaria A., “Biosorption of Pb²⁺ by original and protonated citrus peels: Equilibrium kinetics, and mechanism” Chemical Engineering Journal 146 :211–219, (2009).
- [19] Sağlam N., Cihangir N., “Ağır Metallerin biyolojik süreçlerle biyosorpsiyonu Çalışmaları” Hacettepe Üniversitesi Eğitim Fakültesi Dergisi 11: 157-161, (1995).
- [20] Şengil İ.A., Özacar M., Türkmenler, H., “Kinetic and isotherm studies of Cu(II) biosorption onto valonia tannin resin” Journal of Hazardous Materials 162:1046–1052, (2009).

- [21] Yahaya Y.A, Don M.M., Bhatia S., “Biosorption of copper (II) onto immobilized cells of *Pycnopus sanguineus* from aqueous solution: Equilibrium and kinetic studies” *Journal of Hazardous Materials* 161:189–195, (2009).
- [22] <http://tr.wikipedia.org/wiki/Bakır> [2 Nisan 2010].
- [23] Febriantia J.,b, Kosasiha A.N., Sunarsob J., Jua Y.H, “Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies” *Journal of Hazardous Materials* 162:616–645, (2009).
- [24] Dang V.B.H., Doan H.D., Dang-Vu T., Lohi A., “Equilibrium and kinetics of biosorption of cadmium(II) and copper(II) ions by wheat straw” *Bioresource Technology* 100:211–219, (2009).
- [25] Yavuz Ö, Altunkaynak Y, Güzel F. “Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite”, *Water Research*, 37: 948-952 (2003).
- [26] Aksu, Z., “Atıksulardaki ağır metal iyonlarının yeşil alglerden *Chlorella vulgaris*’e adsorbsiyonunun kesikli düzende karıştırılmalı ve akışkan yatak tepkime kaplarında incelenmesi, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara,190s., (1988).
- [27] Sağ, Y. ve Kutsal, T. “Application of adsorption isotherms to chromium adsorption on *Z. ramigera*”, *Biotechnology Letters*, 11:41-44 (1989).
- [28] Sağ Y, Aktay Y.”Mass transfer and equilibrium studies for the sorption of chromium ions onto chitin”, *Process Biochem*, 36: 157-173 (2000).
- [29] Tüfekçi N., Sivri N., Toroz İ., “Pollutants of Textile Industry Wastewater and Assessment of its Discharge Limits by Water Quality Standards” *Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 7: 97-103 (2007).
- [30] Yetilmezsoy K., Demirel S., “Artificial neural network (ANN) approach for modeling of Pb(II) adsorption from aqueous solution by Antep pistachio (*Pistacia Vera L.*) shells” *Journal of Hazardous Materials* 153 :1288–1300, (2008).

- [31] Aksu A., Tatlı A.İ., Tunç Ö., “A comparative adsorption/biosorption study of Acid Blue 161: Effect of temperature on equilibrium and kinetic parameters” *Chemical Engineering Journal* 142 :23–39(2008).
- [32] Özer A., Akkaya G., “Biosorption of Acid Red 274 (AR 274) on *Dicranella varia*: Determination of equilibrium and kinetic model parameters” *Process Biochemistry* 40: 3559–3568, (2005).
- [33] Gökhale S.V., Jyoti K.K., Lele S.S., “Kinetic and equilibrium modeling of chromium (VI) biosorption on fresh and spent *Spirulina platensis*/*Chlorella vulgaris* biomass” *Bioresource Technology* 99:3600–3608, (2008).
- [34] Nakiboğlu T., Sevindir H.C., “ Deri Endüstrisi Atıksularından Cr(VI)’nın *Chlorella Sp.* Ve *Scenedesmus Obliquus* İle Biyosorpsiyonu” II. Mühendislik Bilimleri Genç Araştırmacılar Kongresi MBGAK, İstanbul, (2005).
- [35] Çiçek F., Özer D., Özer A., Özer A., “Low cost removal of reactive dyes using wheat bran” *Journal of Hazardous Materials*, 146: 408–416, (2007).
- [36] Benguella, B., Benaissa, H., “Cadmium removal from aqueous solutions by chitin: kinetic and equilibrium studies”, *Water Research*, 36: 2643-2474 (2002).
- [37] Özer A., Gürbüz G., Çalimli A., Körbahti B.K., “Investigation of nickel(II) biosorption on *Enteromorpha prolifera*: Optimization using response surface analysis” *Journal of Hazardous Materials*, 152 :778–788, (2008).
- [38] Özer A., Özer D., “Comparative study of the biosorption of Pb(II), Ni(II) and Cr(VI) ions onto *S. cerevisiae*: determination of biosorption heats” *Journal of Hazardous Materials*, B100: 219–229, (2003).
- [39] Özer A., Özer D., Özer A., “The adsorption of copper(II) ions on to dehydrated wheat bran (DWB): determination of the equilibrium and thermodynamic parameters” *Process Biochemistry* 39:2183–2191, (2004).
- [40] Fan T., Liu Y., Feng B., Zeng G., Yang C., Zhou M., Zhou C.H., Tan Z., Wang X., “Biosorption of cadmium(II), zinc(II) and lead(II) by *Penicillium simplicissimum*: Isotherms, kinetics and thermodynamics” *Journal of Hazardous Materials* 160:655–661, (2008).

- [41] Tzesos M., Volesky B., “The Mechanism of Thrium Biosorption by R. Arrhizus” *Biotech and Bioeng*, 24: 955-69, (1982).
- [42] Beveridge T.J, “the response of cell walls of *Bacillus subtilis* to metals and electron-microscopic stains” *journal of Bacteriology*, 24:89-104, (1977).
- [43] Kong S., Yange D.R., Johnstone D.L., Peterson J.N., Brouns T.M., “Competing ion effect on chromium adsorption with fresh and starved subsurface bacterial consortium” *Biotechnology Letters*, 15-1:87-92, (1993).
- [44] İleri R, Sümer B., Şengörür B., “Atıksulardaki Bakır (II) İyonlarının Biyosorpsiyon İle Uzaklaştırılması” *Ekoloji Çevre Dergisi*, Sayı 11, (1994).
- [45] Abu Al-Rub, F., Ashour, I., El-Naas, M. ve Benyahia, F. “ Adsorption of Nickel on Immobilized Algal Biomass”, *The Fourth Annual U.A.E. University Research Conference* , 17-20,(2002).
- [46] Seki, H. ve Suziki, A. “Kinetic Study of Metal biyosorption to a Brown Alga *Kjellmaniella crassifolia*”, *Journal of Colloid and Interface Science*,246:259-262, (2002).
- [47] Özer, A. “ Application of pseudo second order kinetic model to lead(II) biosorption on *Schizomeris leibleinii*”, *Fresenius Environmental Bulletin*, 12(10), (2003).
- [48] Yin H., He B., Peng H, Ye H, Yang F., Zhang N., “Removal of Cr(VI) and Ni(II) from aqueous solution by fused yeast: Study of cations release and biosorption mechanism” *Journal of Hazardous Materials*, 158:568–576, (2008).
- [49] Banat I.M., Nigam P., Singh D., Marchant R., “Microbial decolorization of textile-dye-containing effluents: a review”, *Bioresource Techonology*, 58:217-227, (1996).
- [50] Chen K.C., Wu J.Y., Liou D.J., Hwang S.C.J., “ Decolorization of the textile dyes by newly isolated bacterial strains” *Journal of Bitechnology*, 101:57-68, (2003).
- [51] Fu Y., Viraraghavan T., “ Fungal decolourization of dye wastewaters: a review”, *Bioresource Techonology*, 79:251-262,(2001).

- [52] Kong S., Yange D.R., Johnstone D.L., Peterson J.N., Brouns T.M.,
“Competing ion effect on chromium adsorption with fresh and starved
subsurface bacterial consortium” *Biotechnology Letters*, 15-1:87-92, (1993).
- [53] Aksu Z., Isoglu İ.A., “Use of dried sugar beet pulp for binary biosorption of
Gemazol Turquoise Blue-G reactive dye and copper(II) ions: Equilibrium
modeling” *Chemical Engineering Journal* 127 :177–188, (2007).
- [54] Fagundes-Klen M.R., Ferri P., Martins T.D., C.R.G. Tavares C.R.G, Silva
E.A., “Equilibrium study of the binary mixture of cadmium–zinc ions
biosorption by the *Sargassum filipendula* species using adsorption isotherms
models and neural network” *Biochemical Engineering Journal* 34:136–146,
(2007).
- [55] Wang X.S., Li Z.Z., Tao S.R., “Removal of chromium (VI) from aqueous
solution using walnut hull” *Journal of Environmental Management* 90:721-
729, (2008).
- [56] Ajmal, M., Rao, R.A.K., Anwar, S., Ahmad, J., Ahmad, R. , Adsorption
studies on *Citrus reticulata* fruit peel of orange: removal and recovery of
NiII/ from electroplating wastewater *Journal of Hazardous Materials*
79:117-131, (2000).
- [57] Yabe, M.J.S., Oliveira, E. “Heavy Metals Removal in Industrial Effluents
by Sequential Adsorbent Treatment”, *Advances in Environmental Research*,
7:263-272, (2003).
- [58] Marshall, W.E., Wartelle, L. H, Boler, D.E., Johns, M.M., Toles, C.A.
“Enhanced metal adsorption by soybean hulls modified with citric acid”,
Bioresource Technology, 69:263-268, (1999).
- [59] Aoyama, M., Tsuda, M., Cho, N. S., Dio, S. “Adsorption of Trivalent
Chromium from Dilute Solution by Conifer Leaves”, *Wood Science and
Technology*, 34:55-63, (2000).
- [60] Saravanane, R., Sundararajan, T., Reddy, S.S. “ Chemically Modified Low
Cost Treatment for Heavy Metal Effluent Management”, *Environmental
Management and Health*, 12(2):215-224, (2001).

- [61] Selvi, K., Pattabhi, S., Kadirvelu, K. "Removal of Cr(VI) From Aqueous Solution By Adsorption onto Activated Carbon", *Bioresource Technology*, 80:87-89, (2001).
- [62] Johnson, P.D., Watson, M.A., Brown, J., Jefcoat, I.A. "Peanut Hull Pellets as a Single Use Sorbent for the Capture of Cu(II) from Wastewater", *Waste Management*, 22:471-480, (2002)
- [63] Demirbaş, E., Kobya, M., Öncel, S., Şencan, S. "Removal of Ni(II) from aqueous solution by adsorption onto hazelnut shell activated carbon: equilibrium studies", *Bioresource Technology*, 84:291-293, (2002).
- [64] Uçun, H., Bayhan, Y.K., Kaya, Y., Cakici, A., Algur, O.F. "Biosorption of chromium (VI) from aqueous solution by cone biomass of *Pinus sylvestris*", *Bioresource Technology*, 85:155-158, (2002).
- [65] Ajmal, M., Rao, R.A.K., Anwar, S., Ahmad, J., Ahmad, R. "Adsorption Studies on Rice Husk: Removal and Recovery of Cd(II) from Wastewater", *Bioresource Technology*, 86:147-149, (2003).
- [66] Çetinkaya G., Aksu Z., Öztürk A., Kutsal T., " Comparative Study on Heavy Metal Biosorption Characteristics of Some Algae" *Process Biochemistry*, 34:885-92, (1999).
- [67] Chegrouche S., Mellah A., Barkat M., "Removal of strontium from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon: kinetic and thermodynamic studies" *Desalination*, 235:306–318, (2009).
- [68] http://www.mpbio.com/product_info.php?open=&cPath=&selecttab=&family_key=02152604 (13.05.2010)
- [69] Gönen , F., "Endüstriyel atıksulardaki fenol ve ağır metal iyon karışımlarının granüler aktif karbon ve mikroorganizma sistemlerine adsorpsiyonunun dolgulu kolon reaktörde incelenmesi" Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 140 s., (2000)
- [70] Aksu Z., Gönen F., "Binary biosorption of phenol and chromium(VI) onto immobilized activated sludge in a packed bed: Prediction of kinetic parameters and breakthrough curves *Separation and Purification Technology*", Volume 49, Issue Pages 205-216 ,(May 2006).

- [71] Sivaraj, R., Namasivayam, C., Kadirvelu, K. "Orange peel as an adsorbent in the removal of Acid violet 17 (acid dye) from aqueous solutions", *Waste Management* 21: 105-110, (2001).
- [72] Arami, M., Limaee, N. Y. , Mahmoodi, N. M., Tabrizi, N. S. "Removal of dyes from colored textile wastewater by orange peel adsorbent:Equilibrium and kinetic studies", *Journal of Colloid and Interface Science*, 288: 371–376, (2005).
- [73] Marin, A.B. P., Zapata, V. M., Ortuno, J.F., Aguilar, M., Saez, J., Lloren,s M. "Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste", *Journal of Hazardous Materials*, B139: 122–131, (2007).
- [74] Li, X., Tang, Y., Cao, X., Lu, D., Luo, F., Shao, W. "Preparation and evaluation of orange peel cellulose adsorbents for effective removal of cadmium, zinc, cobalt and nickel", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 317: 512–521, (2008).
- [75] El-Nemr, A., Abdelwahab, O., El-Sikaily, A., Khaled, A. "Removal of direct blue-86 from aqueous solution by new activated carbon developed from orange peel", *Journal of Hazardous Materials*, Vol.161,102-110, (2009)

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: DUYGU SELEN SERİN

Doğum Tarihi: 02/02/1982

Öğrenim Durumu: LİSANS

Derece	Bölüm/Program	Üniversite	Yıl
Lise	Fen Bilimleri	Ankara Kocatepe Mimar Kemal Süper Lisesi	1996-2000
Lisans	Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü	Mersin Üniversitesi	2001- 2006
Yüksek Lisans	Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği	Mersin Üniversitesi	2006-

(Varsa) Görevler:

Görev Unvanı	Görev Yeri	Yıl
Ücretli öğretim Elemanı	Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü	2008 Bahar dönemi

SUNUMLAR-LİSANS BİTİRME TEZİ

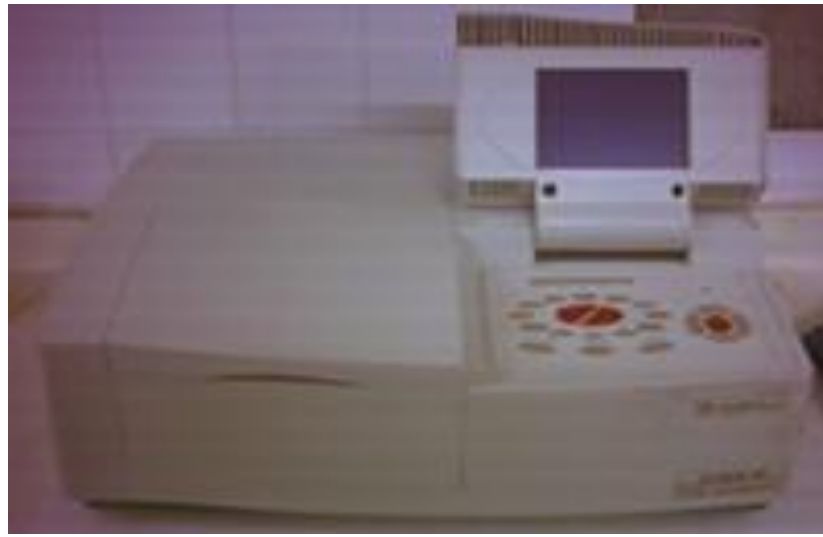
1. Kilikya Akarsularının İyonik Bileşimi ve Suyun İyonik kalitesi Üzerinde Makale.
15s.,(2005)
2. Mikrobiyal Yöntemlerle Pigment Üretimi Seminer Sunumu (2008)

PROJELER

1. Supranol Yellow 4GL Boyarmaddesi ve Nikel (II) İyonlarının Portakal Kabuğuna Adsorpsiyonunun Kesikli ve Sürekli Sistemlerde İncelenmesi BAP-FBE KM (DSS) 2008-9 YL ,Araştırmacı , (Devam ediyor) (Yürütücü Yrd.Doç.Dr. Ferda Gönen)



Dolgulu Kolon Çalışmalarının Deney Düzeneği



Absorbans değerlerin Okunmasında Kullanılan Spektrofotometre
(UV.VIS spektrofotometre optimum-one chebios 2004)