

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ADSORPSİYON DENGİ VE KİNİTİK ÇALIŞMALARINDA ADSORBENT
OLARAK KAYISI ÇEKİRDEĞİNİN KULLANILABİLİRLİĞİ**

HAYRUNNİSA VARLIKLIÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Haziran 2018

ONAY SAYFASI

Tezin Başlığı: Adsorpsiyon denge ve kinetik çalışmalarında adsorbent olarak kayısı çekirdeğinin kullanılabilirliği

Tezi Hazırlayan: Hayrunnisa Varlıklöz

Sınav Tarihi: 06. 06. 2018

Yukarıda konusu belirtilen tez jürimizce değerlendirilerek Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Sınav Jüri Üyeleri

Tez danışmanı

Prof. Dr. Sinan YAPICI

Prof. Dr. Cevedet AKOSMAN

Prof. Dr. Asım KÜNKÜL

Prof.Dr. Halil İbrahim ADIGÜZEL
Enstitü Müdürü

ONUR SÖZÜ

Yüksek Lisans tezi olarak sunduğum ‘Adsorpsiyon Denge ve Kinetik Çalışmalarında Adsorbent Olarak Kayısı Çekirdeğinin Kullanılabilirliği’ başlıklı çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların, hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Hayrunnisa Varlıklıöz

ÖZET

Yüksek Lisan Tezi

ADSORPSİYON DENGİ VE KİNİTİK ÇALIŞMALARINDA ADSORBENT OLARAK KAYISI ÇEKİRDEĞİNİN KULLANILABİLİRLİĞİ

Hayrunnisa VARLIKLIÖZ

İnönü Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

75+ xiv sayfa

2018

Danışman: Prof. Dr. Sinan YAPICI

Yard. Danışman: Doç. Dr. Çiğdem SARICI ÖZDEMİR

Bu tez çalışması kapsamında biyoadsorban malzemesi olarak Doğu Anadolu Bölgesinin Malatya ilinde ticari amaçla yetiştirilen kayısı meyvesinin çekirdeğine ait kabuklar kullanılarak kesikli ve sürekli sistemde biyosorpsiyon çalışmaları yürütülmüştür. Biyoadsorban karakterizasyonu için SEM, XRD, FT-IR ve Boehm titrasyon yöntemlerine başvurulmuştur. Kesikli sistemde, zaman, Cu^{+2} başlangıç konsantrasyonu, karıştırma hızı, sıcaklık, biyoadsorban miktarı, biyoadsorbanın boyutu gibi parametrelerin değişiminin biyosorpsiyona etkisi araştırılmıştır. Elde edilen veriler Langmuir, Freundlich ve D-R (Dubinin ve Radushkevich) izoterm modellerine ve yalancı birinci derece denklem, yalancı ikinci derece denklem olan kinetik eşitliklere uygunluğu araştırılmış ve bazı termodinamik parametreler hesaplanmıştır. Deneysel denge değerlerinin en iyi Langmuir izotermiyle temsil edildiği, kinetik çalışma verilerinin yalancı ikinci derece kinetik denkleme uyduğu ve sistemin kendiliğinden yürüdüğü ve ekzotermik olduğu belirlenmiştir. Sürekli sistemde sabit yataklı kolon kullanılarak konsantrasyon değişimi, biyoadsorban miktarı gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçların değerlendirilmesinde Thomas, Adams-Bohart ve Yoon-Nelson modelleri kullanılmıştır. Bu sonuçlar en iyi Yoon-Nelson modeline temsil

edilmiştir. Bunun yanısıra sabit yataklı kolonda biyoadsorbanın verimliliği ve tekrar kullanılabilirliği değerlendirilmiştir. Biyosorpsiyon uygulamalarına yönelik önerilerde bulunulmuştur.

ANAHTAR KELİMELEER: Biyosorpsiyon, sabit yataklı kolon, kayısı çekirdeği kabuğu



ABSTRACT

M.S. Thesis

Usability of Apricot Shell as Adsorbent in Adsorption Equilibrium And Kinetic Studies

Hayrunnisa VARLIKLIÖZ

İnönü University

Graduate School of Naturel and Applied Sciences

Department of Chemical Engineering

75+ xiv sayfa

2018

Supervisor: Prof. Dr. Sinan YAPICI

Co-Supervisor: Doç. Dr. Çiğdem SARICI ÖZDEMİR

In this study the biosorpsiyon of Cu^{+2} in a batch and continuous system was studied, by using the core shells of the apricot fruit grown for commercial purposes in Malatya province of Eastern Anatolia region. In the batch system, the effects of the parameters such as time, the initial concentration of Cu^{+2} , stirring speed, temperature, bioadsorban amount, particle size of biosorban were investigated. For the characterization of bioadsorban, the methods SEM, XRD, FT-IR and Boehm titration were employed. The experimental data were analyzed for their fit to some isotherm models such as Langmuir, Freundlich and DR (Dubinin and Radushkevich), and to the first and second order pseudo kinetic models. Some thermodynamics parameters were also calculated. It was determined that the equilibrium experimental data were represented best by Langmuir isotherm, that the kinetic data fit to the second order pseudo kinetic model, and that the system has a spontanous aand exothermic character. In the continious system, the effects of the parameters of the initial of Cu^{+2} concentration and bioadsorbent amount were investigated using a fixed bed column. These experimental results were analysed by Thomas, Adams-Bohart and Yoon-Nelson models. It was found that the data were represented best by Yoon-Nelson model. In addition, the efficiency of the biosorption in the fixed bed and the reusability were evaluated.

KEYWORDS: Biosorption, fixed bed column, apricot shell

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışma boyunca, danışmanlığımı üstlenen, yüksek lisans eğitimim boyunca her konuda beni anlayışla karşılayan kıymetli hocam Sayın Prof. Dr. Sinan Yapıcı'ya ve yardımcı danışmanım değerli hocam Doç. Dr. Çiğdem Sarıcı Özdemir' e katkılarından dolayı en içten teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca Kimya Mühendisliği laboratuvarlarında çalışmalarım sırasında tüm imkânı tanıyan İnönü Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölüm Başkanlığına, en nihayetinde tez çalışmam boyunca maddi ve manevi olarak her zaman yanımda olan çok değerli Aileme,

Teşekkür ederim

FYL-2017-685 No'lu proje kapsamında desteklerinden dolayı İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ONUR SÖZÜ	i
ÖZET	ii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	3
2.1. Atıksular.....	3
2.2. Ağır Metaller ve Toksik Etkileri	3
2.3. Ağır Metal Giderim Yöntemleri.....	5
2.3.1. İyon değiştirme	5
2.3.2. Hiperfiltrasyon(Tersosmoz).....	6
2.3.3. Elektrodializ.....	6
2.3.4. Kimyasal çökelme.....	6
2.4. Adsorpsiyon.....	6
2.4.1. Adsorpsiyon çeşitleri.....	7
2.4.1.1. Fiziksel adsorpsiyon.....	7
2.4.1.2. Kimyasal adsorpsiyon.....	8
2.4.1.3. Elektrostatik adsorpsiyon.....	8
2.4.2. Adsorpsiyonun kullanıldığı prosesler.....	9
2.4.3. Adsorpsiyon izotermi.....	9
2.4.4. Adsorpsiyon izoterm denklemleri.....	11
2.4.4.1. Langmuir izotermi.....	11
2.4.4.2. Freundlich izotermi.....	14
2.4.4.3. D-R izotermi.....	15
2.4.5. Adsorpsiyon kinetiği ve denklemler.....	16

2.4.5.1.1.	Yalancı birinci mertebe kinetik denklem.....	16
4.1.1.	Kayısı çekirdeği kabuğu.....	36
4.1.2.	Deneyde kullanılan kimyasal maddeler.....	36
4.1.2.1.	Cu ⁺² çözeltisi.....	36
4.1.3.	Deneyde kullanılan ekipmanlar.....	37
4.2.	Yöntem	37
4.2.1.	Boehm titrasyonu	37
4.2.2.	Sulu çözeltiden metilen mavisi biyosorpsiyonu.....	38
4.2.3.	Biyosorpsiyon deneyleri	39
4.2.3.1.	Kesikli sistem çalışmaları.....	39
4.2.3.2.	Sürekli sistem çalışmaları.....	40
5.	ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	43
5.1.	Kayısı Çekirdeği Kabuklarının Yapı Ve Yüzey Analizleri	43
5.1.1.	Elementel analiz sonuçları.....	43
5.1.2.	XRD analiz sonuçları	43
5.1.3.	SEM analiz sonuçları	44
5.1.4.	FT-IR analiz sonuçları	45
5.1.5.	Bohem titrasyonu.....	46
5.1.6.	Metilen mavisi biyosorpsiyonu	47
5.1.7.	Denge koşullarının belirlenmesi.....	47
5.2.1.	Biyoadsorban boyutunun biyosorpsiyona etkisi	48
5.2.2.	Sıcaklığın biyosorpsiyona etkisi	49
5.2.3.	Biyoadsorban miktarının biyosorpsiyona etkisi	50
5.2.4.	Karıştırma hızının biyosorpsiyona etkisi	51
5.2.5.	Zamanın biyosorpsiyona etkisi	52
5.2.6.	Konsantrasyonunun biyosorpsiyona etkisi	53
5.3.	Adsorpsiyon İzotermi	55
5.3.1.	Langmuir izotermi.....	55
5.3.2.	Freundlich izotermi.....	55
5.3.3.	D-R izotermi	56
5.4.	Adsorpsiyon Kinetiği.....	60
5.4.1.	Yalancı birinci dereceden deklemler.....	60

5.4.2.	Yalancı ikinci dereceden dekleme	60
5.5.	Adsorpsiyon Termodinamiği	63
5.6.	Sabit Yatak Kolon Biyosorpsiyonu	65
5.7.	Modelleme Çalışmaları.....	67
5.7.1.	Adams-Bohart modelinin uygulanması.....	67
5.7.2.	Thomas modelinin uygulanması.....	69
5.7.3.	Yoon-Nelson modelinin uygulanması.....	71
5.8.	Sonuç ve Öneriler.....	73
5.8.1.	Sonuçlar.....	73
5.8.2.	Öneriler.....	74
6.	KAYNAKLAR	75

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

b	Sorbentin tutabileceği maksimum madde miktarını veren Langmuir izoterm sabiti, mg/g
C	Cu^{+2} konsantrasyonu (mg L^{-1})
E_a	Adsorpsiyon aktivasyon enerjisi (J/mol)
E_0	Serbest enerji (J/mol)
h	Başlangıç adsorpsiyon hızı ($\text{mg/g}\cdot\text{dk}$)
H	Kolon yatak uzunluğu (cm)
k	Kinetik sabit ($\text{mL mg}^{-1} \text{dk}^{-1}$)
k_1	Yalancı birinci mertebe hız sabiti (dk^{-1})
k_2	Yalancı ikinci mertebe hız sabiti ($\text{g/mg}\cdot\text{dk}$)
K_f	Freundlich izotermi sabiti
m	Adsorbent miktarı (g)
n	Freundlich izotermi sabiti
R	İdeal gaz sabiti
R^2	Korelasyon katsayısı
R_L	Ayırma faktörü
T	Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$, K)
t	Süre (dk)
U_0	Yüzeyel hız (cm dk^{-1})
V_{eff}	Çıkış hacmi (mL)
q	Adsorplanan madde miktarı (mg/g)

Yunan harfleri

β	Adsorplanan maddeye bağlı sabit (mol^2/J^2)
ϵ	Polony sabiti

Alt indisler

0	Giriş (besleme) veya başlangıç konsantrasyonu
---	---

e	Dengedeki çözelti konsantrasyonu
eq	Adsorbe olmayan adsorbat konsantrasyonu, kolondan uzaklaştırılan madde miktarı
B	Kırılma noktasına kadar kullanılan yatak uzunluğu
T	Toplam yatak uzunluğu
UNB	Kullanılmayan yatak uzunluğu
AB	Adams-Bohart modelinde kinetik sabit
Th	Thomas modelinde kinetik sabit
YN	Yoon ve Nelson modelinde kinetik sabiti
e	Dengede adsorplanan madde miktarı
t	t zamanında adsorplanan madde miktarı
toplam	Kolonda adsorplanan toplam madde miktarı

Kısaltmalar

AKH	Adsorbanın kullanım hızı
EBRT	Boş yatakta kalam süresi
K.Ç.K	Kayıslı Çekirdeği Kabuğu
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SAFG	Yüzey asit fonksiyonel gruplar
XRD	X-Işını Kırınım Yöntemi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1	Katı faz üzerinde adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri	7
Şekil 2.2	Adsorpsiyon izoterm tipleri	10
Şekil 2.3	Kırılma eğrisi ile kolon kapasitesinin belirlenmesi	21
Şekil 2.4	Adsorpsiyon mekanizması	28
Şekil 2.5	Malatya kayısı	31
Şekil 2.6	Yıl bazlı Türkiye-Malatya kayısı üretiminin karşılaştırılması	32
Şekil 4.1	Kayısı çekirdeği kabukları	37
Şekil 4.2	Sabit yataklı kolon adsorpsiyon çalışmaları için deney düzeneği	41
Şekil 5.1	Kayısı çekirdeği kabuğunun XRD analizi	44
Şekil 5.2	Kayısı çekirdeği kabuğunun SEM analizi	45
Şekil 5.3	Kayısı çekirdeği kabuğunun FT-IR analizi	46
Şekil 5.4	Dengede adsorplanan Cu^{+2} miktarının zamana göre grafiği	48
Şekil 5.5	% Biyosorpsiyon verimine biyoadsorban tanecik boyutunun etkisi ($C_0 = 381$ mg/L, $m = 0,2$ g , $T = 298$ K , Karıştırma Hızı= 400 rpm, $t = 1$ saat, $V = 50$ mL)	49
Şekil 5.6	% Biyosorpsiyona verimine sıcaklığın etkisi ($C_0 = 381$ mg/L, $m = 0,2$ g , Boyut= [0,125 – 0,106] mm, Karıştırma Hızı= 400 rpm, $t = 1$ saat, $V = 50$ mL)	50
Şekil 5.7	% Biyosorpsiyon verimine biyoadsorban miktarının etkisi ($C_0 = 381$ mg/L, $T = 298$ K, Boyut= [0,125 – 0,106] mm, Karıştırma Hızı= 400 rpm,, $t = 1$ saat, $V = 50$ mL)	51
Şekil 5.8	% Biyosorpsiyon verimine karıştırma hızının etkisi ($C_0 = 381$ mg/L, $m = 0,2$ g , $T = 298$ K, Boyut= [0,125 – 0,106] mm, $t = 1$ saat $V = 50$ mL)	52
Şekil 5.9	% Biyosorpsiyon verimine zamanın etkisi ($C_0 = 381$ mg/L, $m = 0,2$ g , $T = 298$ K Boyut= [0,125 – 0,106] mm, Karıştırma Hızı= 400 rpm, $V = 50$ mL)	53

Şekil 5.10	% Biyosorpsiye konsantrasyonunun etkisi	54
Şekil 5.11	Farklı sıcaklıklarda Cu^{+2} iyonlarının biyosorpsiyonunda Langmuir izotermi	55
	($m = 0,2 \text{ g}$, $T = 298 \text{ K}$, 313K , 323K , 333 K , $\text{Boyut} = [0,125 - 0,106] \text{ mm}$, $\text{Karıştırma Hızı} = 400 \text{ rpm}$, $t = 1 \text{ saat}$, $V = 50 \text{ mL}$)	
Şekil 5.12	Farklı sıcaklıklarda Cu^{+2} iyonlarının biyosorpsiyonunda Freundlich izotermi	56
	($C_0 = 0,002; 0,004; 0,006; 0,008; 0,01 \text{ M}$, $m = 0,2 \text{ g}$ $\text{Boyut} = [0,125 - 0,106] \text{ mm}$, $\text{Karıştırma Hızı} = 400 \text{ rpm}$, $t = 1 \text{ saat}$ $V = 50 \text{ mL}$)	
Şekil 5.13	Farklı sıcaklıklarda Cu^{+2} iyonlarının biyosorpsiyonunda D-R izotermi	56
	($C_0 = 0,002; 0,004; 0,006; 0,008; 0,01 \text{ M}$, $m = 0,2 \text{ g}$ $\text{Boyut} = [0,125 - 0,106] \text{ mm}$, $\text{Karıştırma Hızı} = 400 \text{ rpm}$, $t = 1 \text{ saat}$ $V = 50 \text{ mL}$)	
Şekil 5.14	DeneySEL ve teorik değerlerin Langmuir teoremine göre karşılaştırılması	60
Şekil 5.15	Farklı sıcaklıklarda Cu^{+2} iyonlarının biyosorpsiyonunda yalancı birinci dereceden deklemler grafiği	61
Şekil 5.16	Farklı sıcaklıklarda Cu^{+2} iyonlarının biyosorpsiyonunda yalancı ikinci dereceden deklemler grafiği	61
Şekil 5.17	Farklı sıcaklıklarda Cu^{+2} iyonlarının biyosorpsiyonunda termodinamik grafiği	64
Şekil 5.18	Sabit yatak kolonda farklı miktarlarda biyoadsorban için biyosorpsiyon kırılma eğrisi	65
Şekil 5.19	Sabit yatak kolonda farklı konsantrasyonlarda biyoadsorban için biyosorpsiyon kırılma eğrisi	66
Şekil 5.20	Farklı biyoadsorban miktarlarında Adams-Bohart modeli ($C_0 = 254 \text{ mg / L}$, $V = 5 \text{ mL / dk}$)	68
Şekil 5.21	Farklı başlangıç Cu^{+2} konsantrasyonlarında Adams-Bohart modeli ($m = 5 \text{ g}$, $V = 5 \text{ mL / dk}$)	69
Şekil 5.22	Farklı biyoadsorban miktarlarında Thomas modeli	69

	($C_0 = 254 \text{ mg / L}$, $V = 5 \text{ mL / dk}$)	
Şekil 5.22	Farklı başlangıç Cu^{+2} konsantrasyonlarında Thomas modeli ($m = 5 \text{ g}$, $V = 5 \text{ mL / dk}$)	70
Şekil 5.23	Farklı biyoadsorban miktarlarında Yoon-Nelson modeli ($C_0 = 254 \text{ mg / L}$, $V = 5 \text{ mL / dk}$)	71
Şekil 5.24	Farklı başlangıç Cu^{+2} konsantrasyonlarında Yoon-Nelson modeli ($m = 5 \text{ g}$, $V = 5 \text{ mL / dk}$)	72



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1	Bakır elementinin fiziksel özellikleri	5
Çizelge 2.2	Fizikse/kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması	8
Çizelge 2.3	R_L sabiti değerleri ve izoterm tipleri	14
Çizelge 4.1	Kullanılan kimyasal maddeler	36
Çizelge 4.2	Deneysel çalışma parametreleri	40
Çizelge 5.1	Kayısı çekirdeği kabuklarına ait elementel analiz sonuçları	43
Çizelge 5.2	Boehm titrasyon değerleri ve pH ölçümleri	46
Çizelge 5.3	Metilen mavisi biyosorpsiyonu değerleri	47
Çizelge 5.4	Kayısı çekirdeği kabuğu üzerine Cu^{+2} iyonlarının biyosorpsiyonun uygun şartları	54
Çizelge 5.5	Farklı sıcaklıklarda Cu^{+2} iyonlarının biyosorpsiyonun da Langmuir, Freundlich ve D-R İzoterm sabitleri	59
Çizelge 5.6	Farklı sıcaklıklarda Cu^{+2} iyonlarının biyosorpsiyonun kinetik sonuçları	62
Çizelge 5.7	Farklı sıcaklıklarda Cu^{+2} iyonlarının biyosorpsiyonun termodinamik sonuçları	64
Çizelge 5.8	Sabit yatak kolon parametreleri	67
Çizelge 5.9	Farklı biyoadsorban miktarların ve Farklı başlangıç Cu^{+2} konsantrasyonlarında Adams-Bohart modeli parametreleri	68
Çizelge 5.10	Farklı biyoadsorban miktarlar ve Farklı başlangıç Cu^{+2} konsantrasyonlarında Thomas modeli parametreleri	70
Çizelge 5.11	Farklı biyoadsorban miktarlarında ve farklı başlangıç Cu^{+2} konsantrasyonlarında yoon-nelson modeli parametreleri	71

1. GİRİŞ

İnsanların ihtiyaçlarının artmasına bağlı olarak gelişen sanayileşme, ağır metal içeren atık su miktarında artışa neden olmaktadır. Ağır metal kirliliğinde endüstri kuruluşları evsel atık suları ve kanalisasyonlarda büyük etkindir. Bunların yanı sıra tarım yapılan arazilere yağan yağmur suyunun asidik olması da atık sularda ağır metal konsantrasyonunu artıran nedenler arasındadır. Kurşun, kadmiyum, bakır, nikel, cıva, çinko ve krom atık sularda karşılaşılan yaygın ağır metallerden bazılarıdır. Ağır metallerin konsantrasyonları, atık suyun kaynağına göre farklılık arz eder.

Toksik özelliğe sahip ağır metaller eser miktarlarda olsa dahi insan sağlığını büyük oranda tehdit oluşturmakla ve hatta ölümlere varan sonuçlar doğurabilmektedir. İnsan sağlığını en fazla tehdit eden bu ağır metallerin başında; Sb, Ag, Pb, Be, Cd, Cu, Mn, Hg, Ni, As T, Zn gibi elementler gelmektedir. Bu ağır metaller, canlıların bünyelerinde birikerek besin zincirine katılırlar. Bu sebeple ağır metal içeren endüstriyel atık suların, alıcı ortamlara deşarjlarından önce arıtılması, ekolojik dengenin ve insan sağlığının korunması bakımından önemli bir nedendir [1]. Ağır metallerin gideriminde; iyon değiştirme, kimyasal çöktürme, ters osmoz, membran, filtrasyonu ve adsorpsiyon gibi çeşitli yöntemlere başvurulmaktadır. Bu yöntemlerin içerisinde ekonomik olanı adsorpsiyondur. Çünkü adsorpsiyon prosesi, adsorban madde miktarı ve çeşidi açısından bol bulunan, üretim maliyetlerinin bakımından ekonomik olması diğer proseslere fark yaratmaktadır. Bununla beraber sanayi ve bitkisel bazı atıkların da adsorban olarak değerlendirilmeleri hem atık yönetimi alanında varolan problemlere çözüm üretmekte hem de daha ekonomik olması bakımından büyük avantaj sağlamaktadır. Bu sebeplerden dolayı son zamanlarda biyosorpsiyon proseslerini geliştirme çalışmalarına hız verilmiştir. Yapılan çalışmalarda bitki veya bitkisel atık maddeler olan fındık kabuğu, üzüm çekirdeği, kayısı çekirdeği gibi organik maddelerden oluşan biyokütlelerle sulu çözeltiden ağır metallerin giderildiği saptanmıştır [1].

Bu çalışmada, kayısı çekirdeği kabuğu, biyoadsorban olarak kullanılmıştır. Biyosorpsiyon deneyleri kesikli sistemde ve laboratuvar ölçekli bir sabit yataklı kolon kullanılarak sürekli akış sisteminde ortamdan bakır (Cu^{+2}) iyonun uzaklaştırılması amaçlanmıştır. Kesikli sistemde, zaman, konsantrasyon, karıştırma hızı, sıcaklık, biyoadsorban miktarı, biyoadsorbanın boyutu gibi parametrelerin

değişiminin biyosorpsiyon üzerine etkisi araştırılmıştır. Sabit yataklı kolonda başlangıç için kullanılan bakır (Cu^{+2}) sulu çözeltisinin konsantrasyonu, akış hızı, kullanılan biyoadsorban miktarı gibi parametrelerin etkileri incelenmiştir. Tüm bu çalışmalar kapsamında elde edilen verilerin Langmuir, Freundlich ve D-R (Dubinin ve Radushkevich) izoterm modellerine ve yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden olan kinetik eşitliklere uygunluğu araştırılmış ve termodinamik açıdan incelenmiştir. Bunun yanı sıra sabit yataklı kolonda biyoadsorbanın verimliliği ve tekrar kullanılabilirliği değerlendirilmiştir.



2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Atıksular

Önemli bir taşıyıcı olan su, insanların doğayı kirletmesiyle birlikte oluşan zararlı maddeleri, yüzlerce kilometre uzaklıktaki bölgelere kadar götürebilir.

Sanayi atıkların, tarımsal ve evsel atıkların sebep olduğu kirlenmiş veya kısmen ya da tamamen özellikleri değişmiş sular, atık sulardır. Bunun yanı sıra endüstriyel nitelikli atık sular ise sanayi kuruluşlarından, imalathanelerden, küçük sanayi sitelerinden ve organize sanayi bölgelerinden kaynaklanan atık yıkama sularındır. Endüstriyel atık suların niteliği sanayi ürünün çeşidine bağlı olarak değişkenlik göstermekle beraber miktar bakımından da farklılık göstermektedir. Yerleşim alanlarının sebep olduğu evsel atık sular miktarı, yerleşim bölgelerinin nüfusuna ve kişi başına düşen su kullanım miktarına bağlıdır. Evsel nitelikli atık sulardaki kirliliğin en önemli sebebi olarak deterjanlar, organik maddeler ve yağlar gösterilmektedir [2].

Evsel nitelikli atık sular kanalizasyon yoluyla sulara karışmaktadır. Kirlenen bu suların tekrar doğaya verilmesi, dünyamızın geleceği olan suyun azalmaya başlaması açısından oldukça önem arz etmektedir. Özellikle sanayi kuruluşlarının sebep olduğu atık suların arıtılmadan akarsulara verilmesi halinde akarsularda canlıların yaşaması imkansız hale gelir ve ekolojik büyük tehlikeler doğurabilir. Diğer taraftan atık suların toprağa verilmesi de yeraltı sularının kirliliğine sebep olur.

Atık sular; bünyesinde ağır metalleri, organik ve inorganik maddeleri, biyolojik kirleticileri barındırır. Bu yüzden atık suların alıcı ortama verilmeden önce kesinlikle arıtılması şarttır [3].

2.2. Ağır Metaller ve Toksik Etkileri

Ağır metaller genellikle yoğunluğu 5 g/cm^3 'ten büyük ya da atom ağırlığı 50 ve daha büyük olan elementlerdir. Başlıca ağır metallerin başında; bakır (Cu), çinko (Zn), kurşun (Pb), kobalt (Co), civa (Hg), krom (Cr), demir (Fe), nikel (Ni) ve kadmiyum (Cd) yer almaktadır. Yer kabuğunda, ağır metaller bileşik olarak bulunurlar, bozulmazlar ve yokolmazlar [1].

Ağır metaller, atık suda partiküler yapıda ve çözünmüş olmak üzere iki farklı halde bulunabilirler [3]. Çözünmüş haldeki ağır metaller, serbest metal iyonları veya kompleks iyonlardır. Partiküler yapıda olması halinde ise kolloidal ve askıdaki katı maddeye adsorplanmış haldedirler [1]. Ağır metallerin atık sularda fazla birikmesinin sebebi olarak, insanların yaşam şekli ve bölgede sanayi kuruluşların olması yerel faktörler arasındadır. Atık sulardan gelen ağır metaller sanayi ve belediyenin kanalizasyonlarından gelmektedir. Bu durum su ve toprak kirliliğine nedendir [4].

Ağır metaller biyobirikime eğilimlidirler. Ağır metal konsantrasyon miktarının belli değerlerde birikimi bitkilerde ve mikroorganizmalarda toksik etki yaptığı bilinmektedir. İnsanoğlunun çok eski zamanlardan beri kullanmakta olduğu ağır metaller, medeniyetlerin gelişmesinde çok büyük rol oynamıştır. Bu nedenle yer kabuğundan metal filizlerini çıkarmak, taşınmak, rafine etmek, kullanılacak hale getirmek ağır metallerin insanları doğrudan maruz bırakmaktadır.

Canlı organizmalar farklı miktarlarda bünyelerinde "ağır metal" bulundurmaları gerekir. Bununla birlikte insanların, demir, bakır, molibden, mangan ve çinkoya ihtiyacı vardır. Fakat bu metaller aşırı yüksek seviyede ise zararlı etkiler doğurabilir. Diğer toksik ağır metallere örnek olarak plütonyum, civa ve kurşun vb. metaller verilebilir. Organizmalar üzerindeki bilinen faydası yoktur ve zamanla vücutta birikimi çok önemli hastalıklara neden olmaktadır [5]. Ağır metallerden bazılarının özellikleri aşağıda belirtilmektedir.

Bakır (Cu)

Bakır doğada yaygın olarak bulunmaktadır. Kızıl renkli kübik kristal yapıdadır. Kırmızı ve turuncu ışığı yansıtırken görünür bölgedeki diğer frekansları soğurmaktadır. Atık sularda bakır; bakır(I), bakır(II), bakır(III) (çok düşük derişimlerde), $\text{CuCO}_3(\text{aq})$ veya organik kompleksleri şeklinde bulunabilmektedir. Bakır düşük pH aralığında (pH 2.0-4.5) bakır(II) olarak bulunur [5]. Bakır elementine dair fiziksel özellikler Çizelge 2.1’de verilmektedir

Çizelge 2.1 Bakır elementinin fiziksel özellikleri

Atom No	29
Atom ağırlığı	63,55 gr/mol
Erime noktası	1084 °C
Kaynama noktası	2562 °C
Elektronegatiflik	1,9
İyonik yarıçap	73 pm (pikometre)
Elektron dizilişi	(Ar) 3d ¹⁰ 4s ¹
Oksidasyon basamağı	1,2

Kadmiyum (Cd):

Kadmiyum doğada, kadmiyum oksit, kadmiyum klorid, kadmiyum sülfat ve sülfid şekillerinde bulunmaktadır. Kadmiyum toprak partiküllerine kuvvetli şekilde bağlanır bununla birlikte bileşiklerinin bazıları suda çözünürler ve hidroksitleri veya sülfidleri halinde bulunurlar. Doğada parçalanmazlar.

Nikel (Ni)

Nikel dövülebilir ve ısıtıldığında kırılmadan uzayabilen bir madendir. Suda oksitleri halinde bulunurlar. Kimyasal etkenlerden, hava değişimlerinden etkilenmez. Bu özelliği nikeli, birçok alaşım türünün yapımında aranan bir madde yapmaktadır [5].

2.3. Ağır Metal Giderim Yöntemleri

Ağır metal gideriminde pek çok ekonomik ve etkili metotlar kullanılmış, yeni ayırma metodları geliştirilmeye çalışılmıştır. Atık sularda; iyon değişimi, ters osmoz, buharlaşma, membran, kimyasal çökelme, biyolojik absorpsiyon muamelesi gibi uygulanması kolay ve ekonomik teknikler ağır metal gideriminde yaygın şekilde kullanılan yöntemlerdir [6].

2.3.1. İyon değiştirme

Çözünmeyen bir değiştirme materyaline bağlanan bir iyon türünü, çözeltide aynı yükte başka bir iyonla yer değiştirmesi esasına dayanan proses türüdür. Bu proses, seyreltik çözeltilerde metal iyonlarının iyon değişim reçinesine elektrostatik

kuvvetlerle bağlanarak iyonların yer değiştirilmesine dayanır. Bu yöntemin dezavantajı yüksek maliyet gerektirmesi ve sadece bazı iyonları uzaklaştırılabiliyor olmasıdır.

2.3.2. Hiperfiltrasyon (Ters osmoz)

Çözelti içerisindeki çözünmüş tuzlar yüksek basınç ve yarı geçirgen bir zar yardımıyla filtre eden bu prosese ters osmoz denir. Bir başka ifadeyle ters osmoz, osmotik basınçtan büyük basınçlarda yarı geçirgen bir zar yardımıyla ağır metallerin ortamdan ayrılması işlemidir. Bu yöntem maliyetli bir prosestir.

2.3.3. Elektrodializ

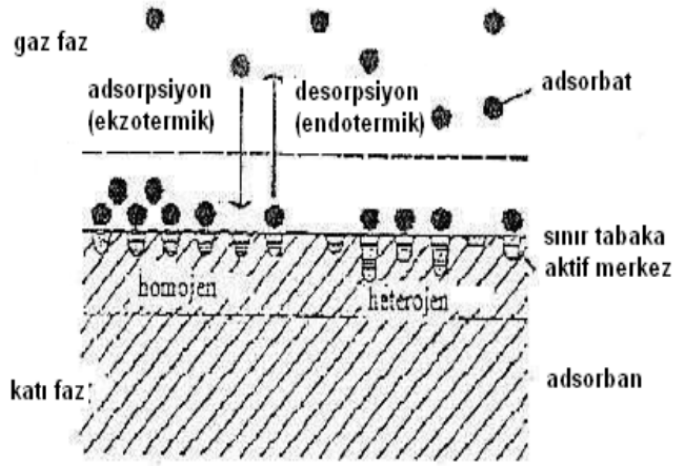
Yarı geçirgen iyon-seçici membran yardımıyla çözelti içerisindeki iyonik bileşenlerin ayrılmasını esas alan prosese denir. Bu prosede, yarı geçirgen iyon seçici membran yardımıyla ağır metallerin ortamdan ayrılması amaçlanır. İki elektrot arasında elektriksel potansiyel oluşturulması ile elektrotlara doğru anyon ve katyonlar göç etmesi sağlanır. Yöntemin dezavantajı maliyetli ve bununla birlikte proses sırasında oluşan metal hidroksitlerin, membranı tıka olasıdır.

2.3.4. Kimyasal çökeltme

Ağır metallerden bazıları, farklı inorganik iyonlarının çöktürülmesi genellikle alüminyum, ya da demir tuzları gibi bileşiklerin ilavesiyle gerçekleşir. Genel olarak metalleri çöktürürebilmek için şap, kireç, demir tuzları ve diğer organik polimerler gibi çöktürücüler kullanılmaktadır [6].

2.4. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, bir fazdaki bir tür (iyonlar, atomlar) derişiminin diğer bir fazda veya iki faz arasındaki ara yüzeyde (sıvı-sıvı, gaz-sıvı, sıvı-katı gibi heterojen ve homojen fazlar) artması ya da yoğunlaşmasıdır. Adsorpsiyon olayında ara yüzeyde tutulan maddeye adsorbat (adsorplanan), yüzeye sahip faza adsorban (adsorplayıcı) olarak tanımlanır. Adsorpsiyonun gerçekleştiği yüzeyden adsorbatın başka bir faza geçmesi olayına bir başka ifadeyle adsorpsiyonun tam tersi bir sürecine desorpsiyon denir.



Şekil 2.1 Katı faz üzerindeki adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemi [7]

Desorpsiyon süreci, fiziksel olarak adsorplanan maddelerin, kimyasal olarak adsorplanan maddelere göre desorpsiyonu daha kolay ilerler. Adsorpsiyon/desorpsiyon süreçlerinin mekanizması Şekil 2.1’de gösterilmektedir. Adsorpsiyonun yürütücü kuvveti, sürecin fiziksel veya kimyasal olmasına bağlıdır [7].

2.4.1. Adsorpsiyon çeşitleri

Adsorpsiyon olayı adsorbatın adsorban yüzeyine tutulmasını sağlayan kuvvet çeşitlerine göre; fiziksel adsorpsiyon, kimyasal adsorpsiyon, elektrostatik adsorpsiyon olmak üzere üçe ayrılmaktadır.

2.4.1.1. Fiziksel adsorpsiyon

Adsorpsiyon, adsorban yüzeydeki dengelenmemiş Van Der Waals kuvvetleri sayesinde oluşuyorsa, bu fiziksel adsorpsiyondur. Fiziksel adsorpsiyon termodinamik olarak tersinirdir. Yüksek adsorpsiyon ısı gerektirmez ve düşük ısıyla karakterize olunur. Fiziksel adsorpsiyonda açığa çıkan ısı, adsorplanan gaz veya buharın yoğunlaşma ısısına çok yakındır ve genellikle bu ısı ortalama 5 kcal/mol’ dur. Adsorpsiyonun derecesinin sıcaklık yükseldikçe azalır [6].

2.4.1.2. Kimyasal adsorpsiyon

Yüzey üzerinde adsorplanan maddeler yüzey moleküllerinin değerlikleri sebebiyle monomoleküler tabaka ile kimyasal bağ oluşmasını sağlar. Kimyasal adsorpsiyon olayı yüksek sıcaklıkta meydana gelir ve termodinamik olarak tersinmezdir. Sıcaklığın çok yükseldiği durumlarda fiziksel adsorpsiyon olayı kimyasal adsorpsiyona dönebilir [5]. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması Çizelge 2.2’de verilmektedir.

2.4.1.3. Elektrostatik adsorpsiyon

Adsorbanın çözeltideki iyonları adsorplanmasını sağlayan elektriksel çekim kuvvetleri sayesinde gerçekleşir. Bununla birlikte eksi yüklü karbon partiküllerinin artı yüklü adsorplanmış moleküller ya da iyonlar arasındaki elektriksel çekim difüzyonu sırasında meydana gelen sorunları azaltır ve bu sebeple adsorpsiyonun verimliliği de artar [6].

Çizelge 2.2 Fiziksel /Kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması [5]

Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Adsorpsiyon ısısı genellikle 20-40 kJ mol ⁻¹ aralığındadır.	Yüksek adsorpsiyon ısısı 40-400 kJ mol ⁻¹ aralığındadır.
Çekim kuvveti Van der Waals kuvvetleridir	Çekim kuvvetleri kimyasal bağ kuvvetleridir
Genellikle düşük sıcaklıkta gerçekleşir ve sıcaklık arttıkça azalır	Yüksek sıcaklıkta gerçekleşir
Tersinirdir.	Tersinmezdir.
Fazla spesifik değildir.	Oldukça spesifiktir
Çoklu moleküler tabakalar oluşturur.	Monomoleküler tabaka oluşturur
Herhangi bir aktivasyon enerjisi gerektirmez	Aktivasyon enerjisi gerektirir

pH, sıcaklık, etkileşim süresi adsorpsiyonu etkileyen çeşitli faktörlerdir. Adsorbanın kimyasal yapısı ve aktivite derecesi çok önemlidir. Adsorpsiyon olayı sulu fazda çözülmüş olarak bulunan madde ile adsorban yüzeyindeki tutunmuş olan madde moleküllerinin arasındaki dengenin sağlanması temeline dayanır. Ayırma işlemi zıt kuvvetlerin etkileşimi sonrasında oluşur. Bu kuvvetler sulu fazın sürükleyici kuvveti ile durgun fazın tutucu kuvvettir. Ayrılma olayı fazların bağlı olduğu faktörlerin dışında ayrılması istenen maddelere de bağlıdır. (karışımındaki maddelerin konsantrasyonu ve polaritesi gibi). Maddelerin polaritesi gerek sulu fazın sürüklenme hızını, gerekse adsorbanın yüzeyine tutunma derecesini belirler. Bir molekül polaritesinin yapısında varolan fonksiyonel grupların cinsi, sayısı ve molekül içindeki durumu önemlidir [8].

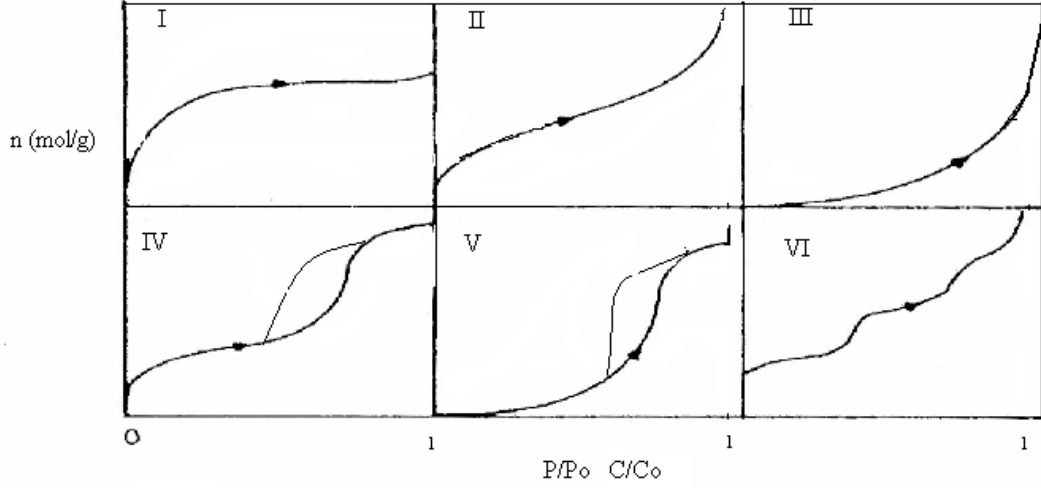
2.4.2. Adsorpsiyonun kullanıldığı prosesler

Yüksek miktarlarda saflaştırmaya yarayan adsorpsiyon prosesi arıtımda en son basamak olarak oldukça fazla başvurulmuş bir prosesdir. Adsorpsiyonun kullanıldığı arıtma veya ayırma prosesleri, aşağıda maddeler halinde verilmektedir [8,9];

- ✓ Gazların gazlardan ayrılması,
- ✓ Buharların gazlardan ayrılması,
- ✓ Sıvıların renginin giderilmesi ve saydamlaştırılması,
- ✓ Suyun sertliğinin giderilmesi,
- ✓ Sıvılarda çözülmüş gazların ayrılması,
- ✓ Sıvı çözeltilerde çözülmüş iyonların ayrılması
- ✓ Tıpta sıvılardaki çözünmüş zehirli maddelerin ayrılması,
- ✓ Fraksiyonlama işlemlerinde kullanılması

2.4.3. Adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon izotermi gaz-katı dengesi için, yapılan ilk sistematik sınıflandırma 1940'da Brunauer, Deming, Denning ve Teller tarafından ortaya atılmıştır. Bu izotermiğin oluşumunu etkileyen bazı faktörler mevcuttur.



Şekil 2.2 Adsorpsiyon izoterm tipleri [10]

Bunlar;

- Adsorban tipi
- Adsorplanan madde tipi
- Gaz ve katı yüzey arasındaki moleküllerin etkileşimi olarak verilir.

Şekil 2.2’de 6 tip adsorpsiyon izotermi şematik olarak gösterilmektedir. Daha çok gaz fazından adsorpsiyon için bazı özellikleri tespit etmek üzere düzenlenen bu izotermilerden bazıları, çözeltideki adsorpsiyon içinde geçerliliği mevcuttur. Şekildeki p/p^0 bağıl denge basıncını, c/c^0 ise bağıl denge konsantrasyonunu ifade etmektedir. Buradaki p^0 doymuş buhar basıncını, c^0 ise doymuş çözeltinin derişimini göstermektedir. Bu izoterm tipleri aşağıdaki gibi açıklanabilir [10,11];

A) Tip I. Bu izoterm mikrogözenekli katıların, kimyasal olarak adsorpsiyonunu temsil eder. Bu mikrogözeneklerin dolması, kısmen düşük basınçlarda ($< 0.1p/p^0$) oluşmaktadır. Adsorpsiyon $\sim 0.5 p/p^0$ ’da tamamlanmaya başlamaktadır.

B) Tip II. Bu izoterm tipi gözenekli olmayan ya da gözenek şekilleri farklı olan, katılardaki fiziksel adsorpsiyonu tanımlanır. Tip II izotermi mikrogözeneklilik ve mezogözenekliliğin karışımı olan karbonlarda görülür.

C) Tip III. Birinci tabaka adsorpsiyon ısısının yoğunlaşma ısısından büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın fazla olduğu adsorpsiyon izotermi eğrisini uyarlar. Adsorpsiyon kuvveti çok az olan katıların adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır.

D) Tip IV. Birinci tabaka adsorpsiyon ısısının yoğunlaşma ısısından büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın fazla olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye uymaktadır. Şekil incelendiği zaman adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi farklı yollar izlemesine adsorpsiyon histerizisi denir. Bu durum dar ağızlardan dolan gözeneklerin geniş ağızlardan boşalması için açıklanır. Genelde mikro ve mezogözenekler için katılar adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır.

E) Tip V. Birinci tabaka adsorpsiyon ısısının yoğunlaşma ısısından küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın fazla olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Adsorpsiyonun kuvveti düşük olan mikro gözenekli katıların adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir.

F) Tip VI. Basamaklı olan bu izoterm tipine fazla rastlanılmamaktadır. Mikrogözeneklerin yanısıra değişik boyutlardaki mezogözenek gruplarını barındıran katılarda adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır.

2.4.4. Adsorpsiyon izoterm denklemleri

Katı yüzeydeki fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun incelenmesi için pekçok denklem geliştirilmiştir. Mevcut denklemlerle, katının yüzey alanı ve gözenek hacminin hesaplanabilmesi mümkün hale gelmiştir. Bu denklemlerden bazıları [9];

- a) Langmuir denklemi,
- b) Branuer-Emmett-Teller (B.E.T.) denklemi,
- c) Freundlich denklemi,
- e) Debinin-Radushkevich (D-R.) denklemi,
- f) Do Boer – Lippens (D.L.) denklemi,
- g) Ksilev denklemidir.

2.4.4.1. Langmuir izotermi

Amerikalı bilim adamı Langmuir tarafından ortaya atılmıştır. Langmuir’a göre adsorban üst tabakasındaki atomlar adsorpsiyonu etkiler böylelikle boş yüzeye çarpan taneciklerin yansıtılmayıp belli bir süre yüzeyde tutunurlar [9]. Daha önce örtülmüş olan yüzeye çarpan moleküller yansıtılırlar. Yani adsorpsiyon sonucu

oluşan tek tabakalı adsorban yüzeyinde ikinci bir adsorpsiyon mümkün değildir. Langmuir izoterminde adsorban yüzeyindeki alıcı noktalar olduğu kabul edilir. Burada her alıcı nokta yalnız bir molekül adsorplayacağı kabul edilmiştir. Bu şekilde oluşan tabaka bir molekül kalınlığında gerçekleşir. Bununla birlikte, tüm adsorpsiyon bölgeleri adsorplanan moleküllere karşı eşit ölçüde çekim uygular ve adsorplanan molekül yanındaki alandan farklı molekül ile hiçbir etkileşimde bulunmaz.

Langmuir izotermi, katı yüzeylerin üzerindeki aktif adsorpsiyon bölgelerinde meydana gelen bağlanmanın fiziksel veya kimyasal adsorpsiyon olup olmadığını diğer izotermine nazaran çok iyi açıklamaktadır. Langmuir, yukarıda verilen ve Langmuir İzotermi olarak bilinen izotermi önerirken aşağıda verilen kabulleri yapmıştır [1].

- ✓ Adsorplayan malzemenin bütün yüzey alanı adsorpsiyon aktivitesine sahip olmakla beraber enerji açısından üniformdur.
- ✓ Adsorplanan moleküller arasında herhangi bir etkileşim bulunmamaktadır.
- ✓ Adsorpsiyon tek tabaka da gerçekleşir.
- ✓ Bütün adsorpsiyon olayı aynı mekanizmayla gerçekleşir ve her adsorplanan kompleksin aynı yapıya sahip olduğu kabul edilir.
- ✓ Adsorpsiyonun derecesi, yüzey üzerindeki tek moleküler tabakadan fazla olamaz.

Langmuir adsorpsiyon izotermi aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir [11];

$$q_e = \frac{Q_0 b C_e}{1 + b C_e} \quad (2.1)$$

Burada;

q_e : Dengede adsorplanan madde miktarı (mg/g)

Q_0 : Yüzeyin tek tabaka olarak kaplanabilmesi için gerekli miktar (mg/g)

b : Langmuir sabiti (L/mg)

C_e : Adsorban denge konsantrasyonu (mg/L)

$$q_e + bq_e C_e = Q_0 b C_e \quad \text{denklem doğrusallaştırılırsa;} \quad (2.2)$$

$$1 + b C_e = Q_0 b C_e / q_e \quad (2.3)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 b} + \frac{C_e}{Q_0} \quad \text{Langmuir genel denklemi elde edilir.} \quad (2.4)$$

Denklem 2.4’de görüldüğü gibi $C_e/q_e - C_e$ karşı grafiğe geçirildiğinde; Eğim= $(1/Q_0)$, Kayma = $(1/bQ_0)$ olan bir doğru elde edilir.

Langmuir tipi adsorpsiyon prosesleri aşağıda denklemi verilen R_L boyutsuz ayırma faktörüne göre sınıflandırılabilir [2].

$$R_L = \frac{1}{1+bC_0} \quad (2.5)$$

Burada;

C_0 : Başlangıç konsantrasyonu (mg.L^{-1})

Özellikle tek tabaka adsorpsiyonun gerçekleştiği heterojen adsorpsiyon prosesinde izoterm, denge durumunu tam olarak ifade edememektedir. Adsorpsiyon olayının elverişliliğini belirlemek için Webber ve Chakravorti tarafından tanımlanan boyutsuz ayırma R_L sabitinin hesaplanması gerekmektedir. Burada, R_L boyutsuz ayırma faktörü sabitini, b adsorpsiyon enerjisini gösteren Langmuir sabitini (L/mg), C_0 ise başlangıç konsantrasyonu (mg/L) tanımlamaktadır. R_L sabiti, 0 ile 1 arasında değerler alması elverişlilik durumunun sağlandığını göstermektedir. Çizelge 2.3’de R_L değerleri için izoterm tipleri verilmiştir.

Çizelge 2.3 R_L Sabiti değerleri ve izoterm tipleri

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

2.4.4.2. Freundlich izotermi

Freundlich tarafından 1926 senesinde geliştirilen adsorpsiyon prosesini açıklayan bir denklem ortaya atılmıştır. Freundlich izotermi, temel çıkış noktası Langmuir izotermi olmuş ve bazı varsayımlarını matematiksel olarak göstermiştir. Freundlich eşitliği adsorban yüzeyindeki adsorplanmış adsorban miktarının üstel bir fonksiyon olarak ifade eder.

Freundlich'e göre bir adsorbanın yüzeyi üzerindeki adsorpsiyon bölgeleri heterojendir. Freundlich çözelti fazından farklı adsorbat moleküllerinin adsorpsiyonunu aşağıdaki matematiksel eşitlik ifade etmektedir [12]:

Freundlich eşitliği;

$$q_e = k_f \times C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2.6)$$

Burada k_f ve n değerleri her sıcaklık için bir sabittir. Denklemin logaritmik ifadesi yazılacak olursa eşitlik[9];

$$\ln q_e = \ln k_f + \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_e \quad (2.7)$$

$\ln q_e - \ln C_e$ grafiğe geçirildiğinde grafiğin eğimden n ve kesim noktasından k_f değerleri bulunabilir

Bir adsorpsiyon prosesinde hangi izoterme uygunluğunun açıklanabilmesi için deneysel verilerin tüm izoterm denklemlerine göre analiz edilmesi gerekmektedir. Deneysel verilerin lineer olduğu izoterm türünün adsorpsiyon prosesine uygunluğu ifade edilir. Fakat bazı hallerde bir veya daha fazla izoterm denkleminin deneysel verilere uygunluk görülebilmektedir [8].

2.4.4.3. D-R izotermi:

Dubinin ve Radushkevich (1947) D-R izotermi adı verilen bir adsorpsiyon izotermi geliştirmişlerdir. Bu izoterm Langmuir ve Freundlich eşitliklerine göre daha genel bir eşitliktir. Çünkü bu izoterm; sabit bağlanabilme potansiyelinin veya enerjinin homojen dağılımını temel almaz. Bu izotermde tutulma bölgelerinin enerjileri Gauss dağılımı gibi olduğu kabul edilir. İyonik türler ilk önce enerji olarak en uygun bölgelere bağlanmaktadır. Çok tabakalı adsorpsiyon da bu bağlanan iyonlar üzerinde gerçekleşir [1]. Dubinin-Raduskevich eşitliği aşağıdaki gibidir [13];

$$q_e = (q_s) \exp(-k_{ad} \varepsilon^2) \quad (2.8)$$

Burada, q_s (mg/g) ve k_{ad} (mol^2/kJ^2) Dubinin-Raduskevich sabitleridir.

ε : Polany sabiti

Denklem lineerleştirilirse;

$$\ln q_e = \ln q_s - k_{ad} \varepsilon^2 \quad (2.9)$$

Dubinin-Radushkevich eşitliği sıvı fazdan adsorpsiyon için ε Polany sabiti;

$$\varepsilon = [RT \left(\ln \frac{1}{C_e} + 1 \right)] \quad (2.10)$$

Adsorpsiyonda enerji ifadesi ;

$$E_0 = \frac{1}{\sqrt{2k_{ad}}} \quad \text{ile hesaplanmaktadır.} \quad (2.11)$$

Bu eşitliklerde;

C_e : dengedeki çözelti konsantrasyonu (mmol/L)

T: mutlak sıcaklığı (K)

R: ideal gaz sabiti (8.314 J/mol.K)

β : adsorplanan maddeye bağlı bir sabit (mol^2/J^2)

E_o : serbest enerji (J/mol)

2.4.5. Adsorpsiyon kinetiği ve denklemleri

Adsorpsiyon hızının, gözeneklilik, spesifik yüzey alanı, parçacık boyutu, vb. yapısal özellikleri gibi çeşitli parametrelerle değiştirilmesi bilinen bir gerçektir. Adsorban, metalik iyonların özellikleri (iyonik yarıçap, koordinasyon sayısı, ve türleşme), metalik iyon konsantrasyonu, şelatlar metalik iyonlar ve adsorban arasındaki oluşum vs. önemlidir. Bunun yanı sıra adsorpsiyon olayı ve gerçekleşme süresi adsorbanın fiziksel ve kimyasal özelliklerine, sıcaklık, pH, karıştırma hızı gibi parametrelere karşı duyarsızdır. Bununla birlikte adsorpsiyon olayının işleyişi açısından genelde adsorban yüzeyinde bulunan fonksiyonel gruplarla metal iyonlar arasındaki kimyasal etkileşimden ciddi olarak etkilenmektedir. Bu etki özellikle metal organik komplekslerinin oluşumu sırasında meydana çıkar. Kütle transferi ile ilgili olarak sıvı filmde difüzyon, mikro ve makro gözenekler içine difüzyon gibi taşınım olayları da adsorpsiyon mekanizmasını ve kinetiğini belirleyen faktörlerdir [9]. Bu nedenle adsorpsiyon mekanizması ile kinetiği çeşitli araştırmacılar tarafından geliştirilen kinetik modeller; kimyasal etkileşimleri esas alan kinetik modeller ve kütle transferini esas alan kinetik modelleri iki grup altında incelenmiştir [14].

2.4.5.1.1. Yalancı birinci mertebe kinetik denklem

1898’de Lagargren tarafından ortaya konulan, bu adsorpsiyon hız eşitliği [15,16];

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) \quad (2.12)$$

denklemin şeklidir.

Eşitlik $t=0$ da $q=0$ ve $t=t$ de $q=q_t$ sınır şartlarına göre integre edilirse;

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (2.13)$$

Bu arada;

q_t : t zamanında birim adsorbanda adsorbe edilen adsorbat miktarı (mg/g)

q_e : Dengede adsorbe edilen adsorbat miktarı (mg/g)

k_1 : Yalancı birinci mertebe hız sabiti (dk^{-1})

t'ye karşılık $\log(q_e - q_t)$ grafiğe geçirildiğinde eğimi $k_1/2,303$ kayması $\log q_e$ olan bir doğru elde edilmektedir.

2.4.5.1.2. Yalancı ikinci mertebe kinetik denklem

Yalancı ikinci dereceden hız denklemi H_o ve Mckay tarafından [15,16];

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_e - q)^2 \quad (2.14)$$

şeklinde verilmektedir.

Eşitlik t=0 da q=0 ve t=t de q=q_t şartlarında integre edilirse;

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (2.15)$$

halini alır. Eşitlik doğrusal forma getirildiğinde;

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2.16)$$

şeklini alır.

Burada;

k_2 : Yalancı ikinci derecede hız sabiti (g/mg·dk)

t değerine karşılık t/q_t değeri grafiğe geçirildiğinde doğrunun eğiminden q_e değeri, kaymadan hız sabiti (k_2) bulunmaktadır [14].

Bu değerler kullanılarak;

$h = k_2 q_e^2$ bulunur Burada;

h: Başlangıç adsorpsiyon hızı (mg/g·dk)'dır.

Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde başlangıç metal konsantrasyonunun artmasıyla k_2 hız sabiti değerinin azaldığı görülmektedir. Başlangıç metal konsantrasyonunun artması katı ve sıvı fazlar arasındaki metal iyonları konsantrasyon gradiyentinde artışa neden olmaktadır ve bu adsorbatın adsorban içine kütle transferinde artış meydana getirmektedir [17]. Dolayısıyla bu durum yalancı ikinci derece kinetik modelin kabul ettiği kimyasal etkileşimi desteklemiş olmaktadır. Böylelikle adsorpsiyon, adsorban yüzeyindeki polar fonksiyonel gruplar ile metaller arasında gerçekleşmiş olmaktadır [18].

2.4.6. Adsorpsiyon termodinamiği

Adsorpsiyonun aktivasyon enerjisinin hesaplanması için, adsorpsiyonun uyumlu olduğu kinetik modelden hesaplanan farklı sıcaklıklardaki k hız sabitleri kullanılır. Bunun için aşağıda belirtilen Arrhenius eşitliğinden faydalanılır [5].

$$\ln k = \ln A_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (2.18)$$

Burada;

k: Adsorpsiyon uyumlu olduğu kinetik modelden hesaplanan hız sabiti

A₀: Arrhenius sabiti

E_a: Biyosorpsiyon aktivasyon enerjisi (J/mol)

R: İdeal gaz sabiti (8,314 J/mol K)

T: Sıcaklık (K)

$\frac{1}{T}$ ' ye karşı $\ln k$ grafiği çizilirse eğimden aktivasyon enerjisi hesaplanabilir.

$$K_c = \frac{C_A}{C_S} \quad (2.19)$$

$$\ln K_c = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (2.20)$$

$\frac{1}{T}$ 'ye karşı $\ln K_c$ grafiğe aktarılırsa eğim ve kaymadan ΔH ve ΔS bulunur.

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

Burada; K_c ; denge sabiti

C_A : dengede biyosorbe edilen metal iyonu miktarı (g/gkatı)

C_S : dengede çözeltide kalan (biyosorbe edilmeyen) miktar (g/L çözelti).

(C_A ve C_S , q_e (deneysel ve hesaplanan, (mg/g) değerleri kullanılarak bulunur.

Hesaplanan q_e biyosorpsiyonun uyumlu olduğu kinetik model tarafından bulunan değerdir).

2.4.7. Adsorpsiyonda kütle transferi

Adsorpsiyon kütle transferi, sınır tabaka boyunca dış difüzyon, gözenekli partikülde iç difüzyon kütle transferi yardımıyla gerçekleşmektedir. Dış difüzyon kütle transferi [20];

$$N_t = k_L A (C_t - C_e) \quad (2.22)$$

şeklinde ifade edilmektedir.

N_t : Film tabaka boyunca difüzyon hızı (mg/s)

k_L : Kütle transfer katsayısı (cm/s)

A: Adsorbatın dış yüzey alanı (cm²/g)

C_t: Herhangi bir denge anındaki adsorbat konsantrasyonu (mg/L)

C_e: Denge de adsorbat konsantrasyonu (mg/L)'dur

$$k_L = \frac{mk_2q_e^2}{C_0A} \quad (2.23)$$

m: Adsorban kütlesi (g)

k₂: İkinci derece hız sabiti (g/mg·dk)

q_e: Adsorbe edilen maddenin dengede adsorplanan miktarı (mg/g)

C₀: Başlangıç konsantrasyonu (mg/m³)'dur.

2.4.8. Sabit yataklı kolonda adsorpsiyon

Adsorpsiyon prosesi uygulama şekline göre kesikli ve sürekli sistem olarak iki şekilde incelenir. Kesikli reaktörlerin laboratuvar çalışmalarında kullanımı daha basittir, fakat endüstriyel uygulamalar için pek kullanışlı değildir. Sabit yataklı kolonlar basit kullanımı nedeniyle birçok kimyasal endüstrilerde yaygın olarak tercih edilir [21]. Sürekli sistem sabit yataklı kolonlar, periyodik olarak işletilen fabrikalarda adsorpsiyon ya da desorpsiyon uygulamalarında etkili bir yöntemdir. Bununla birlikte sürekli sistemde adsorban kapasitesinin kullanımı daha verimli olur ve atık adsorban kesikli sisteme göre daha iyidir [22].

Kolon çalışmasında esas olan; önceden belirlenen metal sulu çözeltisinin konsantrasyonuna ulaşmaya kadar, büyük adsorpsiyon kolonlarında verilen kolon yüksekliğinde adsorpsiyon yatağının kapasitesini tahmin edebilmektedir [23,24]. Sabit kolon çalışmaları, adsorpsiyon proseslerinin giriş akış hızı, besleme çözeltisi konsantrasyonu, yatak yüksekliği gibi deneysel değişkenlerinin nasıl etkilediği incelenmektedir [26].

Sabit yataklı kolonların performansı kırılma eğrisi (breakthrough curve) kavramıyla açıklanır. Şekil 2.3'de kırılma eğrisi ile kolon kapasitesinin hesaplanmasını sağlayan grafikte ifade edilir.

Kırılmanın görünümü için geçen süre ve kırılma eğrisinin şekli adsorpsiyon kolonunun dinamik davranışını ve işleyişini belirlemek için önemli bir parametredir.

Hacim eksenini boyunca kırılma eğrisinin genel şekli, akış hızı ve besleme konsantrasyonuna göre yani kolon kapasitesine bağlılık gösterir [25].

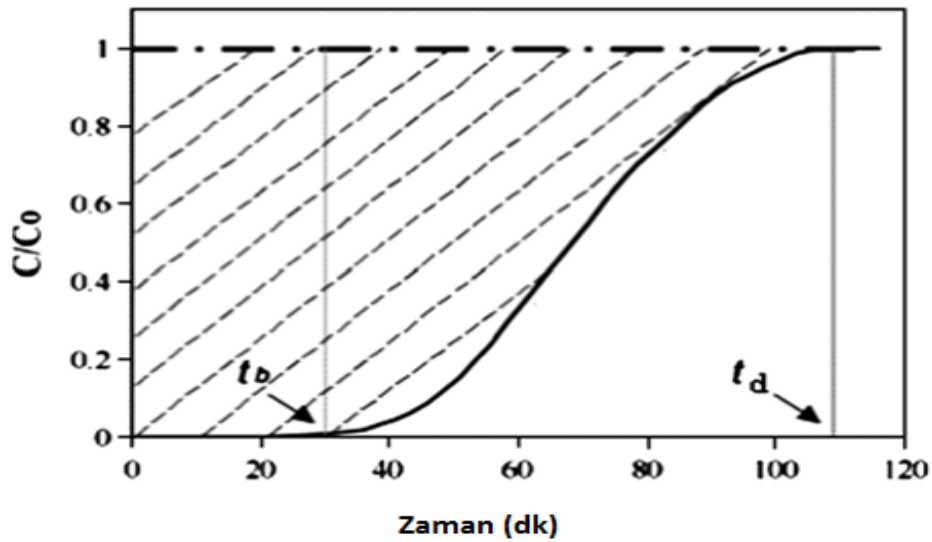
Burada toplam gölgeli alan şu şekilde bulunur [27];

$$t_t = \int_0^{\infty} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \quad (2.24)$$

Burada t_t (s) toplam kapasiteye eşdeğer zamanı gösterir, C_0 ve C (mg L^{-1}) sırasıyla giriş ve çıkış akımındaki adsorbat konsantrasyonudur. Yatağın kırılma noktası süresine kadar kullanılabilir yatak kapasitesi, t_b çizgili alan;

$$t_u = \int_0^{t_b} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \quad (2.25)$$

Burada t_u kullanılabilir kapasiteye eşdeğer zamandır. t_u değeri genellikle t_b değerine çok yakındır.



Şekil 2.3 Kırılma eğrisi ile kolon kapasitesinin belirlenmesi [26]

Toplam yatak uzunluğu H_T (cm) kullanılarak, kırılma noktasına kadar kullanılan yatak uzunluğu H_B (cm) şöyle bulunabilir;

$$H_B = \frac{t_u}{t_t} H_T \quad (2.26)$$

Kullanılmayan yatak uzunluğu H_{UNB} , toplam yatak uzunluğunun kullanılmayan kısmıdır [26];

$$H_{UNB} = \left(1 - \frac{t_u}{t_t}\right) H_T \quad (2.27)$$

Kırılma eğrisi, verilen yatak yüksekliği için, çıkış hacmi veya zamanın fonksiyonu olarak C (çıkış konsantrasyonu)/ C_o (giriş konsantrasyonu) değişimidir. Çıkış hacmi (V_{eff}) şu şekilde hesaplanır;

$$V_{eff} = Q t_{toplamlam} \quad (2.28)$$

Q ve $t_{toplamlam}$ sırasıyla, hacimsel akış hızı ($ml\ dk^{-1}$) ve toplam akış süresidir (Kolon tam tükeninceye kadar geçen zaman (dk)). Kırılma eğrisinin altındaki alan toplam adsorbe edilen adsorban miktarını yani maksimum kolon kapasitesini bulmak içindir. Belirli bir akış hızı ve besleme konsantrasyonu için toplam adsorplanan madde miktarı ($q_{toplamlam}$; mg) aşağıdaki şekilde hesaplanır;

$$q_{toplamlam} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=t_{toplamlam}} C_{ad} dt \quad (2.29)$$

$$q_{toplamlam} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=t_{toplamlam}} (C_o - C) dt \quad (2.30)$$

Kolona gönderilen toplam adsorbat miktarı ($m_{toplamlam}$) şu şekilde hesaplanır;

$$m_{toplamlam} = \frac{C_o Q t_{toplamlam}}{1000} \quad (2.31)$$

Akış hacmine göre sulu çözeltinin toplam giderim yüzdesi (kolon performansı), toplam adsorplanan adsorbat miktarı (q_{toplam}) ile kolona gönderilen toplam adsorbat miktarının (m_{toplam}) oranlanması ile hesaplanabilir;

$$Toplam\ adsorpsiyon\ \% = \frac{q_{toplam}}{m_{toplam}} \times 100 \quad (2.32)$$

Adsorpsiyon denge çalışmaları, sistem koşullarında bir birim kirletici kütlesini gidermek için gerekli miktarı ya da adsorbanın kapasitesi açıklar. Kesikli sistemlerdeki adsorpsiyon verilerinden elde edilen adsorpsiyon izotermi kolon dengesini temsil edemediğinden, kolon deneylerinden elde edilen deney verileri izoterm modellerine uymak için kullanılmalıdır [22].

Dengede kolondan uzaklaştırılan madde miktarı (q_{eq}) (veya kolonun maksimum kapasitesi), toplam akış süresi sonunda gram adsorban başına (X) toplam adsorplanan adsorbat miktarı (q_{toplam}) oranı ile hesaplanır.

$$q_{eq} = \frac{q_{toplam}}{X} \quad (2.33)$$

Kolonda dengedeki adsorbe olmayan adsorbat konsantrasyonu (C_{eq}) (mg/L) aşağıdaki şekilde bulunabilir;

$$C_{eq} = \frac{m_{toplam} - q_{toplam}}{V_{eff}} \times 1000 \quad (2.34)$$

Kırılma noktası ve yatak hacminin sayısı (BV), bir sabit yataklı kolonun performansının değerlendirilmesinde etkindir. Kırılma noktası, genellikle kolonun çıkış konsantrasyonunun, giriş konsantrasyonun yaklaşık % 3-5'ine ulaştığı nokta olarak değerlendirilir [26,27].

Yatak hacmi sayısı (BV) şu şekilde tanımlanır;

$$BV = \frac{\text{Adsorbe Edilen Çözelti Hacmi}}{\text{Adsorban Yatağının Hacmi}} \quad (2.35)$$

yada

$$BV = \frac{\text{İşlem Süresi}}{EBRT}$$

EBRT, boş yatak kalma (temas) süresi olup ve sıvının boş kolonu doldurması için geçen süre olarak tanımlanır. Adsorpsiyon mekanizmasının modellenmesi için kullanılan boş yatak kalma süresi (EBRT) ve adsorbanın kullanım hızı iki ana model parametresidir. Bu iki parametre endüstride adsorpsiyon sisteminin yatırım ve işletme maliyetlerini belirleyici olur [28,29].

Adsorbanın kullanım hızı (AKH) (exhaustion rate), kırılma noktasında adsorbe edilen sıvının birim hacmi başına kullanılan adsorban kütlesi olarak tanımlanır;

$$AKH (g/L) = \frac{\text{Kolondaki Adsorbentin Kütlesi}}{\text{Kırılma Noktasında Adsorplanan Hacim}} \quad (2.36)$$

2.4.8. Sabit yataklı kolonda modelleme çalışmaları

Bir kolon adsorpsiyon prosesinin bir sabit yataklı kolonda başarıyla tasarlanması için konsantrasyon-zaman profilini veya kırılma eğrisini tahmin etmek gerekmektedir. Sabit bir yataklı sistemde adsorpsiyonun dinamik davranışını doğru bir şekilde tanımlamak için modeller geliştirilmiştir. Fakat model geliştirmek zordur. Çünkü adsorbat molekülleri farklı konsantrasyonlarda yatağın içine beslendiği için proses kararlı durumda olmaz. Bu modellerden bazıları; Adams–Bohart modeli, Thomas modeli, Yoon ve Nelson modelidir [30,31].

2.4.8.1. Adams–Bohart modeli

Akışkan bir sistemde C/C_0 ve t arasındaki ilişkiyi tanımlayan temel denklemler, Adams ve Bohart (1920) tarafından mangal kömürü üzerine klorun adsorpsiyonu için geliştirilen bir modeldir. Bununla birlikte Adams-Bohart bu çalışmayı gaz-kömür adsorpsiyon sistemi için yapmış olsa da, genel olarak diğer sistemlere de başarıyla uygulanabilmektedir. Temel olarak bu model adsorpsiyon

hızı, hem adsorbanın atık kapasitesi hem de adsorbat konsantrasyonu ile orantılı olduğunu varsaymaktadır ve Bu kırılma eğrisinin başlangıç kısmını tanımlamak için kullanılır [32].

$$\frac{\partial q}{\partial t} = -k_{AB} q C_a \quad (2.37)$$

$$\frac{\partial C_a}{\partial Z} = -\frac{k_{AB}}{U_o} q C_a \quad (2.38)$$

Bu diferansiyel denklemlerin çözümü için bazı varsayımlar yapılmış bu doğrultuda konsantrasyon düşük kabul edilmiştir. Çıkış konsantrasyonu $C < 0.15C_o$ şeklinde kabul edilmiştir. Ve $t \rightarrow \infty$ için $q \rightarrow N_o$ kabulü yapılmıştır. N_o ; doygunluk konsantrasyonudur (mg L^{-1}) ve k_{AB} ; hız sabitidir ($\text{L mg}^{-1}\text{dak}^{-1}$). İki diferansiyel eşitlik sistemi çözüldüğünde aşağıdaki denklem elde edilir;

$$\ln \frac{C}{C_o} = k_{AB} C_o t - k_{AB} N_o \frac{Z}{U_o} \quad (2.39)$$

Belirli bir yatak yüksekliğinde ve akış hızında t ye karşı $\ln C/C_o$ grafiğinden kolonun karakteristik parametreleri belirlenebilir [33].

2.4.8.2. Thomas modeli

Adsorpsiyon prosesinin sabit yataklı bir kolonda başarıyla tasarlanması için konsantrasyon-zaman profilini veya kırılma eğrisini tahmin etmek gerekmektedir. Ayrıca adsorbanın adsorpsiyon kapasitesinin de tasarım için bilinmeside şarttır. Thomas modeli bu amaç için kullanılır ve genel eşitlik aşağıda verilmektedir.

$$\frac{C}{C_o} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k_{Th}}{Q}(q_o X - C_o V_{eff})\right)} \quad (2.40)$$

Eşitlikteki k_{Th} ; Thomas hız sabitidir ($\text{ml dak}^{-1} \text{mg}^{-1}$), q_o ; Çözünen maddenin maksimum katı-faz konsantrasyonudur (mg g^{-1}). Bu denklem lineerleştirilirse;

$$\ln \left(\frac{C_o}{C} - 1 \right) = \frac{k_{Th} q_o X}{Q} - \frac{k_{Th} C_o}{Q} V_{eff} \quad (2.41)$$

Kinetik katsayısı k_{Th} ve yatağın adsorpsiyon kapasitesi q_o , belirli bir akış hızında t 'ye karşı $\ln [(C_o / C) - 1]$ 'nin grafiğinden belirlenmektedir.

Thomas modeli, Langmuir adsorpsiyon-desorpsiyon kinetiği ve eksenel dağılmanın olmadığı ikinci mertebe tersinir tepkime reaksiyon kinetiğine uyduğu kabul edilir. Thomas modeli, sabit bir ayırma faktörünün olduğunu varsaymaktadır. Genellikle adsorpsiyon kimyasal reaksiyon kinetiği ile sınırlandırılmaz, fakat çoğu defa fazlar arası kütle transferi ile kontrol edilir [34].

2.4.8.3. Yoon ve Nelson modeli

Yoon ve Nelson (1984) aktif kömür üzerinde çalışarak nispeten daha basit bir model ortaya koymuşlardır. Model, her bir adsorbat molekülünde adsorpsiyon süreci boyunca azalan hızın, adsorbandaki adsorbat adsorpsiyonu olasılığı ve adsorban üzerindeki adsorbat atılım olasılığı ile orantılı olduğu varsayımı üzerine kurulmuştur [35].

Tek bileşenli bir sisteme ilişkin Yoon ve Nelson denklemi;

$$\ln \frac{C}{C_o - C} = k_{YN} t - \tau k_{YN} \quad (2.42)$$

Eşitlikteki k_{YN} ; hız sabitidir (dak^{-1}), τ ; % 50 adsorbat atılımı için gereken süredir (dk), t ; adsorbatın kolondan kırılma zamanıdır (dak).

Tek bileşenli sistemlerde, teorik kırılma eğrisinin hesaplanması için adsorbatın τ ve k_{YN} parametrelerinin belirlenmesi şarttır. Bu değerler mevcut deney verilerinden hesaplanmaktadır. Bu eşitlikte t 'ye karşı $\ln C/(C_o - C)$ grafiğe geçirilerek k_{YN} ve τ değerleri hesaplanmaktadır. Eğer bu model deneysel verilerle uyuşuyorsa, τk_{YN} 'nin kesim noktası ve k_{YN} 'nin eğimi düz bir çizgiyle grafikte ifade edilir [36].

2.5. Biyosorpsiyon

Biyosorpsiyon, bakteri, yengeç kabukları, fungus ve alg gibi biyomateriyaller kullanılarak metal içeren düşük konsantrasyon ve yüksek hacimli atık suların iyileştirilmesi için kullanılan uygun maliyetli biyoteknolojik bir yöntemdir. Bir başka ifadeyle biyolojik materyallerin sulu çözeltilerdeki atık maddelerin hücre yüzeyinde veya içinde akümüle edilmesine biyosorpsiyon denir. Biyoadsorban yüzeyinde tutulacak çözünmüş maddelerin biyokütle etrafını saran çözücü sıvı film içerisinden geçmelidir. Ağır metallerin biyosorpsiyonu (biyolojik adsorpsiyonu) genelde adsorpsiyon, iyon değiştirme, kompleksiyon ve mikro çökeltme olaylarına dayanmakta olup hızlı ve tersinir bir olaydır.

Biyosorpsiyonun gerçekleşebilmesi için bazı optimal koşulları aranmaktadır. Metal iyon türü, biyokütle türü ve miktarı, konsantrasyon, sıcaklık, çözelti pH'sı gibi fiziko kimyasal faktörleri biyosorpsiyonu etkiler [6]. Biyosorpsiyon endüstriyel atık su arıtma teknolojileri, özellikle düşük içerikte ağır metal iyonlarına sahip olan atık sular için mevcut geleneksel bir alternatiftir. Biyosorbanlar sınırsız sayıdadır, elde edilmesi çok kolay ve ekonomiktir. Kullanılan biyoküteller tekrar yenilenebilmektedir. Proses sonunda kalan atıklar zararsızdır. Biyosorpsiyon sonunda arta kalan biyosorbanlar çevreye zararlı olmayacak şekilde kolayca yok edilmektedir. Biyosorpsiyon yöntemi ekonomik oluşu ve ağır metal içeriği çok seyreltik olan sulardan bile verimli metal giderebilme kapasitesinden dolayı avantajlı bir prosestir [5].

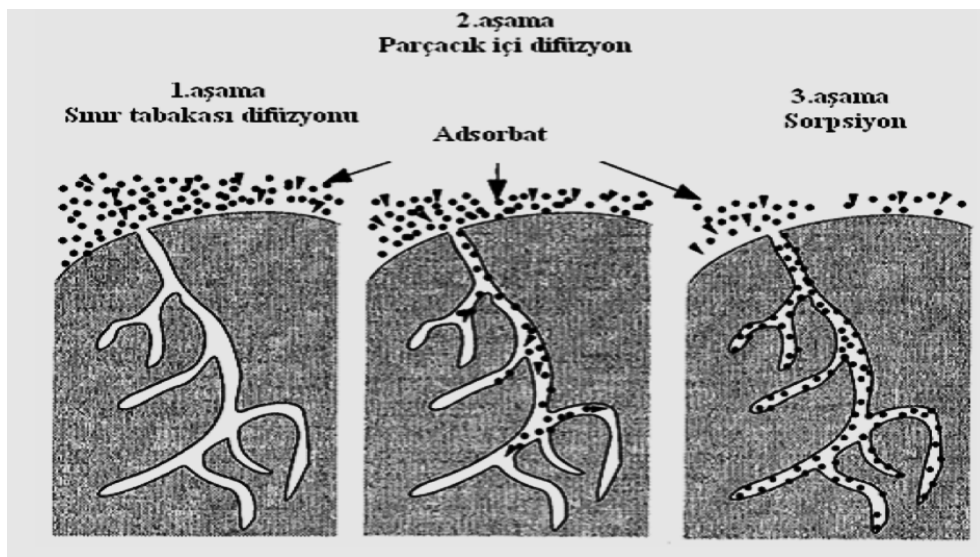
2.5.2. Biyosorpsiyon mekanizmaları

Bazı tipteki mikrobiyal kütle, fiziksel veya kimyasal metotlar ile metabolik olarak aktif olmayan hale getirilse, hatta hayatsal faaliyetleri durdurulsa bile ağır metalleri pasif olarak bağlamaktadır. Aktif olmayan veya ölü mikroorganizmalar kolay depolanır ve ağır metallerin toksik etkisinden etkilenmezler. Bu mikrobiyal kütle patojenik türleri ihtiva etse bile, hayatsal faaliyetleri durdurulduğu için sağlığa olabilecek olumsuz etkileri ortadan kaldırılmış olur. Ölü veya aktif olmayan biyolojik kütlelerin kullanıldığı biyosorpsiyon prosesleri kolayca yenilenebilmektedir. Ve bazı durumlarda yüksek tutma kapasitesine sahip olurlar. Tüm bu avantajlarından dolayı, ölü veya aktif olmayan hale getirilmiş biyolojik kütle ağır metalleri

çözeltilerden uzaklaştırmak, geri kazanmak ve konsantre hale getirmek için yüksek kapasiteli biyosorban olarak değerlendirilirler [1]. Bir çözeltide bulunan adsorbatın adsorban tarafından adsorplanması dört basamakla yürür.

- a) Film difüzyonu: Adsorplanması amaçlanan çözünmüş moleküller adsorban maddenin partiküllerinin içine girerek yüzey filmi oluşturmaktadır.
- b) Gözenek difüzyonu: Adsorban gözeneklerinden, adsorpsiyon merkezine çözünmüş moleküllerin göçünü içerir.
- c) Karbon yüzeylerine çözünmüş moleküllerin adsorban yüzeyine yapışması: Çözünmüş molekül, adsorban gözenek yüzeyine bağlandığında tutunması gerçekleşir.

Eğer adsorbanın bulunduğu faz hareketsiz ise, birinci basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamaktır. Bu sebeple eğer akışkan hareket ettirilirse, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artacaktır. Son basamak ölçülemeyecek kadar hızlı olduğundan ve ilk basamak da iyi bir karıştırma olduğu düşünülerek adsorpsiyon hızına etki yapmayacakları için 2. ve 3. basamak hız belirleyici olmaktadır. Sınır tabakası difüzyonu adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında, parçacık içi difüzyon ise adsorpsiyon işleminin geri kalan daha uzun bir süresinde meydana geldiği için, adsorpsiyon hızını tam olarak etkileyen basamağın parçacık içi difüzyon olduğu bilinmektedir [25].



Şekil 2.4 Adsorpsiyon mekanizması [9]

2.5.3. Biyosorpsiyonu etkileyen faktörler

Biyosorpsiyon sürecinin gerçekleşebilmesi için bazı optimal koşulların oluşması sağlanmalıdır. Ağır metal gideriminde biyosorpsiyon kinetiğine etki eden birçok faktör mevcuttur. Biyosorpsiyon prosesi biyokütleyle bağlanan metal iyonu miktarının yalnız biyokütle türüne değil, metal iyonu türüne ek olarak konsantrasyon, sıcaklık, biyokütle miktarı ve çözelti pH'sı gibi fizikokimyasal faktörlere de bağlı olduğu saptanmıştır [6].

2.5.3.1. Karıştırma hızı

Ağır metal biyosorpsiyonuna etki eden faktörlerden birisi, yöntemin gerçekleştiği ortamdaki karıştırma hızıdır. Sistemin karıştırma hızına bağlı olarak ya film difüzyonu ya da por difüzyonu ile biyosorpsiyon hızı kontrol edilmektedir. Eğer karıştırma işlemi yapılmazsa tanecik etrafındaki sıvı film kalınlığı fazla olacak ve film difüzyonu, hızı sınırlandıran etmen olmaktadır. Yeterli bir karışım sağlanırsa film difüzyon hızı, hızı sınırlandıran etmen olan por difüzyon noktasına doğru artış saptanmaktadır. Genelde por difüzyonu, yüksek derecede karıştırılan kesikli sistemlerde hızı sınırlandıran bir etmendir.

2.5.3.2. pH

Ortamin pH'ı birçok nedenden dolayı, biyosorpsiyonu etkileyen önemli bir faktördür. Bununla birlikte organik asitler düşük pH değerlerinde daha fazla adsorbe olurken organik bazlar yüksek pH'da daha iyi adsorplanmaktadır.

2.5.3.3. Sıcaklık

Biyosorpsiyon işleminde sıcaklık çok önemli bir kriter olup, adsorpsiyonun tipini belirlemektedir. Biyosorpsiyon işlemi genelde ekzotermiktir ve azalan sıcaklık ile adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır. Sıcaklığın artması ise adsorbant moleküllerinin adsorban partikülünün gözeneklerine doğru hareketini ve sınır tabakasındaki difüzyon hızının artmasına neden olmaktadır. Aynı zamanda sıcaklık değişimi adsorplanma işleminin denge kapasitesini de değiştirmektedir.

2.5.3.4. Biyokütle miktarı

Biyosorpsiyonu etkileyen önemli faktörlerden biri de biyokütle miktarıdır. Genel bir kural olarak sabit bir başlangıç ağır metal konsantrasyonunda biyosorpsiyon

prosesinin gerçekleştiği ortamda, biyokütle miktarının artması ile biyosorpsiyon verimi artmaktadır. Ağır metal çözeltisinin konsantrasyonu sabit iken çözeltide kalan iyon konsantrasyonunun azalması ve biyokütle miktarının artması ile biyosorpsiyon kapasitesi azalmaktadır [6].

2.5.4. Biyosorpsiyon yönteminin avantajları ve dezavantajları

Biyosorpsiyon prosesi birçok avantajları olmakla birlikte dezavantajlar da söz konusudur. Avantajları sırasıyla aşağıdaki gibi sıralanır;

- l biyokütle genellikle atık ve doğal bir kaynaktan kolay ve ucuz bir şekilde üretilmektedir.
- Biyokütle cansız olduğundan üreme parametreleri söz konusu değildir.
- Ağır metal giderimi çok hızlı ve verimlidir, biyoadsorban materyal genellikle bir iyon değiştirici gibi davranmaktadır.
- Adsorbe edilen metal desorbe edilebilir veya geri kazanılabilir.
- Biyosorpsiyon matematiksel olarak tanımlanabilir [6].

Dezavantajlarıysa aşağıda belirtilmektedir.

- Adsorban yüzeyi çok hızlı bir şekilde metale doygun hale gelmektedir. Yüzeyde metali tutan yerler dolduğunda daha ileri arıtım için metali desorbe etmek şarttır.
- l hücreler, çökmeyi kolaylaştıran metalin değerliğini, biyolojik olarak değiştirme gücü yoktur.
- Adsorpsiyonu pH gibi parametreler etkiler [6].

2.6. Biyoadsorbanlar

Son zamanlarda etkin ve ucuz adsorbon kullanımı için araştırmalar sürmektedir. atık sulardan toksik ağır metallerin giderilmesinde tarımsal atıkların kullanılması var olan geleneksel adsorbanlara, düşük maliyeti ile yeni bir alternatif olmaktadır. Biyosorsiyon yönteminde kullanılan sayısız biyokütle ve çok çeşitli tarımsal atıklar mevcuttur.

2.6.1. Kullanılan biyoadsorbanın özellikleri

İnsanların temel ihtiyaçlarını karşılaması açısından tarım sektörü dünya için stratejik bir önem taşımaktadır. Özellikle Türkiye, yeraltı ve yerüstü kaynakları, iklim ve toprak özellikleri bakımından çok zengindir. Gerek meyve tür ve çeşit sayısı gerekse üretim miktarı bakımından dünyanın en önemli meyve üreticisi ülkelerinden biridir. Bu sebeple ülkemiz tarımsal atık noktasında sıkıntı yaşamamaktadır.

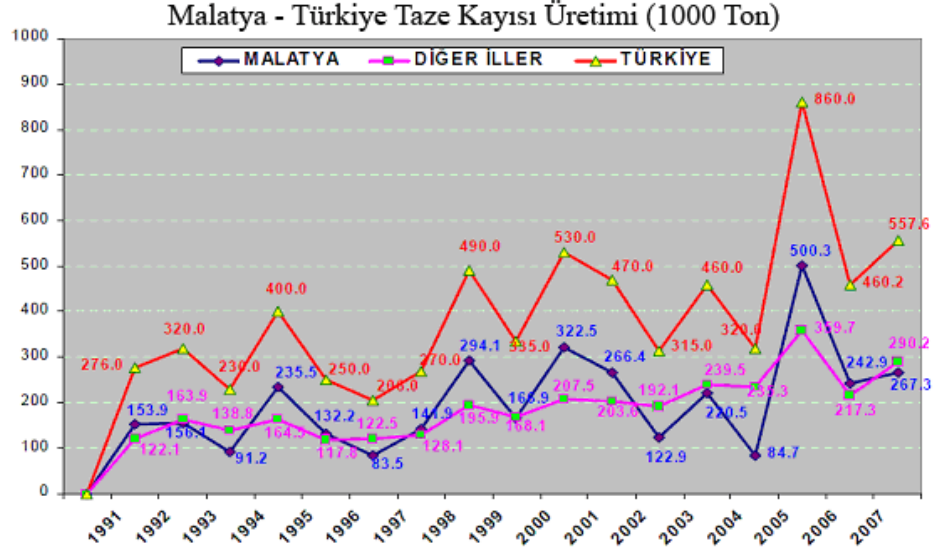
2.6.1.1. Kayısı

Ülkemizde özellikle Anadolu'da yüzyıllardan beri üretilip ticareti yapılan meyvelerden birisi de kayısıdır [37]. Türkiye 500-800 bin ton ile dünya yaş kayısı üretiminde birinci sıradadır [38]. Şekil 2.5'de Malatya kayısı verilmektedir.

Dünya kuru kayısı üretiminde ülkemiz, %60-80'ine ve dünya kuru kayısı ihracatının %80-85'ine sahiptir. 1970'li yıllardan itibaren, kuru kayısı ihracatımız artış göstermekle birlikte son yirmi yılda pazardaki %80-85'lik payını korumuştur. 1977 yılında Türkiye, 5.789 ton olan kuru kayısı ihracatı 2012 yılında 102 bin tona yükselmiştir [37]. Türkiye'nin illeri arasında Malatya'nın taze kayısı üretiminde %60, kuru kayısı üretiminde ise, %90'lık bir payı vardır. Şekil 2.6'da yıl bazlı Türkiye-Malatya kayısı üretiminin karşılaştırılması verilmektedir. Buna ilaveten ülkemizdeki toplam yaklaşık 15 milyon civarındaki ağacın yarısını barındırır. Bu rakamlar dikkate alındığında dünya yaş kayısı üretiminde Malatya'nın tek başına %12, dünya kuru kayısı üretiminde ise yaklaşık %65'lik bir paya sahip olduğu açıktır [40].



Şekil 2.5 Malatya kayısı



Şekil 2.6 Yıl bazlı Türkiye-Malatya kayısı üretiminin karşılaştırılması [40]

Üretilen kayısıların taze (sofralık) ve işlenmiş olarak değerlendirilmektedir. Özellikle tatlı çekirdekler çerez, acı olanlar ise kozmetik ve ilaç sanayinde kullanılmaktadır. Bununla birlikte kayısı çekirdeğinin tohum ve kabuğundan badem yağı, yemeklik yağ, benzaldehit (aroma esansı), furfural, aktif karbon, amigdalin ve hidrosiyanik asit elde edildiği bilinmektedir [38- 41].

Türkiye’de yıllık 3 milyon ton geri kazanılabilir tarımsal atık üretildiği ve bunun yaklaşık %69,4’ünün biyobozunur özellikte olduğu göz önüne alındığında, öncelikle en yüksek katma değere sahip bitkisel atıkların değerlendirilmesi için gerekli girişimlerin hemen başlatılması gerekmektedir. Yapılan araştırma sonuçları, bitkisel atıkların bazen yenilenlerden çok daha fazla değerli olduğunu göstermektedir. Türkiye’nin ortalama kayısı üretimi 450.000 ton, iç çekirdek üretimi tahminen 16.600 tondur [37].

Son yapılan araştırmalar da kayısı çekirdeği kabuklarının biyoadsorban olarak kullanılabilirliği ve biyoyakıt biyogaz üretiminde de oldukça başarılı bir şekilde kullanılabileceği gösterilmiştir [40,42]. Tarımsal atık olan kayısı ağacının gövde ve dalları ile kayısı çekirdeği kabuğu yakacak olarak, yaprakları hayvan yemi olarak kullanılmaktadır.

3. LİTERATÜR ÇALIŞMASI

Laboratuvar ölçeğinde, sulu çözeltilerden ağır metal iyonlarının biyosorpsiyonuyla uzaklaştırılmasının umut verici bir proses olduğu kanıtlanmıştır. Biyosorpsiyon prosesinin, endüstriyel atık su arıtma teknolojileri, özellikle düşük içerikte ağır metal içeren atık sular için mevcut geleneksel bir seçenek olabileceği gösterilmiştir. Ticari adsorbanların yerine geçmesi için bir seçenek olarak görülen biyosorpsiyon prosesi, az verimli ticari adsorbanlara alternatif olabilmesi amacı ile araştırma konusu olmaktadır [43].

Ağır metallerin biyosorpsiyonla gideriminde birçok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalardan bazıları aşağıda belirtilmektedir.

Gorgievski ve ark [43] Cu^{2+} , Zn^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının sentetik çözeltisinin biyosorpsiyonunu için buğday samanı kullanmışlardır. Buğday samanının fiziksel ve kimyasal karakterizasyonunu yapmışlardır. Adsorpsiyon kinetik parametrelerinin yalancı birinci dereceden ve yalancı-ikinci dereceden denklemleri ile tanımlamışlardır. Sonuçları Langmuir adsorpsiyon izotermi ile modellemişlerdir. Buğday samanı, zayıf asitli atıklardan Cu^{2+} , Zn^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının başarılı bir şekilde adsorplandığını göstermişlerdir.

Bulgariu ve ark [44] sulu çözeltideki, Pb (II), Cd (II) ve Co (II) 'nin biyosorpsiyonu için yeşil alg atık biyokütlesini, yağ ekstraksiyonu yapıldıktan sonra deniz yeşil yosunlarını biyosorban olarak kullanmışlardır. Denge biyosorpsiyon verilerine Langmuir ve Freundlich iki izoterm modelini uygulamışlardır. Langmuir modelinin deneysel veriler için en iyi korelasyonunu sağladığını ve yalancı ikinci dereceden kinetik denklemin, ağır metallerin biyosorpsiyon kinetiklerini en iyi tanımlayabileceğini göstermişlerdir.

Coelho ve ark [45] atık sudan Cd(II), Pb(II) ve Cr(II) metal iyonlarının uzaklaştırılmasında biyoadsorban olarak kaju fıstığı kabuğunu kullanmışlardır. Biyoadsorban, kimyasal ve yapısal bileşimini FTIR analizi ile karakterize etmişlerdir. Biyosorpsiyon denge çalışmalarında, Langmuir, Freundlich izotermelerini uygulamışlardır Termodinamik incelemede, işlemin 15 ve 25°C'de Cd(II) için kendiliğinden gerçekleştiğini göstermişlerdir.

Pejic, Vukcevic, ve ark [46] ağır metal iyonlarının (Pb^{2+} , Cd^{2+} ve Zn^{2+}) sulu çözeltiden biyosorpsiyonu için lignoselülozik malzeme (kimyasal olarak modifiye edilmiş kenevir lifleri) kullanmışlardır. Gözenekli lif matrisleri boyunca farklı iyonların taşınması olgusunu açıklayan matematiksel bir model geliştirmek için çalışmışlardır. Elde edilen sonuçlar, biyosorpsiyon işleminin başlangıçta çok hızlı olduğunu ve çoğunlukla iyonların gözenekli lif yapısı boyunca difüzyonuyla belirlendiğini göstermişlerdir. Bununla birlikte, bir süre boyunca, biyosorpsiyon, metal iyonlarının lifler boyunca daha fazla taşınmasına karşı direncin artması nedeniyle yavaşladığını göstermişlerdir.

Farooq, Kozinski ve ark [47] atık suların ağır metal iyonlarının giderilmesinde saman ve kepeğin adsorban olarak kullanımını incelemişlerdir. Yüksek verimlilik, yüksek biyosorpsiyon kapasitesi, maliyet etkinliği ve yenilenebilirliği, bu malzemelerin metalden arındırma ve atıkların iyileştirilmesi için önemli parametreler olduğunu göstermişlerdir. Buğday samanı ve buğday kepeği ile mevcut biyosorpsiyon ve kinetik modellerin yanı sıra, ortamın sıcaklık ve pH'sındaki değişimin metal biyosorpsiyon üzerindeki etkilerini incelemişlerdir.

Ciban ve ark [48] kâğıt üretiminde atık bir ürün olan kraft lignin'in bakır, çinko, kadmiyum ve krom iyonlarını atık sudan uzaklaştırma kabiliyetini araştırmışlardır. Denge parametrelerini belirlemek için çalışmışlardır. Kraft lignin ile $Cu(II)$ adsorpsiyonu üzerindeki etkisinin daha iyi sonuç verdiğini belirlemişlerdir.

Bulut ve ark [49] $Ni(II)$, $Cd(II)$ ve $Pb(II)$ 'nin sulu solüsyonlardan fındık ve badem kabuklarının biyosorpsiyonunu araştırmışlardır. Kabukların yapısal özelliklerini Boehm titrasyonu ile karakterize etmişlerdir. Kabukların denge adsorpsiyon kapasitesini Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi kullanılarak elde etmişlerdir. Termodinamik hesaplamalar sonrasında fındık ve badem kabukları kullanılarak gerçekleştirilen biyosorpsiyonun kendiliğinden olduğunu göstermişlerdir.

Adelfattaha ve ark [50] atık sudan farklı ağır metal iyonları, Pb^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} ve Co^{2+} 'nin giderilmesi için düşük maliyetli bir biyoadsorban olan fıstık kabuğu

tozu (PHP) kullanılmışlardır. PHP kullanarak metal iyonlarının uzaklaştırılması için en uygun koşulları belirlemişlerdir. Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermine uyumunu incelemişlerdir.

Phetphaisit ve ark [51] ağır metallerin sulu çözeltiden uzaklaştırılması için biyoadsorban olarak modifiye edilmiş doğal kauçuk kullanmışlardır. Modifiye edilmiş doğal kauçuğun FT-IR ve NMR spektroskopileri ile karakterize etmişlerdir. Ağır metallerin (Pb^{2+} , Cd^{2+} ve Cu^{2+}) biyosorpsiyonu etkileyen parametreler için zaman, pH, metal iyonlarının konsantrasyonuna, sıcaklık ve miktar etkisi incelemişlerdir. Pb^{2+} ve Cd^{2+} 'nin adsorpsiyon izotermi Freundlich izoterm modeline uyarken, Cu^{2+} Langmuir izotermine uyduğunu göstermişlerdir.

Sousa ve ark [52] bu çalışma sulu atıklardan toksik metal iyonlarının uzaklaştırılması için yeşil hindistancevizi kabuklarını biyoadsorban olarak kullanmışlardır. Biyosorpsiyon kapasitesini sırasıyla: $Cu^{2+} > Pb^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+}$ olarak bulmuşlardır.

Bozic ve ark [53] ağır metal iyonlarının sentetik çözeltilerden biyosorpsiyonu için kayın, ıhlamur ve kavak ağaçlarının talaşını kullanmışlardır. Biyosorpsiyon denge verilerinin Langmuir izotermine uyduğunu göstermişlerdir. Maksimum biyosorpsiyon kapasitesini belirlemişlerdir. Biyoadsorbanın parçacık boyutunun etkisinin olmadığını göstermişlerdir.

4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1. Materyal

4.1.1. Kayısı çekirdeği kabuğu

Kayısı dünyada ve Türkiye’de önemli bir tarımsal üründür. Türkiye üretimde ilk sırada yer almaktadır. Bu tez çalışması kapsamında temel malzeme olarak deneylerde kullanılan materyal, Doğu Anadolu Bölgesi’nin Malatya ilinde ticari amaçla yetiştirilen kayısı meyvesinin çekirdeğine ait kabuklardır. Deneysel çalışmalarda kullanılan kayısı çekirdeği kabukları Şekil 4.1’de verilmektedir.

Kayısı çekirdeğinin kabukları, kayısının çekirdek kısmı ayrıldıktan sonra kırılıp kabuklarından ayrıştırılarak elde edilmiştir. Akabinde yıkanmış ve oda sıcaklığında kurutulmuştur. Kurutulmuş kabuklar öğütücüde tanecik boyutu iyice küçülünceye kadar öğütülmüştür. Beş çeşit boyut aralığı elde edilmiştir. Bu boyutlar mm cinsinden, (1-0,6), (0,6-0,18), (0,18-0,125), (0,125-0,106), (0,106 altı) şeklindedir.

4.1.2. Deneyde kullanılan kimyasal maddeler

Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler Çizelge 4.1’de verilmektedir.

4.1.2.1. Cu⁺² çözeltisi

Bu çalışma için kullanılan Cu⁺² iyonu, 0,01 M, 1000 mg/L (ppm)’lik stok çözeltisi için CuSO₄.5H₂O kullanılmıştır. Çalışılmak istenen konsantrasyonlar bu çözeltiden seyreltilerek hazırlanmıştır.

Çizelge 4.1 Kullanılan kimyasal maddeler

Kullanılan maddenin adı	Kimyasal Formülü	Firma ismi
Sodyum hidroksit	NaOH	Sigma- ALDRICH
Sodyum karbonat	Na ₂ CO ₃	Sigma- ALDRICH
Hidroklorik asit	HCl	Sigma- ALDRICH
Bakır tiyo sülfat	CuSO ₄ .5H ₂ O	Sigma- ALDRICH
Sodyum Bikarbonat	NaHCO ₃	Sigma- ALDRICH
Metilen Mavisi	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ SCl	Merck

4.1.3. Deneyde kullanılan ekipmanlar

Deneyisel çalışmada İnönü Üniversitesi İBTAM’da varolan; XRD analizinde Rigaku Geigerflex D/MaxB marka cihaz, FT-IR analizinde Mattson 1000 FT-IR Spektrofotometre marka cihaz, elementel analiz işlemlerinde LECO CHNS-932 model cihazlar kullanılmıştır. Karıştırma işlemlerinde IKA- WERKE marka karıştırıcı, farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon çalışmalarında Clifton markalı su banyosu kullanılmıştır. Numune miktarları ölçümünde Denver Instrument tipi analitik terazi ve Cu^{+2} ölçümleri Consort marka pH/ iyon metre kullanılmıştır.

4.2. Yöntem

4.2.1. Boehm titrasyonu

Kayısı çekirdeğinin kabuğundaki fonksiyonel grupları belirlemek amacıyla Boehm titrasyonu gerçekleştirilmiştir. Kabuk içerisindeki laktonik, karboksilik ve fenolik grupların miktarını belirlemek için, 1 g kayısı çekirdeği kabuğu 50 mL 0.1 N NaOH çözeltisi ile 400 devir/dk karıştırma hızında 24 saat karıştırılmıştır. Kabuk içerisindeki laktonik ve karboksilik grupların belirlenmesi işleminde, 1 g kabuk 50 mL 0,1 N Na_2CO_3 çözeltisi ile 400 devir/dk karıştırma hızında 24 saat karıştırılmıştır. Kabuk içerisindeki karboksilik grupların belirlenmesi içinse; 1 g tarımsal atık 50 mL 0,1 N NaHCO_3 çözeltisi ile 400 devir/dk karıştırma hızında 24 saat karıştırılmıştır. Karıştırma işlemlerinden sonra örnekler süzülüş, 0,1 N HCl ile titrasyon işlemi yapılmıştır. Yapılan analizler sonrasında bulunan değerler, Boehm titrasyonunda fonksiyonel grupların belirlenmesinde kullanılan aşağıdaki formülasyon ile hesaplanmıştır [54].



Şekil 4.1 Kayısı çekirdeği kabukları

$$SAFG = (0,1 \times f \times (Tb - T) \times 2,5) / W \quad (4.1)$$

Burada;

SAFG :Yüzey asit fonksiyonel gruplar (mmol/g)

T_b: 0,1 mol/L HCl blank deneylerde titrasyon miktarı (mL)

T: Farklı çözeltilerde 0,1 N HCl titrasyonun ile harcanan miktar (mL)

W: Adsorban miktarı (g)

4.2.2. Sulu Çözeltilerden metilen mavisi biyosorpsiyonu

Bu deneyin amacı çekirdek kabuğunun her boyutunun biyosorpsiyona uygunluğunu tespit etmektedir. Çalışılan boyut aralığı sayısı beştir. Bu deney için, her boyut numunesinden 0,2 g alınmıştır. Hazırlanan 1200 mg/L metilen mavisi çözeltisinden her numuneye sırasıyla 25 ml ilave edilmiştir. 400 devir/dk karıştırma hızında 4 saat karıştırılmıştır. Karışım sonrası tüm numuneler süzgeç kağıdı yardımıyla süzölmüştür. UV spektrofotometresi'nde 625 nm de analizleri yapılmıştır. Elde edilen değerler, biyosorpsiyon miktarının belirlenmesinde kullanılan aşağıdaki formülasyon ile hesaplanmıştır.

$$q = \frac{C_0 - C}{W} V \quad (4.2)$$

Burada;

q: Adsorbe edilen metilen mavisi miktarı (mg/g)

C₀: Metilen mavisi başlangıç konsantrasyonu (mg/L)

C: Ölçülen metilen mavisi miktarı (mg/L)

W: Adsorban miktarı (g)

V: Çözelti hacmi (L)' dir.

4.2.3. Biyosorpsiyon deneyleri

Teze ait biyosorpsiyon çalışmaları iki opsiyon altında gerçekleştirilmiştir.

- Kesikli sistemler
- Sürekli sistemler

4.3.2.1. Kesikli sistem çalışmaları

Kesikli sistem çalışmaları kapsamında konsantrasyon, sıcaklık, biyoadsorban miktarı, zaman, karıştırma hızı, boyut parametrelerinin biyosorpsiyon üzerindeki etkileri incelenmiştir.

- Konsantrasyon çalışması için; Molar biriminde 0,002, 0,004, 0,006, 0,008, 0,01 konsantrasyonlarda 50 ml' lik çözeltiler hazırlanmıştır. Her çözeltinin içine 0,2 g (0,125 mm-0,106 mm) çekirdek kabuğu numunesi ilave edilmiştir. Oda sıcaklığında karıştırıcıda 400 rpm hızında 1 saat karıştırılmıştır. Karıştırıcıdan alınan numuneler süzgeç kağıdı yardımıyla süzülüp biyosorpsiyon miktarı ölçülmüştür.
- Sıcaklık çalışması için; konsantrasyonu 0,006 M 50 ml olan dört farklı numune kabı hazırlanıp her birine 0,2 g (0,125 mm-0,106 mm) çekirdek kabuğu numunesi ilave edilmiştir. Her numune için 298 K, 313 K, 323 K, 333 K sıcaklıklarında çalkantılı su banyosunda 1 saat için çalışılmıştır. Akabinde alınan numuneler süzgeç kağıdı yardımıyla süzülüp biyosorpsiyon miktarı ölçülmüştür.
- Biyoadsorban miktar çalışması için; konsantrasyonu 0,006 M 50 ml olan dört farklı numune kabı hazırlanıp her birine sırasıyla 0,05 g, 0,2 g, 0,4 g, 0,7 g, 1,0 g (0,125 mm -0,106 mm) çekirdek kabuğu numunesi ilave edilmiştir. Oda sıcaklığında karıştırıcıda 400 rpm hızında 1 saat karıştırılmıştır. Karıştırıcıdan alınan numuneler süzgeç kağıdı yardımıyla süzülüp adsorpsiyon miktarı ölçülmüştür.
- Zaman çalışması için; konsantrasyonu 0,006 M 50 ml olan dört farklı numune kabı hazırlanıp her birine 0,2 g (0,125 mm-0,106 mm) çekirdek kabuğu numunesi ilave edilmiştir. Oda sıcaklığında numuneler sırasıyla karıştırıcıda 400 rpm hızında 30 dk, 60 dk, 90 dk, 120 dk, 150 dk, 180 dk karıştırılmıştır. Karıştırıcıdan alınan numuneler süzgeç kağıdı yardımıyla süzülüp biyosorpsiyon miktarı ölçülmüştür.

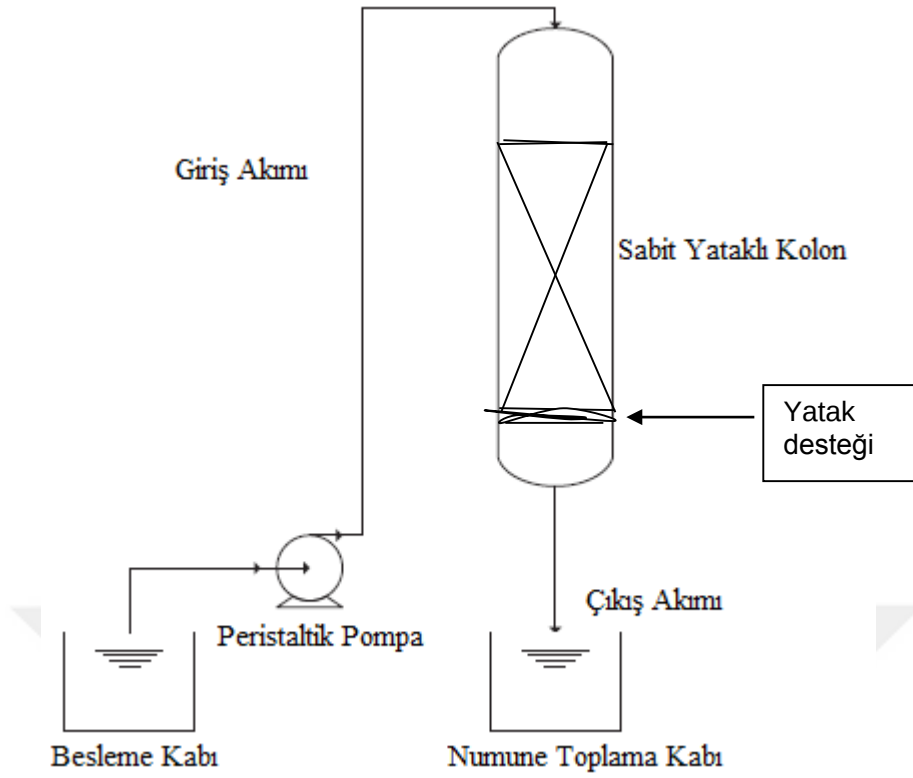
- Karıştırma hızı çalışması için; konsantrasyonu 0,006 M 50 ml olan dört farklı numune kabı hazırlanıp her birine 0,2 g (0,125 mm-0,106 mm) çekirdek kabuğu numunesi ilave edilmiştir. Oda sıcaklığında numuneler sırasıyla karıştırıcıda 300, 600, 800, 1000 rpm hızlarda 1 saat karıştırılmıştır. Karıştırıcıdan alınan numuneler süzgeç kağıdı yardımıyla süzülüp biyosorpsiyon miktarı ölçülmüştür.
- Boyut çalışması için; konsantrasyonu 0,006 M 50 ml olan dört farklı numune kabı hazırlanıp her birine 4 farklı boyutta (1-0,6 mm, 0,6-0,180 mm, 0,180-0,125 mm, 0,125-0,106 mm) 0,2 g çekirdek kabuğu numunesi ilave edilmiştir. Oda sıcaklığında karıştırıcıda 400 rpm hızında 1 saat karıştırılmıştır. Karıştırıcıdan alınan numuneler süzgeç kağıdı yardımıyla süzülüp biyosorpsiyon miktarı ölçülmüştür.

4.3.2.2. Sürekli sistem çalışmaları

Sürekli sistem çalışmaları kapsamında konsantrasyon ve miktar üzerine çalışılıp biyosorpsiyon üzerindeki etkileri incelenmiştir. Bu çalışma için kullanılan materyal 20 mm çapında 50 cm boyunda cam kolondur. Şekil 4.2’de sabit yataklı kolon adsorpsiyon çalışmaları için deney düzeneği verilmektedir.

Çizelge 4.2 Deneysel çalışma parametreleri

KESİKLİ SİSTEM	
Biyoadsorbanın Boyutu (mm)	(1-0,6); (0,6-0,18); (0,18-0,125); (0,125-0,106)* ; (0,106 altı)
Biyoadsorbanın Miktarı (g)	0,2 ; 0,4; 0,6; 0,8; 1; 2; 3
Başlangıç Cu ⁺² Konsantrasyonu (mg/L)	127; 254; 381 ; 508; 635
Biyosorpsiyon Sıcaklığı (K)	298 ; 313; 323; 333
Karıştırma Hızı (rpm)	200; 400 ; 600; 800; 1000
Biyosorpsiyon Zamanı (dk)	30; 60 ; 90; 120; 150; 180
SÜREKLİ SİSTEM	
Cu ⁺² Konsantrasyonu (mg/L)	127; 254 ; 381; 508; 635
Biyoadsorbanın Miktarı (g)	3; 5 ; 10



Şekil 4.2 Sabit yataklı kolon adsorpsiyon çalışmaları için deney düzeneği

Bu çalışmada biyoadsorban miktarı ve konsantrasyon etkisi incelenmiştir. Konsantrasyon etkisi için 0,002 M, 0,004 M, 0,006 M konsantrasyonlarda Cu^{+2} çözeltileri hazırlanmıştır. 5 g (0,125-0,106 mm boyutunda) çekirdek kabuğu ile doldurulmuş kolana 5 ml/dk'lık akış hızında zamanla değişimi incelenmiştir.

Miktar çalışması için; 0,004 M sabit konsantrasyonda 5 ml/dk akış hızında sırasıyla 3 g, 5 g, 10 g (0,125-0,106 mm boyutunda) çekirdek kabuğu numunesi ile sabit kolonda biyosorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

Kesikli ve sürekli sistemlerde kullanılan parametreler ve değerleri Çizelge 4.2'de verilmektedir. Bu çizelgede koyu yazılan rakamlar, bir parametrenin etkisi incelenirken diğer parametrelerin sabit tutulan değerlerini göstermektedir.

Bu çalışmalar sonrası, kayısı çekirdeğinin kabukları kullanılarak bakırın (Cu^{+2}) biyosorpsiyon miktarları için biyosorpsiyon yüzdesi aşağıda verilen eşitlikten hesaplanmaktadır.

$$\% \text{ Ads} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (4.3)$$

Burada:

C_0 : Başlangıç çözelti konsantrasyonu (mg/L)

C_t : t anındaki çözelti konsantrasyonu (mg/L)

% Ads: Yüzde adsorplanan Cu^{+2} miktarı

Gram başına adsorplanan madde miktarı (adsorpsiyon kapasitesi) aşağıdaki gibi hesaplanmaktadır;

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times v}{W} \quad (4.4)$$

Burada:

q_e : Dengede adsorplanan madde miktarı (mg/g)

C_0 : Başlangıç çözelti konsantrasyonu (mg/L)

C_e : Dengedeki çözelti konsantrasyonu (mg/L)

V: Çözelti hacmi (mL)

W: Adsorban miktarı (g)

5. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

5.1. Kayısı Çekirdeği Kabuklarının Yapı ve Yüzey Analizleri

Kayısı çekirdeği kabuklarının, elementel analiz sonuçları, SEM Analiz sonuçları, FT-IR karakterizasyonları, XRD karakterizasyonları, Boehm titrasyonu ve metilen mavisi adsorpsiyonu ile ilgili değerlendirme sonuçları bu bölümde verilmektedir.

5.1.1. Elementel analiz sonuçları

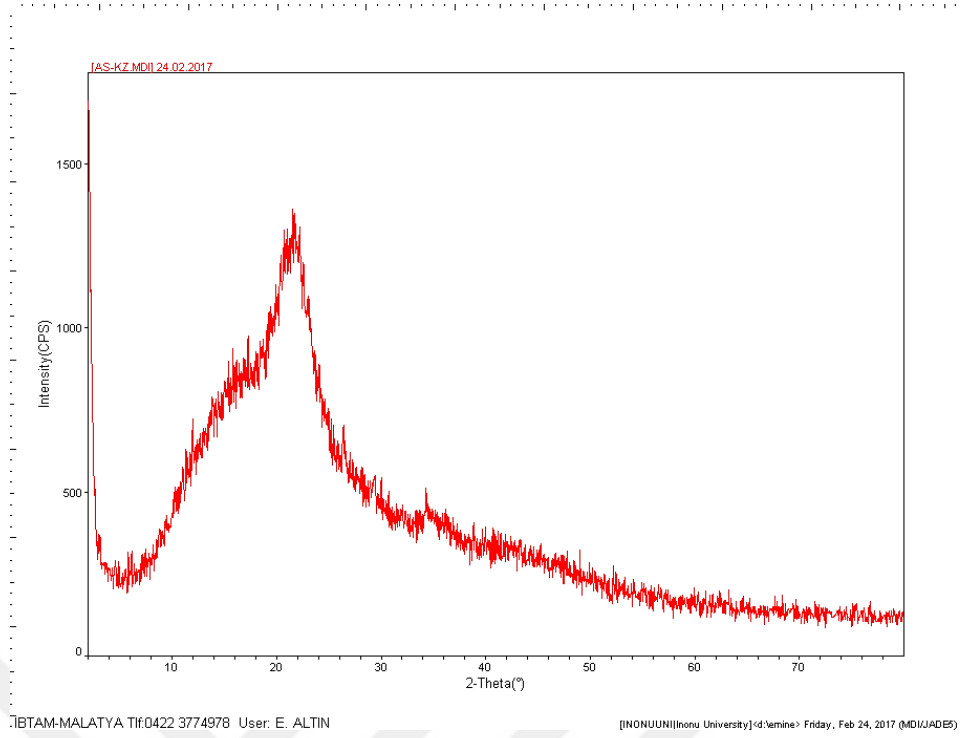
Kayısı çekirdeği kabuklarının, elementel analiz sonuçları Çizelge 5.1’de verilmektedir. Çizelge incelendiğinde kayısı çekirdeğinde yüksek miktarda C (% 46.32) olduğu görülmektedir. Yapının karbon bakımında zengin olması biyosorpsiyon işleminde rahatlıkla kullanılabileceğinin bir göstergesidir.

5.1.2. XRD analiz sonuçları

Biyoadsorbanların yapısının kristal veya amorf halde olup olmadığının belirlenmesinde XRD yöntemi oldukça fazla kullanılmaktadır. Kayısı çekirdeği kabuğuna ait XRD grafiği Şekil 5.1’de verilmektedir. Şekil incelendiğinde 10-20° amorf bir yapı görülmektedir. 2 θ =10-30° görülen genişlik tarımsal ürünün içerisinde yer alan yapısal özelliklerden kaynaklanmaktadır [54].

Çizelge 5.1 Kayısı çekirdeği kabuklarına ait elementel analiz sonuçları

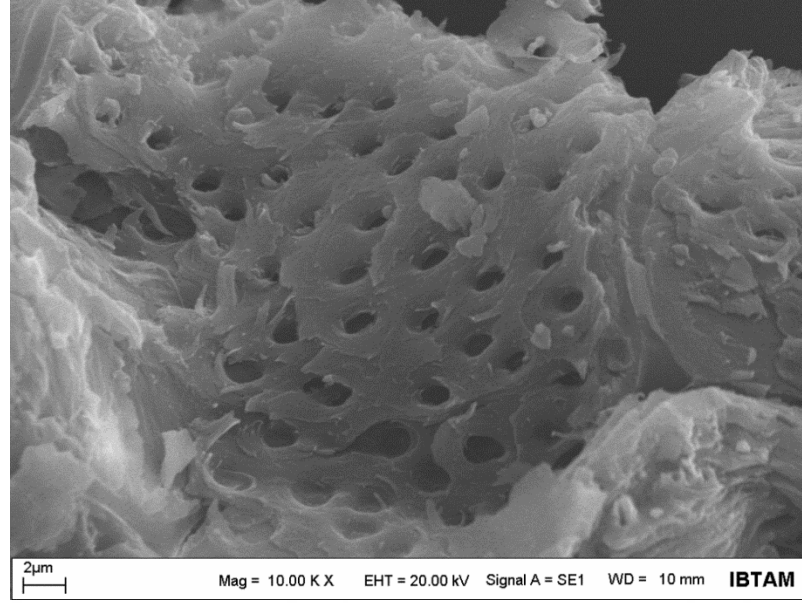
Örnek adı	C	H	N	S	O
K.Ç.K.	46,32	5,881	0,055	0.090	47,654



Şekil 5.1 Kayısı çekirdeği kabuğunun XRD analizi

5.1.3. SEM analiz sonuçları

Makro, mezo ve mikro gözeneklilik biyoadsorbanların biyosorpsiyon olayında ne kadar etkili olabileceğini göstermektedir. Biyoadsorbanın gözenek boyutu ile biyosorbe edilecek malzemenin büyüklüğü arasında bir dengenin oluşması gerekmektedir. SEM analizi ile yüzey üzerindeki gözeneklilik ve yapının katmanlı veya katmansız olduğu belirlenmektedir. Aynı zamanda yapı içerisindeki ikincil gruplarda SEM analizi sonucu ile belirlenmektedir. Şekil 5.2’de kayısı çekirdeği kabuğuna ait SEM grafiği verilmektedir.

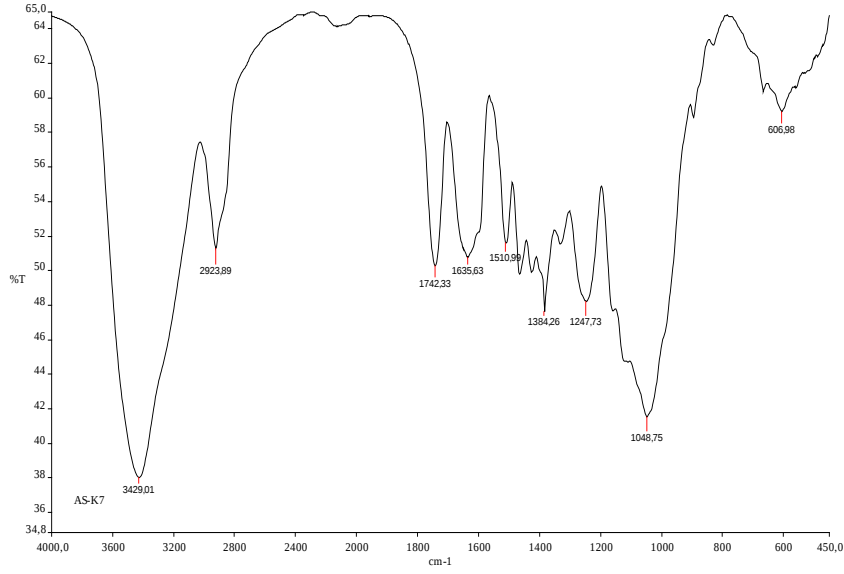


Şekil 5.2 Kayısı çekirdeği kabuğunun SEM analizi

Şekil 5.2 incelendiğinde mikro gözenekliliğin hakim olduğu görülmektedir. Yer yer mezo gözenek yapılarda göze çarpmaktadır. Gözenekliliğin olmadığı yerlerde ise katmanlı ikincil yapılar dikkat çekmektedir [55].

5.1.4. FT-IR analiz sonuçları

Yoğun organik veya inorganik yapılarda ve fonksiyonelliğin ortaya çıktığı oluşumlarda yapı içerisindeki moleküler bağlanmalarının belirlenmesi önemlidir. Karmaşık yapıli molekülerde spektrumların incelenmesinde FT-IR analizi önemli bir yere sahiptir. Kayısı çekirdeği kabuğuna ait FT-IR spectrumu Şekil 5.3’de verilmektedir.



Şekil 5.3 Kayısı çekirdeği kabuğunun FT-IR analizi

Şekil 5.3 incelendiğinde $2900-3100\text{ cm}^{-1}$ civarında gözlenen pik alifatik yapıyı göstermektedir. $\text{C}=\text{C}$ grubuna ait aromatik hidrokarbon pikleri $1500-1635\text{ cm}^{-1}$ civarında oluşmuştur. 1700 cm^{-1} civarındaki pik aldehit keton grupları arasındaki $\text{C}=\text{O}$ yapısına aittir. $1100-1300\text{ cm}^{-1}$ de gözlenen pik ise $\text{C}-\text{O}$ titreşimini göstermektedir. Sudaki, fenoldeki, alkoldeki, karboksil asitteki, OH gruplarına ait pik $3400-3500\text{ cm}^{-1}$ civarında kendini göstermektedir [56].

5.1.5. Bohem titrasyonu

Karbon içerikli maddelerin organik fonksiyonel yapısını nicel olarak tespit edilmesinde kullanılan en yaygın yöntem Bohem titrasyonudur. Madde içerisindeki önemli yapılar karboksilik, laktonik, fenolik gibi fonksiyonel gruplardır. Kayısı çekirdeği kabuklarının Bohem titrasyonu ile belirlenen fonksiyonel grupların sonuçları Çizelge 5.2’de verilmektedir.

Çizelge 5.2. Boehm titrasyon değerleri ve pH ölçümleri

Biyoadsorban	Toplam asidik grup (mmol/g)	Karboksilik (mmol/g)	Laktonik (mmol/g)	Fenolik (mmol/g)	pH (mmol/g)
K.Ç.K	3,9	0,5	0,7	2,7	5,75

Çizelge 5.2 incelendiğinde karboksilik ve laktonik gruplara nazaran fenolik gruplar daha çok dikkat çekmektedir. Bu durum FT-IR grafiğinde de gözlemlenmektedir. 3429 cm^{-1} de gözlemlenen pik daha çok fenolik grubuna ait olduğu bohem titrasyon sonuçlarından açıkça görülmektedir. Toplam asitlik değerinin yüksek olması değişik pH değeri ile kanıtlanmaktadır.

5.1.6. Metilen mavisi biyosorpsiyonu

Kayısı çekirdeği kabuğunun biyosorpsiyona uygunluğunun tespiti amacıyla metilen mavisi biyosorpsiyonu yapılmıştır ve sonuçları Çizelge 5.3’ de verilmektedir.

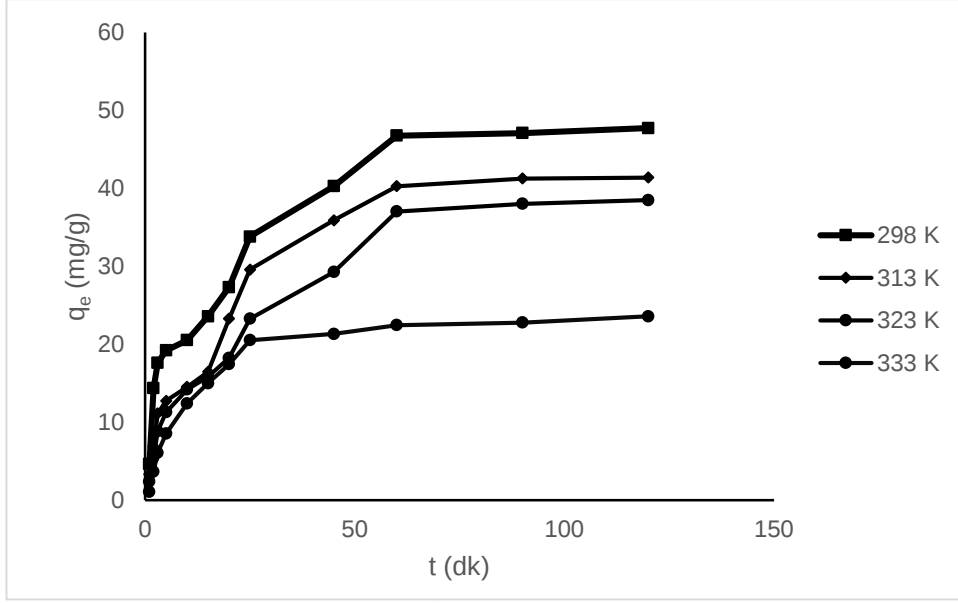
Çizelge 5.3 incelendiğinde kayısı çekirdeği boyutunun metilen mavisi biyosorpsiyonu için veriminin etkisi görülmemektedir. 676 mg/L civarında hesaplanan biyosorpsiyon miktarı, kullanmış olduğumuz biyoadsorbanın biyosorpsiyon çalışmalarında yeterli olabileceğini göstermektedir.

5.1.7. Denge koşullarının belirlenmesi

$0,2\text{ g}$ kayısı çekirdeği kabuğu ile 381 mg/L Cu^{+2} çözeltisinin 298 K sıcaklıkta 400 rpm hızda 1 saat karıştırıldığında denge konsantrasyonu maksimum $12,17\text{ mg/L}$ minimum $12,11\text{ mg/L}$ olarak bulunmuştur. Deneysel hesaplamalarda $12,518\text{ mg/L}$ değeri kullanılmıştır. Deneysel sapma aralığı $\% 1,77 - 3$ arasındadır.

Çizelge 5.3 Metilen mavisi biyosorpsiyon değerleri

Boyut (mm)	(mg/L)
1-0,6	676,5
0,6 – 0,18	676,2
0,18 – 0,125	676,5
0,125 – 0,106	708
0,106 – altı	664,5



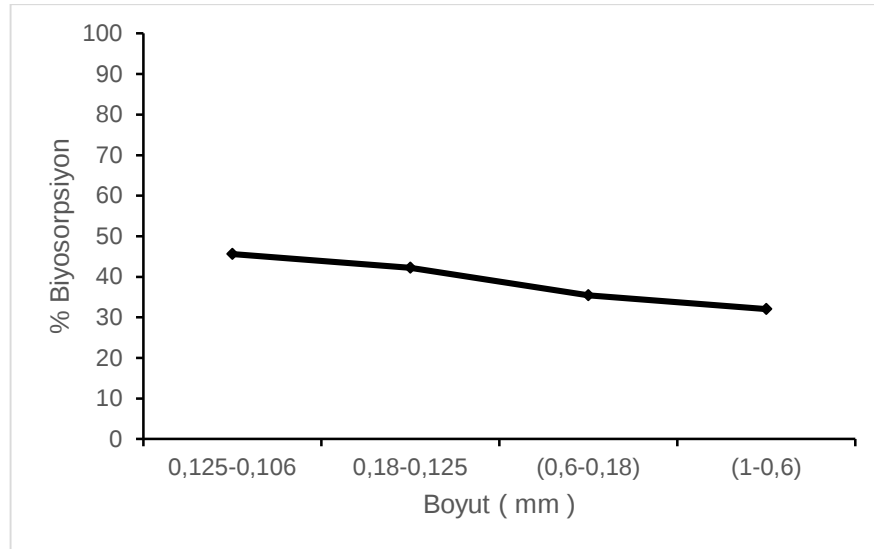
Şekil 5.4 farklı sıcaklıklarda dsorplanan Cu^{+2} miktarının zamana göre değişimi.

Şekil 5.4, farklı sıcaklıklarda adsorblanan madde (Cu^{+2}) miktarının zamanla değişimini göstermektedir. Bu grafik, sıcaklık arttıkça dengeye ulaşma süresinin ve adsorbalanan madde miktarının azaldığını göstermektedir. Dengeye ulaşma süresi 25-60 dk arasında olduğundan, denge adsorbsiyon çalışmalarında, adsorbsiyon süresi olarak 60 dakika alındı.

5.2. Kayısı Çekirdek Kabukları ile Cu^{+2} İyonlarının Biyosorpsiyonuna Başlangıç Şartlarının Etkisi

5.2.1. Biyoadsorban boyutunun biyosorpsiyona etkisi

Biyosorpsiyon işlemlerinde kullanılan biyoadsorbanın tanecik boyutu önem taşımaktadır. Tane boyutu küçüldükçe biyoadsorban yüzey alanı artmakta böylece biyosorbe edilecek malzeme daha fazla alanda tutunma işlemine tabi tutulmaktadır. Şekil 5.5’de kayısı çekirdeğinin kabuklarını boyutları ile % biyosorpsiyon değerleri verilmektedir.



Şekil 5.5 % Biyosorpsiyon verimine biyoadsorban tanecik boyutunun etkisi.

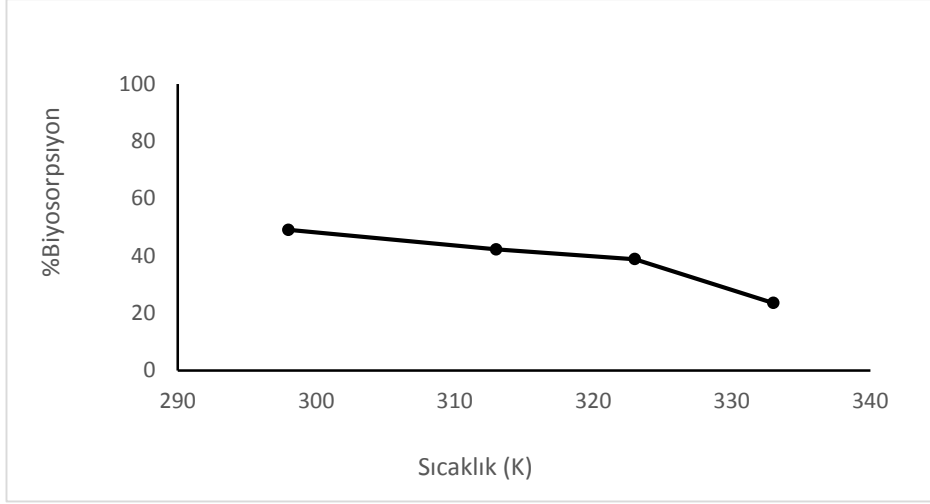
($C_0 = 381$ mg/L, $m = 0,2$ g, $T = 298$ K, Karıştırma Hızı= 400 rpm, $t = 1$ saat)

Şekil 5.5 incelendiğinde 1-0.6 mm arası boyut örneklerinde biyosorpsiyon verimi yaklaşık olarak %33, 0.6- 0.18 mm arası örneklerde %35, 0.18-0.125 mm örneklerde %40, 0.125-0,106 mm örneklerde ise % 44 olarak hesaplanmıştır.

5.2.2. Sıcaklığın biyosorpsiyona etkisi

Kayısı çekirdeği kabuğunun Cu^{+2} iyonlarını biyosorpsiyonunda sıcaklığın etkisi Şekil 5.6'da verilmektedir.

Şekil.5.6 incelendiğinde aratan sıcaklıkla beraber % biyosorpsiyon verimi düşmektedir. Biyosorpsiyon mekanizması üzerinde sıcaklığın etkisi oldukça fazladır. Artan sıcaklıkla beraber molekül hareketi artar. Ve hızlanan molekül uygun bir gözenek boyutu bulunca oraya yerleşerek kalır. Bu şekilde biyosorplama işlemi gerçekleşmiş olur. Fakat biyosorbsiyon işlemlerinde sıcaklıkla artış gözlemlenemeyebilir [57,58]. Bunun nedeni sıcaklıkla hız kazanan moleküllerin küçük molekül çaplarında dolayı daha büyük çapa sahip gözeneklere hareket ederken sürekli olarak gözenek içine ve dışına hareketinden kaynaklanır. Dengeye zor gelen bu durumda sabit süre içinde yapılan biyosorbsiyon miktarı okumalarında sıcaklıkla beraber düşme gözlemlenmektedir.



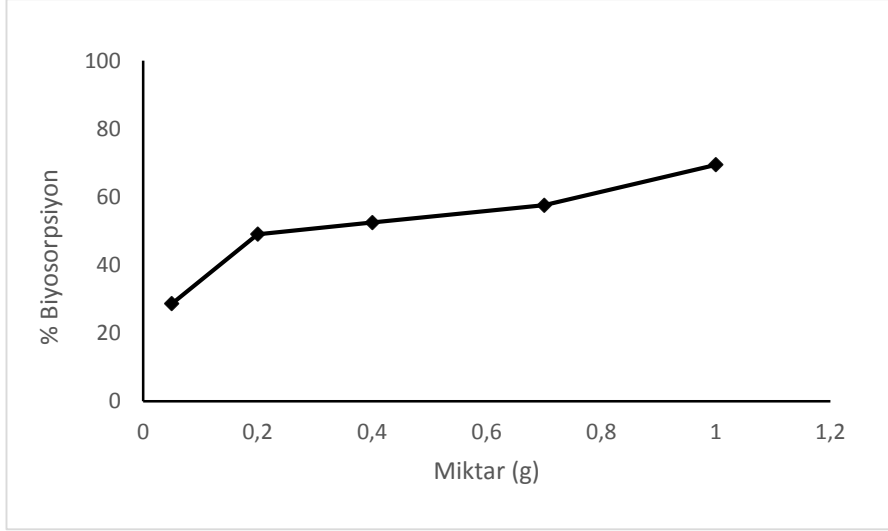
Şekil 5.6 % Biyosorpsiyon verimine sıcaklığın etkisi

($C_0 = 381$ mg/L, $m = 0,2$ g, Boyut= [0,125 – 0,106] mm, Karıştırma Hızı= 400 rpm, $t = 1$ saat)

Bu durum atığın mezo gözenek yapısının Cu^{+2} iyon molekülüne göre daha küçük veya daha büyük olmasından kaynaklanmaktadır [59].

5.2.3. Biyoadsorban miktarının biyosorpsiyona etkisi

Kayısı çekirdeği kabuğu miktarı ile % biyosorpsiyon verimindeki değişim Şekil 5.7 da verilmektedir. Şekil incelendiğinde sabit konsantrasyonlarda artan biyoadsorban miktarı ile % Biyosorpsiyon veriminde artış gözlemlenmektedir. 0.05 g biyoadsorbanın kullanıldığı çalışmalarda % 24 civarında bir verim hesaplanırken, bu değer 0,2 g biyoadsorban kullanıldığında yaklaşık % 50 olarak hesaplanmıştır. 1 g kayısı çekirdeği kabuğunun kullanıldığı çalışmalarda biyosorpsiyon verimi % 60 civarında bulunmaktadır. Bu verim 0,05 gramdan 0,2 grama geçişte çok hızlı olurken 0,2 gramdan sonraki değişimler çok fazla olmamıştır. Bu nedenle ekonomik olarak düşünüldüğünde 0,2 gram kayısı çekirdeği kabuğunun biyosorpsiyon denge deneylerinde kullanımı yeterli görülmüştür [60].

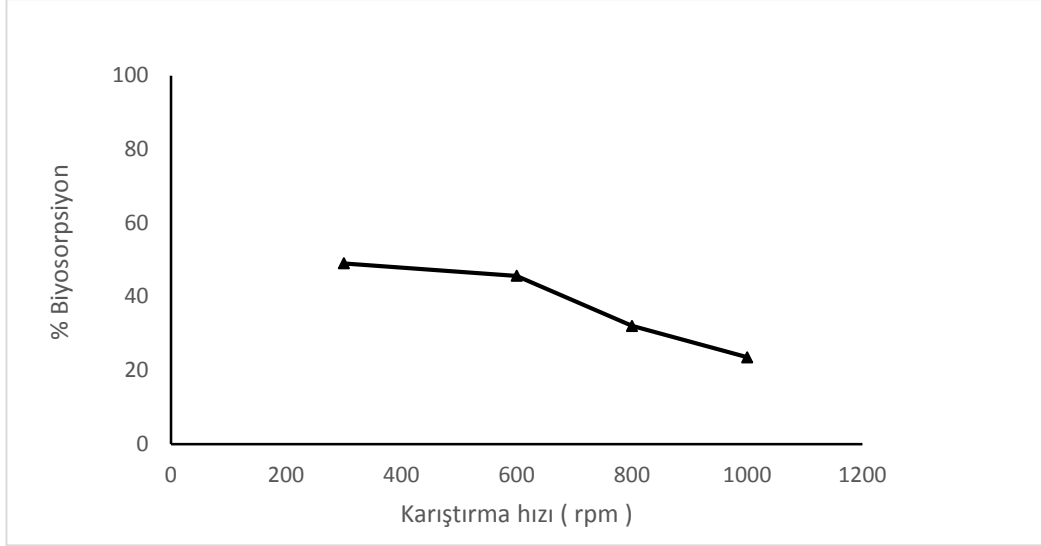


Şekil 5.7 % Biyosorpsiyon verimine biyoadsorban miktarının etkisi.

($C_0 = 381$ mg/L, $T = 298$ K, Boyut = $[0,125 - 0,106]$ mm, Karıştırma Hızı = 400 rpm, $t = 1$ saat)

5.2.4. Karıştırma hızının biyosorpsiyona etkisi

Biyoadsorban ve biyoadsorban arasındaki etkileşimi daha hızlandırmak için karıştırma işlemi gerçekleştirilmektedir. Karıştırmanın hızı biyosorbsiyon verimi üzerinde etkindir. Uygun karıştırma hızının belirlenmesinde, maksimum biyosorplama kapasitesinin hesaplanmasında önem taşımaktadır Şekil 5.8’de kayısı çekirdeği kabuğu üzerine Cu^{+2} iyonları biyosorbsiyonunda karıştırma hızının etkisi verilmektedir.



Şekil 5.8 % Biyosorpsiyon verimine karıştırma hızının etkisi.

($C_0 = 381$ mg/L, $m = 0,2$ g, $T = 298$ K, Boyut= [0,125 – 0,106] mm, $t = 1$ saat)

200 rpm karıştırma hızında yaklaşık olarak %52, 400 rpm karıştırma hızında %50, 800 rpm karıştırma hızında %25, 1000 rpm de ise %10 olarak hesaplanmıştır. Artan hızla beraber biyosorbsiyon verimi düşmektedir. Çünkü fazla karışım sağlandığında desorpsiyon olayı gerçekleşmeye başlayacaktır. Bu çalışmada en fazla 200 rpm' lik karıştırma hızında biyosorpsiyon verimi elde edilmiş olmasına rağmen bu hızda cihazda kaynaklı tam karıştırmayı sağlayamadığı görüldüğünden 400 rpm karıştırma hızı uygun koşul olarak belirlenmiştir [61].

5.2.5. Zamanın biyosorpsiyona etkisi

Kayısı çekirdeği kabuğu üzerine Cu^{+2} iyonlarının biyosorpsiyonlarına ait değişimi Şekil 5.9'da verilmektedir. Şekil incelediğinde artan süre ile biyosorpsiyon verimi artmaktadır. Bu artış ilk 50 dakikada çok hızlı gerçekleşirken 50. dk'dan sonra değişim miktarında azalmalar görülmektedir. Bununla birlikte ilk 50. dk'dan sonra sistem dengeye ulaştığından biyosorpsiyon veriminin yaklaşık olarak sabit kaldığı görülmektedir. Bu açıdan denge çalışmalarında uygun süre olarak 60 dk alınmıştır [62].

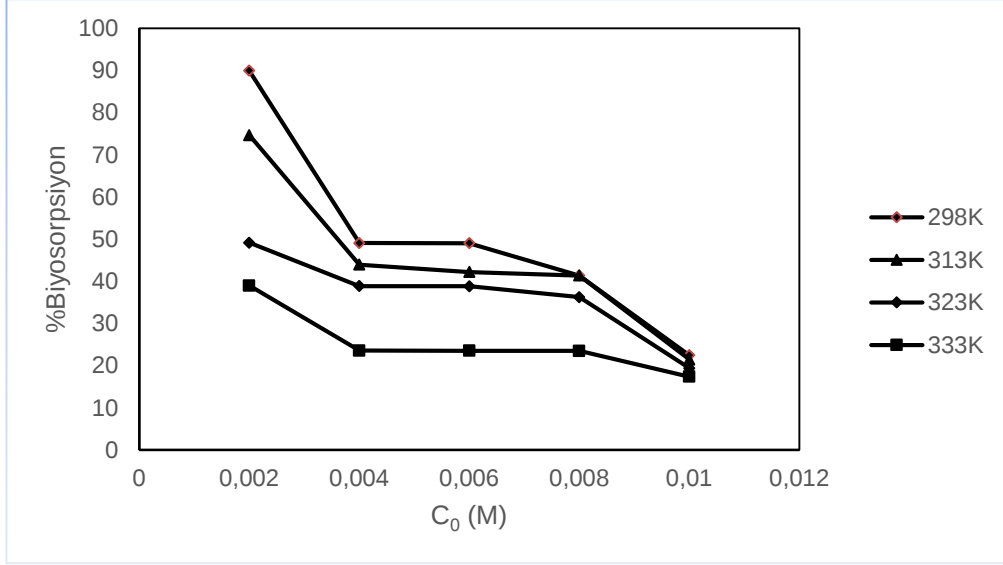


Şekil 5.9 % Biyosorpsiyon verimine zamanın etkisi

($C_0 = 381$ mg/L $m = 0,2$ g, $T = 298$ K, Boyut= [0,125 – 0,106] mm, Karıştırma Hızı= 400 rpm)

5.2.6. Konsantrasyonunun biyosorpsiyona etkisi

Başlangıç biyoadsorbant konsantrasyonunun biyosorpsiyon verimi üzerine etkisi Şekil 5.10’ da verilmektedir. Şekil incelendiğinde artan konsantrasyonla birlikte verimin düştüğü görülmektedir. Sabit miktardaki kayısı çekirdeği kabuğu üzerindeki artan Cu^{+2} iyonlarının hareketi gözenekleri doldurduğundan konsantrasyon artışı ile verimdeki azalma beklenen bir durumdur.



Şekil 5.10 % Biyosorpsiyon verimine konsantrasyonun etkisi

(m= 0,2 g, Boyut= [0,125 – 0,106] mm, Karıştırma Hızı= 400 rpm, t= 1 saat)

Gerçekleştirilen tüm deneysel veriler ışığında kayısı çekirdeği kabuğu üzerine Cu^{+2} iyonlarının biyosorpsiyonun çalışma sınırlarını belirleyen şartlar saptanmıştır. Biyosorpsiyon için şartlar Çizelge 5.4’de verilmektedir.

Çizelge 5.4 Kayısı çekirdeği kabuğu üzerine Cu^{+2} iyonlarının biyosorpsiyonun şartları

Biyoadsorbanın Boyutu	[0,125 – 0,106] mm
Biyoadsorbanın Miktarı	0,2 g
Başlangıç Cu^{+2} Konsantrasyonu	381 mg/L
Biyosorpsiyon Sıcaklığı	298 K
Karıştırma Hızı	400 rpm
Biyosorpsiyon Zamanı	1 saat

5.3. Adsorpsiyon İzotermeleri

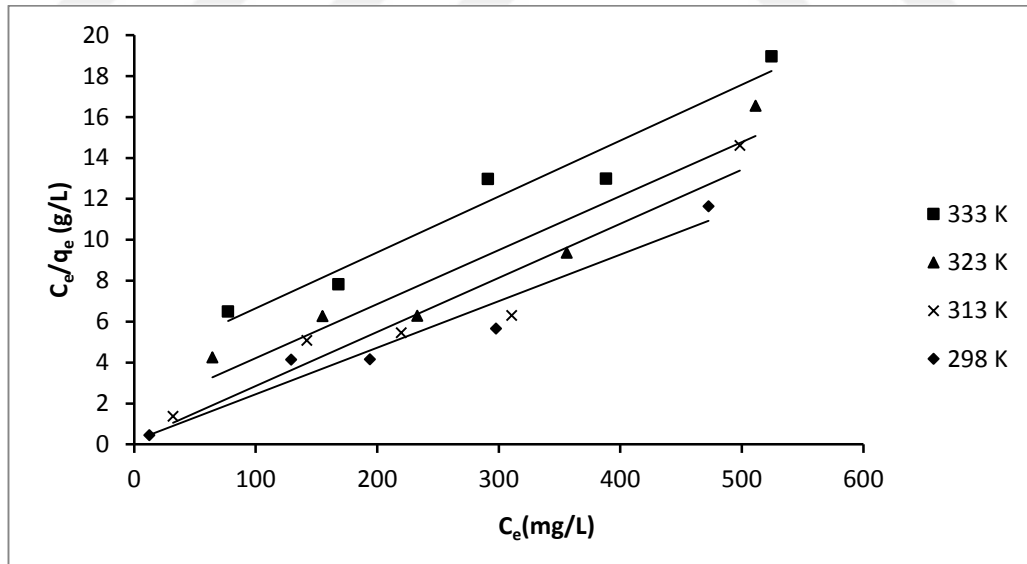
Kayısı çekirdeği kabuğu üzerine Cu^{+2} iyonlarının biyosorpsiyon denge çalışmaları sonrasında Langmuir, Freundlich ve D-R izotermlerine uyumları incelenmiştir.

5.3.1. Langmuir izotermi

Bu çalışmada farklı Cu^{+2} iyonu içeren çözeltilerin 0,2 gram kayısı çekirdeği kabuğu üzerine biyosorbsiyonunda bir saat sonrasındaki biyosorbsiyon denge verilerinden çizilen Langmuir izoterm eğrileri farklı sıcaklıklar için Şekil 5.11’de verilmektedir.

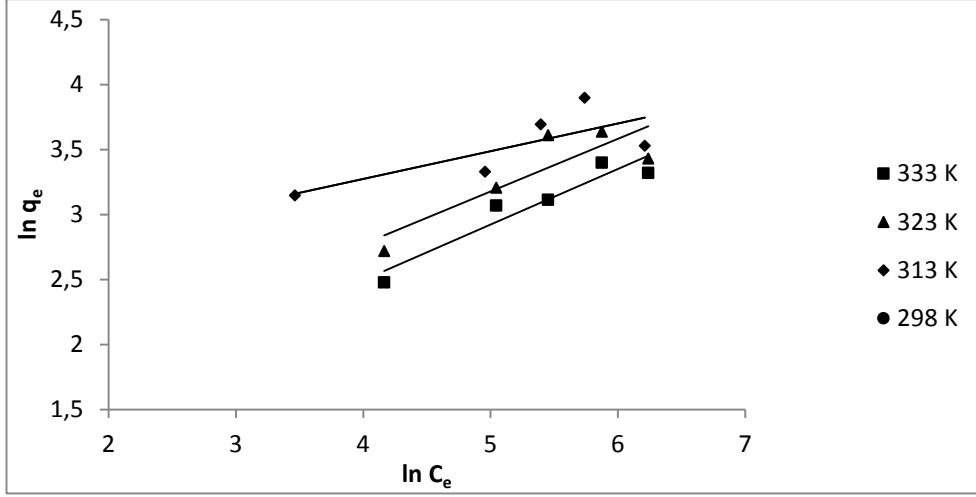
5.3.2. Freundlich izotermi

Farklı sıcaklıklarda 0,2 gram kayısı çekirdeği kabuğu üzerine Cu^{+2} iyonlarının değişen konsantrasyonlardaki biyosorbsiyonuna ait Freundlich izoterm eğrisi Şekil 5.12’de verilmektedir.



Şekil 5.11 Farklı sıcaklıklarda Cu^{+2} iyonlarının biyosorpsiyonunda Langmuir izotermi

($m = 0,2$ g, Boyut = $[0,125 - 0,106]$ mm, Karıştırma Hızı = 400 rpm, $t = 1$ saat)

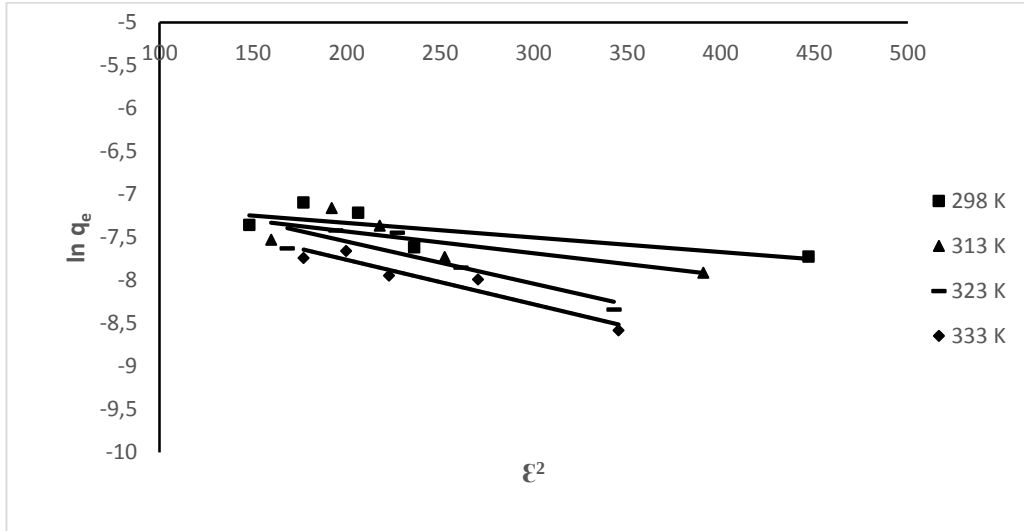


Şekil 5.12 Farklı sıcaklıklarda Cu^{+2} iyonlarının biyosorpsiyonunda Freundlich izotermi

($m = 0,2$ g Boyut = $[0,125 - 0,106]$ mm, Karıştırma Hızı = 400 rpm, $t = 1$ saat)

5.3.3. D-R izotermi

Şekil 5.13'de ise değişen konsantrasyonlardaki Cu^{+2} iyonlarının 0,2 gram kayısı çekirdeği kabuğu üzerine biyosorbsiyonuna ait D-R izoterm eğrisi verilmektedir.



Şekil 5.13 Farklı sıcaklıklarda Cu^{+2} iyonlarının biyosorpsiyonunda D-R izotermi

($m = 0,2$ g Boyut = $[0,125 - 0,106]$ mm, Karıştırma Hızı = 400 rpm, $t = 1$ saat)

Biyosorpsiyon izoterm eğrileri sıvı faz ve katı fazda moleküllerin hareketindeki değişimi incelemektedir. Denge anında katı fazdan sıvı faza veya sıvı fazdan katı faza geçiş durmaktadır. Katının gözenekli yapısı içerisine yerleşen sıvı moleküllerini bu gözenekler içerisine hapsolür ve adsorpsiyon işlemi gerçekleşmiş olur. Birçok izoterm modeli adsorpsiyon mekanizmasının tanımlanmasında kullanılmaktadır [63].

Biyoadsorban üzerindeki aktif sitelerde tek tabakalı biyosorpsiyonu temel alan Langmuir izotermine ait sabitlerin sıcaklıkla değişen sonuçları Çizelge 5.5’de verilmektedir. C_e / q_e ’ ye karşılık C_e nin çizimesi ile elde edilen eğrinin eğim ve kayma değerlerinden sırasıyla, Q_0 ve b değerleri hesaplanmıştır. Maksimum adsorplama kapasitesi (C_0) ; 43,859 37,8787 37,8787 36,4963 mg/L olarak, sırasıyla 298 313 323 333 K sıcaklıklarda hesaplanmıştır. Artan sıcaklıkla birlikte biyosorplama kapasitesinde değişim gözlenmektedir. Biyoadsorban üzerine Cu^{+2} iyonlarının etkinliğini gösteren b değeri ise artan sıcaklıkla beraber değişmektedir. Denge çalışmalarındaki korelasyon katsayısı (R^2)’ nin önemi büyüktür. Korelasyon katsayısı 1’ e ne kadar yaklaşırsa yapılan çalışmanın sonuçlarının doğruluğu da o kadar kabul görmektedir. Langmuir izotermi için R^2 değerleri 0,9 ‘un üstünde sonuçlar vermektedir.

Kayısı çekirdeği kabukları ile Cu^{+2} iyonları arasındaki heterojen yüzeyde gerçekleşen biyosorpsiyon tanımlanmasında Freundlich izotermi kullanılmaktadır. $\ln q_e$ karşılık $\ln C_e$ grafiğinden eğim ve kayma değerleri sırasıyla n ve k_f değerlerini vermektedir. k_f değerleri konsantrasyonlarda ki Cu^{+2} iyonlarının biyoadsorban üzerindeki miktarını vermektedir. k_f değeri 19,24; 11,24; 3,16 ve 2,19 değerleri ile artan sıcaklıkla beraber Langmuir izotermine olduğu gibi düşüş göstermektedir. n değerleri ise heterojenliği göstermektedir. Eğer $n=1$ ise biyosorpsiyon lineer bir durumu ifade eder. $n < 1$ olması halinde kimyasal biyosorpsiyon; $n > 1$ olduğu durumda ise fiziksel biyosorpsiyonun etkin olduğu söylenebilmektedir. Bu çalışmada n değeri artan sıcaklıkla düşme gösterirken 1’ in çok üstünde değerler aldığı görülmektedir. Buna göre kayısı çekirdeği kabuğu üzerine Cu^{+2} iyonlarının biyosorpsiyon mekanizması fizikseldir. R^2 değerleri 298 313 323 K sıcaklıklarda 1’den çok küçük iken; 333 K’ de 0,9 olarak hesaplanmıştır.

D-R izotermi üniform bir gözenek dokusunu göstermektedir. Biyosorpsiyon enerjisinin hesaplanmasında kullanılmaktadır. $\ln q_e$ ’ ye karşılık E^2 grafiğe geçirilmesi ile kayısı çekirdeği kabuğu üzerine Cu^{+2} iyonları biyosorpsiyonu için D-R izoterm

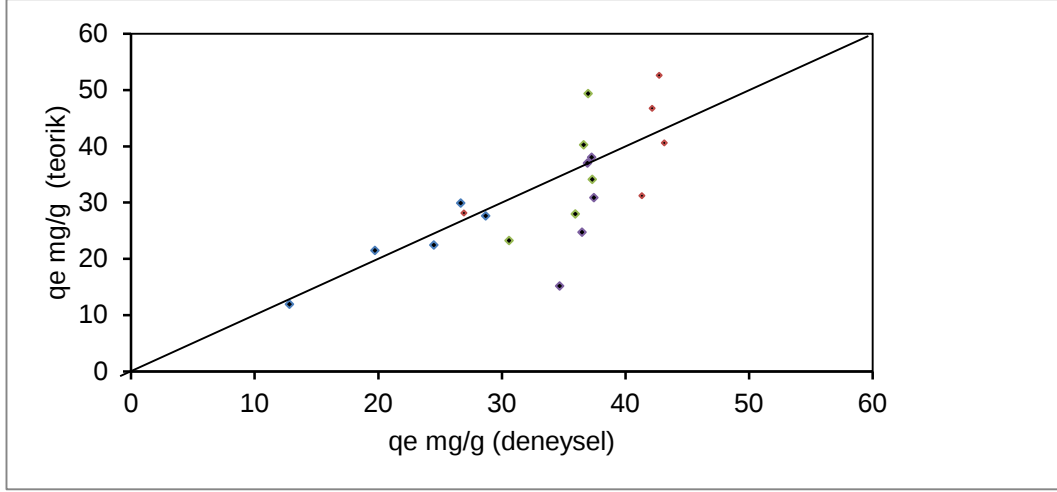
eğrisi oluşturulur. Bu eğrinin kayma değeri q_m , eğim değeri ise k_e değerlerini vermektedir. q_m değeri biyosorplama kapasitesini gösterirken; k_e değeri kinetik hız sabiti olup aktivasyon enerjisi hesabında kullanılmaktadır. q_m değerine bakıldığında Çizelge 5.5’de artan sıcaklıkla beraber q_m değeri artmaktadır. k_e değerleri yardımıyla hesaplanan E_a değerleri 9,805 ile 22,36 kJ/mol arasındadır. İyon değişimini de içine alan fiziksel biyosorpsiyon olayının gerçekleştiği görülmektedir. Kayısı çekirdeği kabuğu üzerine Cu^{+2} iyonlarının biyosorpsiyonun fiziksel biyosorpsiyon işlemi olduğu Freundlich ve D-R izotermi ile doğrulanmaktadır. D-R izotermi için korelasyon katsayısı 333 K hariç 1 değerinin çok altında kalmaktadır [64].

Kayısı çekirdeği kabuğu üzerine Cu^{+2} iyonları biyosorpsiyon korelasyon katsayısı dikkate alındığında en iyi Langmuir izotermine uyum göstermektedir.

Çizelge 5.5 Farklı sıcaklıklarda Cu^{+2} iyonlarının biyosorpsiyonun da Langmuir, Freundlich ve D-R İzoterm sabitleri

İZOTERMLER	SICAKLIKLAR (K)			
Langmuir İzotermi	298 (K)	313 (K)	323 (K)	333 (K)
Q_0 (mg/g)	43,8590	37,8787	37,8787	36,4963
b (L/mg)	0,1272	0,1312	0,1682	0,0070
R^2	0,9488	0,9194	0,9130	0,9513
Freundlich İzotermi				
n (g/L)	7,0422	4,6794	2,4697	2,3369
K_f (L/g)	19,2401	11,2424	3,1695	2,1917
R^2	0,5811	0,5759	0,7363	0,9018
D-R İzotermi				
q_m (mol/g)	$9,19 \cdot 10^{-4}$	$9,861 \cdot 10^{-4}$	$1,407 \cdot 10^{-3}$	$1,195 \cdot 10^{-3}$
K_{ad} (mol ² /kj ²)	0,0010	0,0025	0,0049	0,0052
E_a (kJ/mol)	22,3600	14,1420	10,1010	9,8050
R^2	0,5761	0,5924	0,7751	0,9115

Deneyssel ve teorik değerlerin Langmuir teoremine göre karşılaştırılan grafik Şekil 5.14'de verilmektedir.



Şekil 5.14 Deneysel ve teorik değerlerin Langmuir teoremine göre karşılaştırılması

5.4. Adsorpsiyon Kinetiği

Kayısı çekirdeği kabuğu üzerine Cu^{+2} iyonlarının biyosorpsiyonunda hız kontrol basamağının tanımlanması için yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden kinetik denklemler kullanılmaktadır.

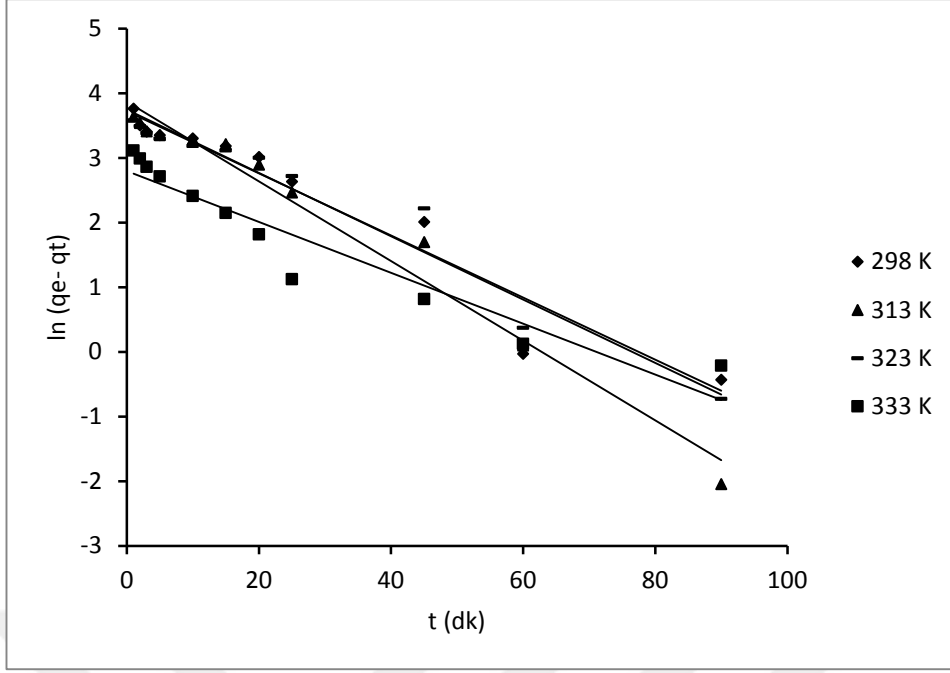
5.4.1. Yalancı birinci dereceden deklemler

Yalancı birinci dereceden denkleme ait k_1 ve q_e sabitleri, $\ln(q_e - q)$ 'ye karşılık t çizilen grafiği yardımıyla hesaplanmıştır. Önce eğim ve kayma değerleri bulunup akabinde sabitlerin hesabına gidilmiştir.

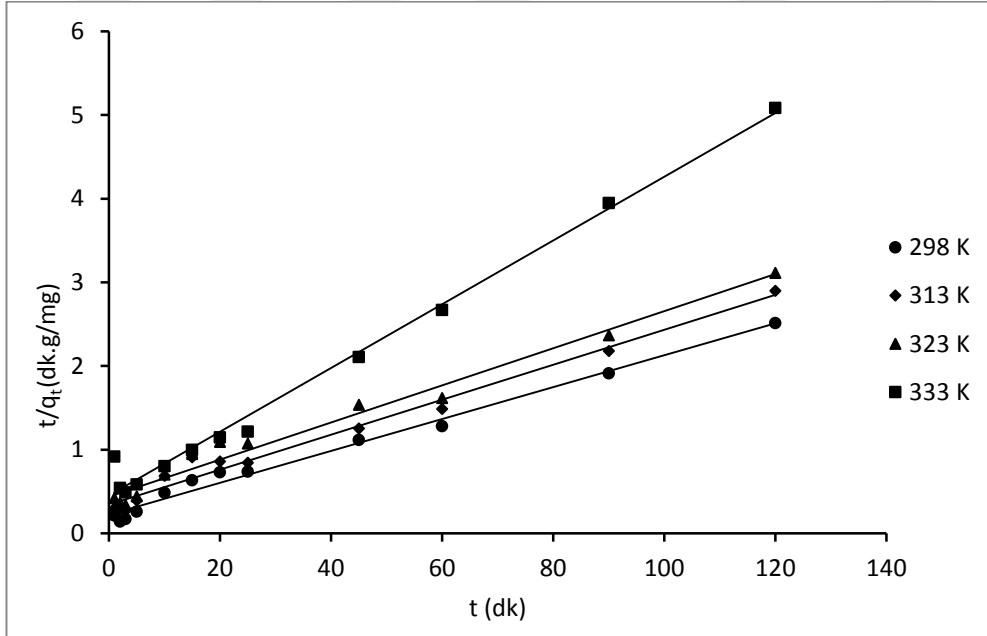
Farklı sıcaklıklar için yalancı birinci mertebeye kinetik denklem eğrileri Şekil 5.15'de verilmektedir. Denkleme ait sabitler ve korelasyon katsayısı değerleri Çizelge 5.6'da verilmektedir. k_1 denge sabiti değerleri artan sıcaklıkla birlikte değişiklik göstermektedir. q_e değerleri 16,4167; 42,393 mg/g aralığındaki değerlere karşılık gelmektedir. R^2 değerleri 0,9' un üstünde hesaplanmıştır.

5.4.2. Yalancı ikinci dereceden deklemler

Farklı sıcaklıklar için yalancı ikinci dereceden kinetik denklem eğrileri Şekil 5.16 verilmektedir.



Şekil 5.15 Farklı sıcaklıklarda Cu^{+2} iyonlarının biyosorpsiyonunda yalancı birinci dereceden dekleme grafiği



Şekil 5.16 Farklı sıcaklıklarda Cu^{+2} iyonlarının biyosorpsiyonunda ikinci dereceden yalancı dekleme grafiği

t/q_t 'ye karşılık t değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile eğim ve kayma değerleri hesaplanmıştır. Bu değerler kullanılarak k_2 ve q_e değerleri hesaplanmıştır. Çizelge 5.6'da q_e değerlerinin 26,2467 ile 52,3560 mg/g aralığında değiştiği görülmektedir. Korelasyon katsayısı değerleri ise 0,98 civarında hesaplanmıştır.

Gerek hesaplanan q_e değerleri gerekse yüksek korelasyon katsayısı değerlerinden kayısı çekirdeği kabuğunun yalancı ikinci dereceden kinetik denkleme uyduğu görülmektedir [64].

Kütle transfer katsayısı K_L artan sıcaklıkla beraber düşüş göstermektedir. Biyo sorpsiyonun sıcaklıkla düştüğü göz önünde bulundurulursa bu beklenen bir sonuçtur.

Çizelge 5.6 Farklı sıcaklıklarda Cu^{+2} iyonlarının biyosorpsiyonun kinetik sonuçları

	SICAKLIK			
	298 (K)	313 (K)	323 (K)	333 (K)
q_e (denge) (mg/g)	47,73935	41,38993	38,50678	23,60508
Yalancı Birinci Derece Denklem				
k_1 (1/dk)	0,049	0,0616	0,048	0,0394
q_e (mg/g)	42,393	47,956	41,3594	16,4167
R^2	0,9442	0,9732	0,9556	0,9144
Yalancı İkinci Derece Denklem				
k_2 (g/(mgdk)	$1,65 \times 10^{-3}$	$1,28 \times 10^{-3}$	$1,12 \times 10^{-3}$	$3,23 \times 10^{-3}$
q_e (mg/g)	52,3560	47,8467	45,0450	26,2467
R^2	0,9869	0,9803	0,9786	0,9897
k_L (cm/sn)	22,8290	14,7905	11,4705	11,2311

5.5. Adsorpsiyon Termodinamiği

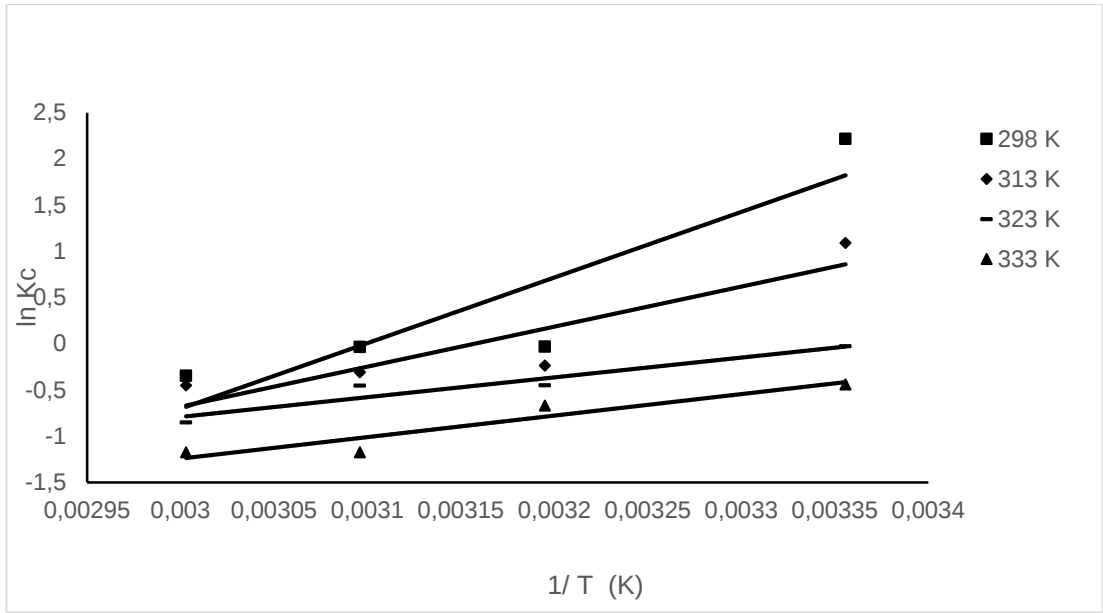
Cu⁺² iyonlarının biyosorpsiyonunda deneysel verilere dayanarak hesaplanan K_c değerleri kullanılmıştır. Van't Hoff denklemi;

$$\ln K_c = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (5.1)$$

lnK_c değerlerine geçilmiş, Van't Hoff denklemi yardımı ile çizilen 1/T- lnK_c grafiği Şekil 5.17'de verilmektedir.

Cu⁺² iyonlarının biyosorpsiyonunda elde edilen denge verileriyle çizilen grafik yardımıyla hesaplanan termodinamik veriler Çizelge 5.7'de verilmektedir. ΔH ve ΔS parametreleri 1/T'ye karşılık ln K_c değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle sırasıyla eğim ve kayma değerinden hesaplanmıştır.

Çizelge incelendiğinde ΔG değerleri negatif işaretli olarak görülmektedir. ΔG değerlerinin çalışılan tüm sıcaklıklar için negatif çıkması Cu⁺² iyonlarının kayısı çekirdeği kabuğu ile biyosorpsiyonun uygulanabilirliğini ve dışarıdan enerji gereksinimi olmadan kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. Genel itibariyle ΔH değerinin 0 ile (-20) kJ/ mol arasında olması olayın fiziksel adsorpsiyon olduğunu ifade ederken, (-80) ile (-400) kJ/ mol arasında olması ise olayın kimyasal adsorpsiyon olduğunu ifade etmektedir [65]. Bununla birlikte ΔH değerinin negatif değer alması, biyosorpsiyonunun ekzotermik olduğunu göstermektedir. Aynı zamanda ΔS'nin negatif değerler alıyor olması ise katı-çözelti ara yüzeyinde biyoadsorban üzerine metal iyonunun ilgili olduğunu veya biyoadsorban yüzeyinde metal iyonunun daha düzenli bir hal aldığını göstermektedir [66].



Şekil 5.17 Farklı sıcaklıklarda Cu^{+2} iyonlarının biyosorpsiyonunda termodinamik grafiği

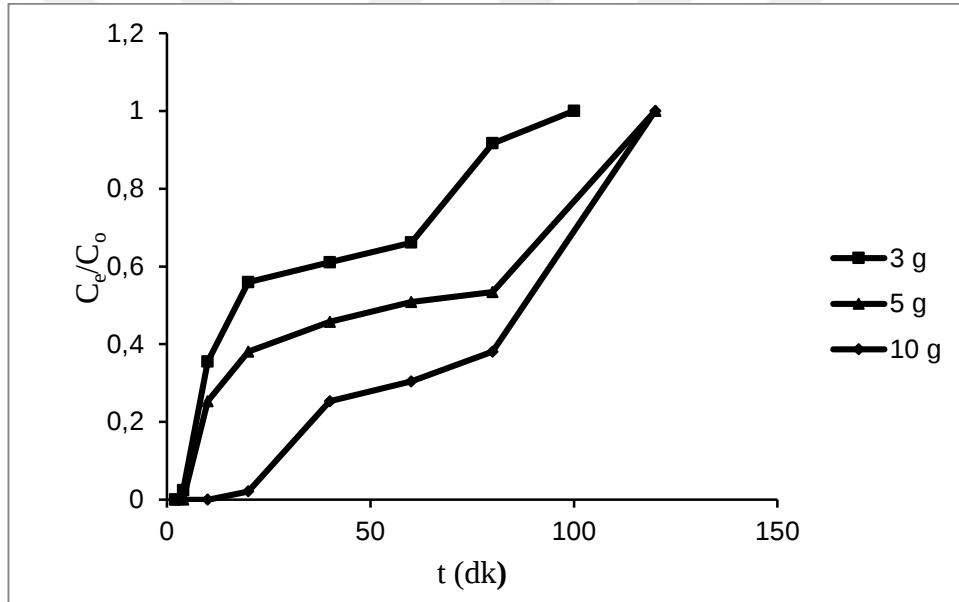
Çizelge 5.7. Farklı sıcaklıklarda Cu^{+2} iyonlarının biyosorpsiyonuna ait termodinamik parametreler

Sıcaklık (K)	ΔH (j/mol)	ΔS (j/mol.K)	ΔG (j/mol)
298	-59015,2	-182,899	-4511,29
313	-36033,8	-113,768	-4240,41
323	-17754,5	-59,8485	-1576,56
333	-19300,1	-68,2346	-3422,02

Sonuç itibariyle hesaplanmış olan değerlere bakıldığında termodinamik parametreler biyosorpsiyon olayların kendiliğinden gerçekleştiğini, ekzotermik olduğunu ve fiziksel biyosorpsiyonun etkin olduğunu göstermektedir.

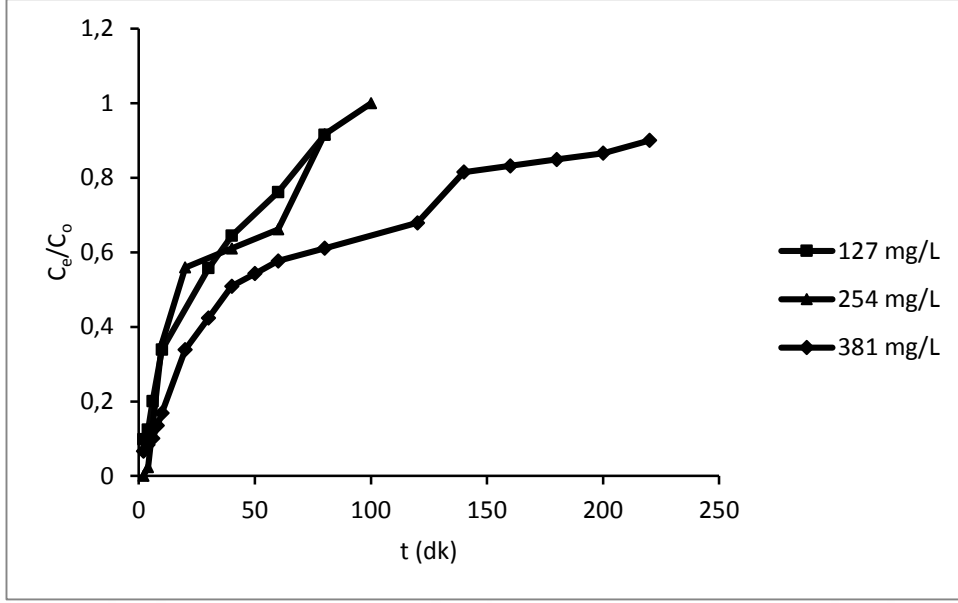
5.6. Sabit Yatak Kolon Biyosorpsiyonu

Sabit yatak kolon yöntemiyle Cu^{+2} iyonlarının biyosorpsiyonunda deneysel verilere dayanarak farklı konsantrasyon ve farklı biyoadsorban miktarlardaki biyosorpsiyonuna ilişkin çizilen grafikler Şekil 5.18 ve Şekil 5.19’de verilmektedir. Sabit yatak kolon parametreleri ise Çizelge 5.8’de verilmektedir.



Şekil 5.18 Sabit yatak kolonda farklı miktarlarda biyoadsorban için biyosorpsiyon kırılma eğrisi

($C_0 = 254 \text{ mg/L}$, Boyut = $[0,125 - 0,106] \text{ mm}$, $T = 298 \text{ K}$ $V = 5 \text{ mL/dk}$)



Şekil 5.19 Sabit yatak kolonda farklı konsantrasyonlarda biyoadsorban için biyosorpsiyon kırılma eğrisi

($m = 5$ g, Boyut= [0,125 – 0,106] mm, $T = 298$ K, $V = 5$ mL/dk)

Şekil 5.18 incelendiğinde biyoadsorban miktarı ile kırılma eğrisinin değişiklik gösterdiği görülmektedir. Yaklaşık olarak C/C_0 değerinin 0,10 olduğu bölgede t_b değerleri sırasıyla 30,8,10 dk olarak okunmuştur. 3g kayısı çekirdek kabuğunun kullanıldığı yatak çalışmalarında, 30 dk sonra kırılma noktasına ulaşılrken, çalışılan diğer miktarlar için bu sürenin daha kısa olduğu görülmektedir.

Şekil 5.19’da konsantrasyonun sabit yatak kolon çalışmasındaki etkisi incelenmiştir. Konsantrasyon arttıkça yatakta kalma zamanın arttığı şekilde görülmektedir. Kırılma noktası t_b sırası ile 6, 8, 15 dk olarak grafikten okunmaktadır (Çizelge 5.8). Artan konsantrasyonla birlikte q_e değerlerinde artma görülmektedir. En yüksek adsorplama kapasitesi 83,8 mg/g ile 381 mg/L Cu^{+2} konsantrasyonuna sahip çözeltinin kullanıldığı durum için belirlenmiştir.

EBRT değerleri yatak yüksekliği sabit kaldığından konsantrasyonun değiştiği çalışmalarda 0,94 olarak hesaplanmıştır. Yatak yüksekliğinin miktara bağlı olarak değişmesinden artan biyoadsorban miktarı ile 0,50 0,94 ve 1,74 olarak artış göstermektedir. Biyoadsorban tüketim hızı en fazla %33,33 değeri ile 10g kayısı çekirdeği kabuğu kullanılan biyosorpsiyon çalışmalarında elde edilmiştir.

Çizelge 5.8 Sabit yatak kolon parametreleri

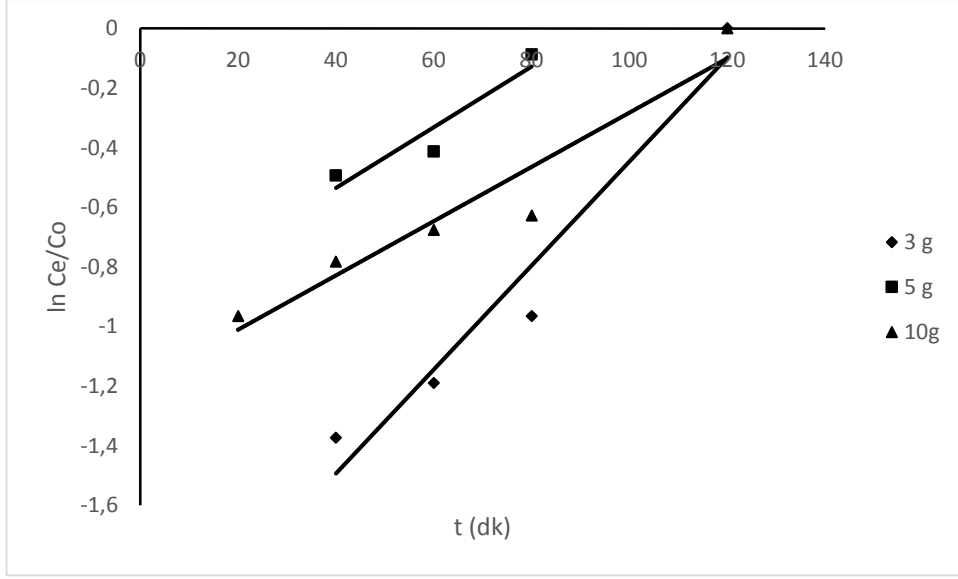
KOLON PARAMETRELERİ									
Cu ⁺² konsantrasyonu	t _d (dk)	t _t (dk)	t _b (dk)	H _b (cm)	H _{UNB} (cm)	q _e (mg/g)	EBRT	BV	AKH (%)
(mg/L)	Başlangıç Cu ⁺² Konsantrasyonunun Etkisi								
127	75	70	6	0,12	1,38	12,69	0,94	26,59	20,00
254	100	80	8	0,15	1,35	25,39	0,94	31,94	16,66
381	90	180	15	0,12	1,38	83,80	0,94	15,95	20,00
(g)	Biyoadsorban Miktarı Etkisi								
3	120	120	30	0,20	0,60	50,79	0,50	30,00	20,00
5	100	80	8	0,15	1,35	25,39	0,94	21,27	25,00
10	120	110	10	0,25	2,55	15,93	1,75	17,14	33,33

5.7. Modelleme Çalışmaları

Sabit yataklı kolon davranışını tanımlamak ve endüstriyel uygulamalar için ölçeklendirmek için üç model, Adams-Bohart, Thomas ve Yoon-Nelson modelleri tanımlanmıştır.

5.7.1. Adams-Bohart modelinin uygulaması

Deneyssel verilere dayanarak Adams-Bohart Modelinin için başlangıç Cu⁺² metal çözelti konsantrasyonu, biyoadsorban miktarı ve farklı konsantrasyonlarda göre çalışılmıştır. N₀ ve K_{AB}'nin Adams-Bohart model parametrelerini belirlemek için grafikler çizilmiştir.

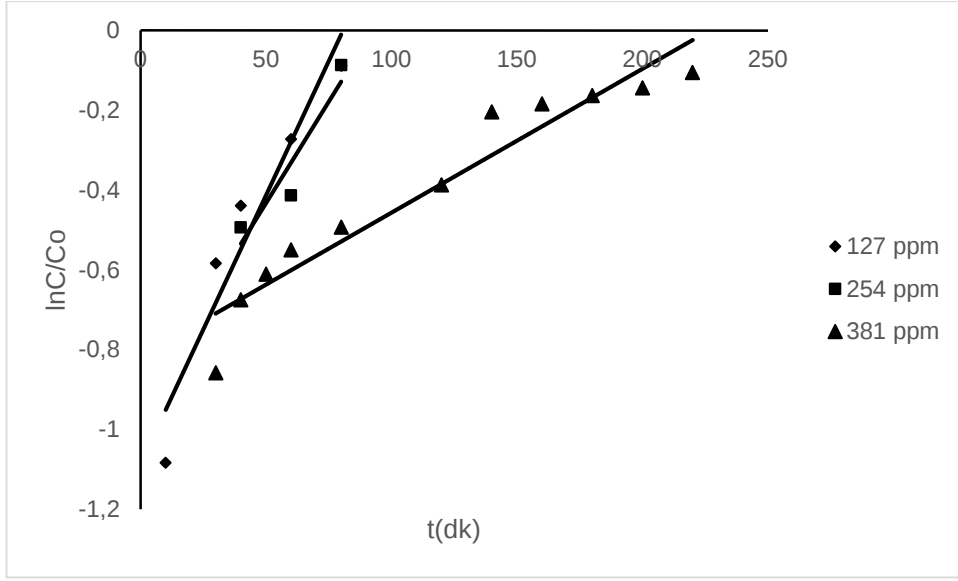


Şekil 5.20 Farklı biyoadsorban miktarlarında Adams-Bohart modeli
($C_0=254$ mg / L, $V = 5$ mL / dk $T= 298$ K)

Çizelge 5.9’da farklı biyoadsorban miktarları ve farklı konsantrasyonlar için hesaplanan Adams-Bohart modeli parametreleri verilmektedir. Çizelge incelendiğinde Adams-Bohart hız sabiti K_{AB} artan biyoadsorban miktarı ve artan konsantrasyon ile azalmaktadır. N_0 değeri ise artan konsantrasyon ile azalma göstermektedir.

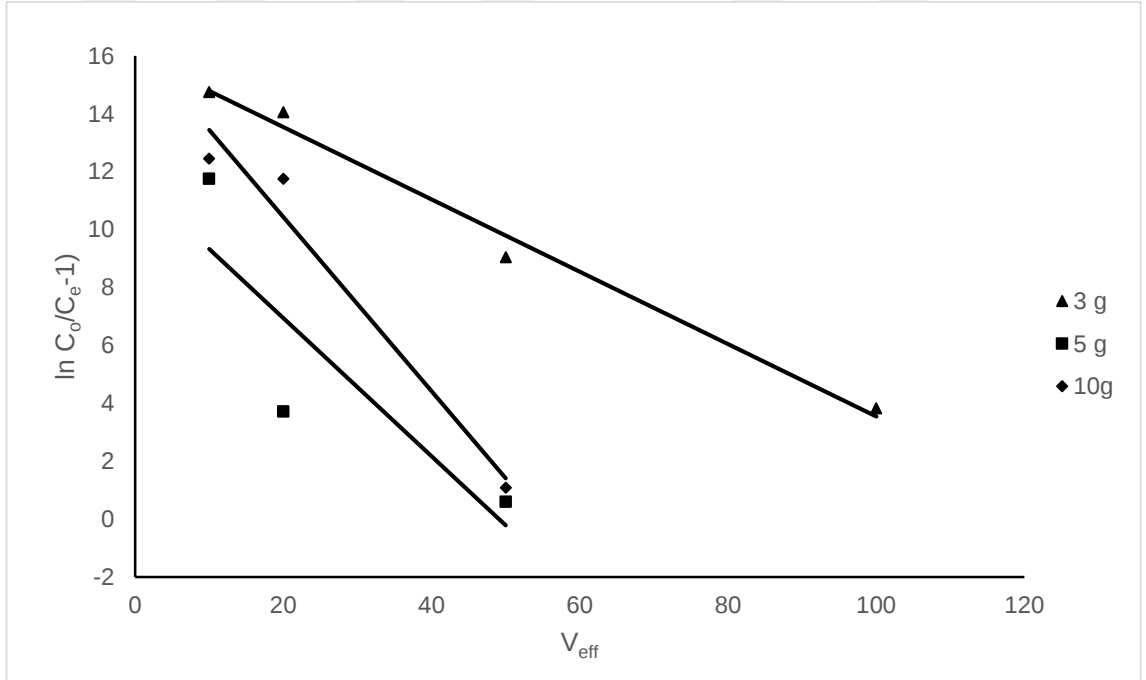
Çizelge 5.9 Farklı biyoadsorban miktarı ve farklı konsantrasyon miktarlarında Adams-Bohart modeli parametreleri

Biyoadsorban miktarı (g)	K_{AB} (mL/dk.mg)	N_0 (g/L)	R^2
3	$6,8 \times 10^{-5}$	$2,4 \times 10^{-5}$	0,9510
5	$4,0 \times 10^{-5}$	$1,1 \times 10^{-5}$	0,8913
10	$3,5 \times 10^{-5}$	$2,3 \times 10^{-5}$	0,9216
Konsantrasyon (mg/L)			
127	$1,0 \times 10^{-4}$	$3,4 \times 10^{-5}$	0,9208
254	$4,0 \times 10^{-5}$	$1,1 \times 10^{-5}$	0,8913
381	$9,4 \times 10^{-6}$	$2,3 \times 10^{-6}$	0,9227



Şekil 5.21 Farklı başlangıç Cu^{+2} konsantrasyonlarında Adams-Bohart modeli
($m = 5$ g, $V = 5$ mL / dk $T = 298$ K)

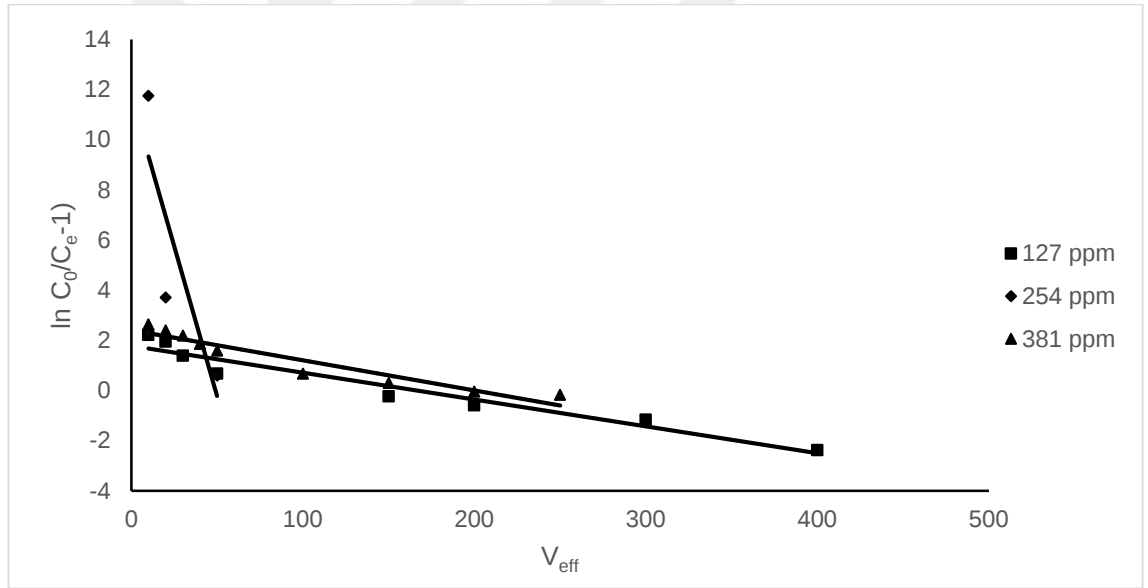
5.7.2. Thomas modelinin uygulanması



Şekil 5.22 Farklı biyoadsorban miktarlarında Thomas modeli
($C_0 = 254$ mg / L, $V = 5$ mL / dk $T = 298$ K)

Çizelge 5.10 Farklı biyoadsorban miktarı ve farklı konsantrasyon miktarlarında Thomas modeli parametreleri

Biyoadsorban miktarı (g)	q_0 (mg/g)	K_{Th} (mL/ mg.dk)	R^2
3	10,87	$2,4 \times 10^{-4}$	0,9883
5	25,46	$4,6 \times 10^{-4}$	0,7442
10	13,89	$5,9 \times 10^{-4}$	0,9650
Konsantrasyon (mg/L)			
127	1,528	$7,0 \times 10^{-3}$	0,9398
254	25,46	$4,6 \times 10^{-4}$	0,7442
381	160,32	$1,5 \times 10^{-4}$	0,9156

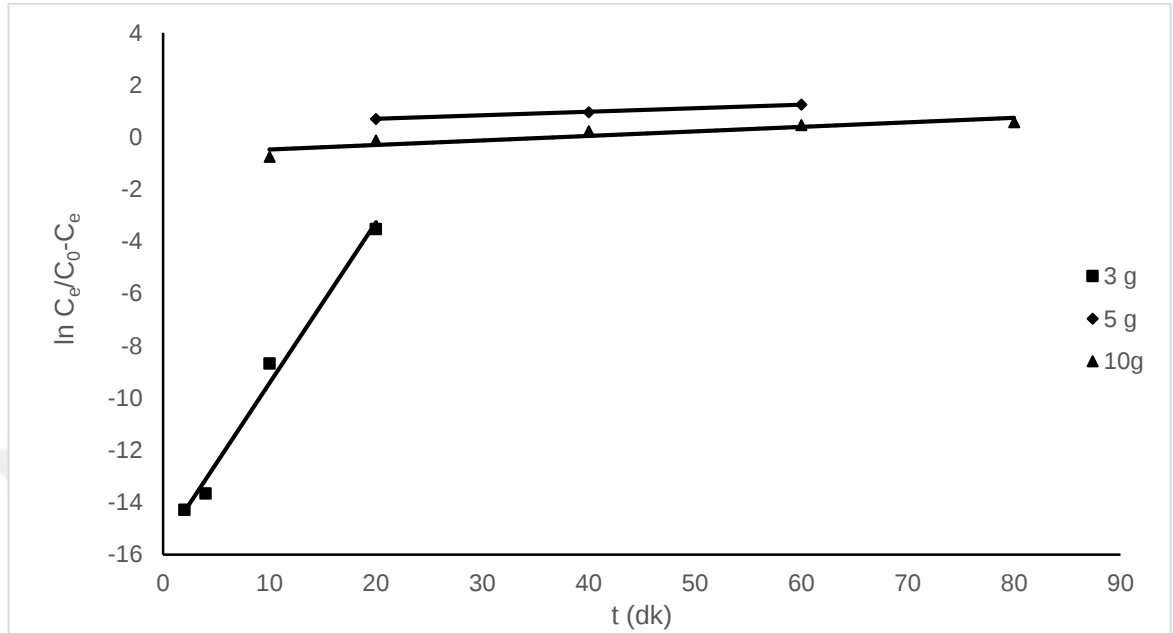


Şekil 5.23 Farklı başlangıç Cu^{+2} konsantrasyonlarında Thomas modeli

($m = 5$ g, $V = 5$ mL / dk $T = 298$ K)

Thomas modeline ait parametre değerleri Çizelge 5.10'da verilmektedir. Çizelge incelendiğinde miktar arttıkça K_{Th} değerlerinin arttığı, artan konsantrasyon değerlerinde ise azaldığı görülmektedir.

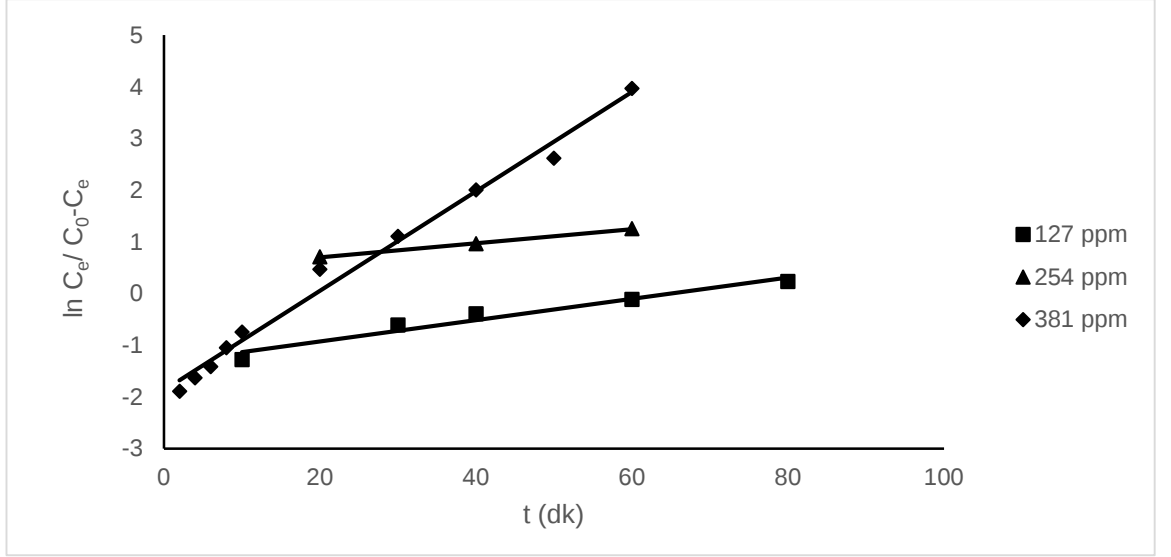
5.7.3. Yoon-Nelson modelinin uygulanması



Şekil 5.24 Farklı biyoadsorban miktarlarında Yoon-Nelson modeli
($C_0 = 254 \text{ mg / L}$, $V = 5 \text{ mL /dk}$ $T = 298 \text{ K}$)

Çizelge 5.11 Farklı biyoadsorban miktarı ve farklı konsantrasyon miktarlarında Yoon-Nelson modeli Parametreleri

Biyoadsorban miktarı (g)	τ (dk)	K_{YN} (1/dk)	R^2
3	25,2708	0,6166	0,9878
5	6,3449	6,3449	0,7903
10	36,9017	0,0173	0,8490
Konsantrasyon (mg/L)	τ (dk)	K_{YN} (1/dk)	R^2
127	64,8349	0,0206	0,9583
254	6,3449	0,0258	0,7903
381	19,4178	0,0962	0,9892



Şekil 5.25 Farklı başlangıç Cu^{+2} konsantrasyonlarında Yoon-Nelson modeli
($m = 5 \text{ g}$, $V = 5 \text{ mL}$ / dk $T=298 \text{ K}$)

Yoon-Nelson modeli ait parametre değerleri Çizelge 5.11’da verilmektedir. Çizelge incelendiğinde 5g biyoadsorban için maksimum K_{YN} değerleri elde edildiği görülmektedir. Sabit yatak modelleme çalışmaları sırasındaki R^2 değerleri dikkate alındığında en iyi sonuçların biyoadsorban miktarının 3g, Cu^{+2} konsantrasyon değerinin 381 mg/L olduğu değerlerde bulunmaktadır. Yoon-Nelson modeli bu parametrelerde 0,98’in üzerindeki R^2 değerleri ile en iyi sonuç vermektedir.

5.8. Sonuçlar ve neriler

5.8.1. Sonuçlar

Bu tez çalışmasında kayısı çekirdeği kabuğu zerine Cu^{+2} iyonlarının biyosorpsiyonu incelenmiş ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- Biyoadsorbanın yüzey özelliklerinin belirlenmesi amacı ile yapılan karakterizasyon çalışmalarında % 46,32 oranında C miktarı elementel analiz sonuçları doğrultusunda belirlenmiştir. Yapının amorf bir durumda olduğu XRD analizi ile mikro gözenekli kayısı çekirdeği kabuğu SEM analizinden görülmektedir. Aromatik hidrokarbon pikleri alifatik yapıya ait fonksiyonel gruplar FTIR analizi ile tanımlanmıştır.
- Kayısı ekirdeği zerine Cu^{+2} iyonlarının biyosorpsiyonunda uygun koşulların belirlenebilmesi için biyoadsorban miktarı, boyutu, Cu^{+2} konsantrasyonu, biyosorpsiyon sıcaklığı, süresi ve karıştırma hızı deneyleri yapılmıştır. 0,125-0,106 mm boyut aralığında; 0,2 g biyoadsorbanın kullanıldığı, başlangıç Cu^{+2} konsantrasyonun 381 mg/L alındığı, 298 K’de 400 rpm’de 1saat karıştırmanın gerçekleştiği deneylerde maksimum giderim verim elde edilmektedir.
- Kayısı ekirdeği kabuğu ile Cu^{+2} iyonunun biyosorpsiyonunda maksimum giderim verim % 50 civarında hesaplanmıştır.
- Biyosorpsiyon denge verilerinin değerlendirilmesinde Langmuir, Freundlich ve D-R (Dubinin ve Radushkevich) izoterm eşitlikleri kullanılmıştır. R^2 değerleri dikkate alındığında Langmuir izotermine uyum gözlenmektedir.
- Kinetik verilerin değerlendirilmesinde kullanılan yalancı ikinci mertebe kinetik modele uyum belirlenmiştir. Negatif hesaplanan ΔG değeri olayın kendiliğinde gerçekleştiğini göstermektedir.
- Sabit yatak biyosorpsiyon çalışmaları sonrasında maksimum biyosorpsiyon kapasitesi 83,8 mg/g olarak 381 mg/L başlangıç konsantrasyonunda Cu^{+2} zeltisinin kullanıldığı çalışmalarda elde edilmiştir. EBRT değeri en yüksek 1,75; BV değeri en yüksek; 31,94 ve AKH değeri ise en yüksek; %33,33 olarak hesaplanmıştır.

- Sabit yatak modelleme çalışmalarında 381 mg/L kullanıldığı konsantrasyon değeri ve 3 g biyoadsorban miktarında 0,98'in üzerinde hesaplanan R^2 değerleri ile Yoon-Nelson modeline uyumu gözlenmektedir.

Yukarıda sıralanan sonuçlar doğrultusunda Malatya yöresi kayısı çekirdeği kabuğunun Cu^{+2} iyonlarının biyosorpsiyonunda gerek sürekli gerekse kesikli sistem biyosorpsiyon işlemlerinde kullanılabileceği görülmektedir.

5.8.2. Öneriler

Bu çalışma temel alınarak literatüre katkı yapabilecek öneriler aşağıda verilmektedir.

- Kayısı çekirdeği kabuğunun modifikasyonu ile gözenek yapısında iyileştirmeler yapılarak biyosorpsiyon kapasitesi artırabilir.
- Cu^{+2} iyonu ile birlikte Cd^{+2} Ni^{+} Pb^{+2} gibi ağır metallerin biyosorpsiyon çalışmaları incelenebilir.
- Ülkemiz tarım ülkesi olduğundan farklı tarımsal atıklar ile biyosorpsiyon çalışmaları tasarlanabilir.
- Kinetik ve denge hesaplamalarında kullanılan denklemlere ek olarak farklı denklemlerde de hesaplamalar gerçekleştirilebilir.

6. KAYNAKLAR

- [1] Aziz Şencan. *Sulu Çözelti ve Deri Endüstrisi Atıksuyundan Cr⁺⁶ İyonunun Aktif Çamur Biyokütlesi İle Biyosorpsiyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, 2006
- [2] Özge Cebeci. *Boyaların Sentetik Tekstil Atık Suyundan Biyosorpsiyonla Giderimi*. Yüksek Lisans, Gazi Üniversitesi, 2014
- [3] Handan Uçun. *Sarıçam kozalağı biyoması kullanılarak atıksulardaki ağır metallerin biyosorpsiyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, 2009
- [4] Rasim Hamutoğlu, Adnan Berk Dinçsoy, *Biyosorpsiyon, adsorpsiyon ve fitoremediasyon yöntemleri ve uygulamaları*, **Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi**, 69(4): (2012) 235-53
- [5] Tekin Şahan. *Atık Sularda Bulunan Bazı Ağır Metallerin Biyosorpsiyon İle Uzaklaştırılması Ve Biyosorpsiyon Koşullarının Optimizasyonu*. Doktora Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, 2008
- [6] Zeynep TURAN. *Atıksulardan Cr⁺⁶ İyonunun Biyosorpsiyon Yöntemi İle Giderimi*, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, 2012
- [7] Caner Deniz. *Ağır Metal Ve Renk İçeren Atıksuların Gideriminin Adsorpsiyon/Biyosorpsiyon Yöntemleriyle Araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, 2010
- [8] Adem Yağız. *Kivi Kabuğu (Ordu) Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Tekstil Boyar Maddelerin Adsorpsiyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Ordu Üniversitesi, 2016
- [9] Tuğba Kılıçer. *Malatya 1. organize sanayi bölgesi atık suyunun aktif karbon, zeolit ve ozon kullanılarak arıtımının incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, 2006
- [10] Yüksel Sarıkaya, *Fizikokimya*, Gazi Büro Kitabevi, Ankara, 1993.
- [11] I. Langmuir, *The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum*, **Journal of the American Chemical Society**, 40, (1918) 1361-1368.
- [12] H. M. F. Freundlich, *Über dye adsorption in lusungen*, **The Journal of Physical Chemistry**, 57, (1906) 385-470.
- [13] M.M Dubinin, *The equation of the characteristic curve of the activated charcoa*. Proc. Acad. Sci. USSR Phys. Chem. Sect., 1947. 55: p. 331–337.

- [14] Sevil Mutlu. *Fındık Kabuğu Ve Üzüm Çekirdeğinden Üretilen Aktif Karbonlar İle Kurşun İyonlarının Adsorpsiyonu*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, 2008
- [15] Y. S. Ho, G. McKay, *Sorption of dye from aqueous solution by peat*, **Chemical Engineering Journal**, 70 (1998), 115-124.
- [16] Y.S. Ho, G. McKay, *Pseudo-second order model for sorption processes*, **Process Biochemistry**, 34 (1999) 451-455.
- [17] Li, W. Zhang, L., Peng, J., Li, N., Zhang, S. and Guo, *Tobacco stems as a low cost adsorbent for the removal of Pb(II) from wastewater, Equilibrium and kinetic studies*, **Industrial Crops and Products**, 28 (2008) 294–302.
- [18] Gupta, N. Amritphale, *Removal of lead from aqueous solution by hybrid precursor prepared by rice hull*, **Journal of Hazardous Materials**, 163 (2008) 1194- 1198.
- [19] W. J. Weber, J. C. Morris, *Kinetics of adsorption on carbon from solution*, **Eng Div. Am. Sec. Civil Eng.** 89 (1963), 31-58.
- [20] B. A. Duri, G. McKay, *Use of adsorbents for Removal of Pollutants From Wastewaters*, **CRC Pres, Boca Rotan FL**, 1996.
- [21] J.P. Chen, M.S. Lin, *Equilibrium and kinetics of metal ion adsorption onto a commercial H-type granular activated carbon; experimental and modeling studies*, **Water Res.** 35; (2001) 2385–2394.
- [22] Z. Aksu, F. Gönen, *Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: Prediction of breakthrough curves*, **Process Biochem.** 39 (2004) 599–613.
- [23] Rao JR, T. Viraraghavan, *Biosorption of phenol from a aqueous solution by Aspergillus niger biomass*. **Bioresour Technol**;85: (2002) 165–71.
- [24] M. Lehmann, A. Zouboulis, K. Matis, *Modelling the Sorption of Metals from Aqueous Solutions on Goethite Fixed-Beds*, (2001) 121-128.
- [25] S. Ghorai, K.K. Pant, *Investigations on the Column Performance of Fluoride Adsorption by Activated Alumina in a Fixed-Bed*, **Chemical Engineering Journal**, Vol.98, No. 1-2, (2004) 165-173.

- [26] Çiğdem Sarıcı-Özdemir, *Modeling of tartrazine adsorption onto activated carbon fiber in a continuous fixed-bed reactor*, **Desalination and Water Treatment**, 46:1-3,(2012) 234-243.
- [27] J.P. Chen, X. Wang, *Removing Copper, Zinc, and Lead Ion by Granular Activated Carbon in Pretreated Fixed Bed Columns*, **Separation and Purification Technology**, Vol.19, (2000) p. 157-167.
- [28] J.Paul Chen J, J.T. Yiacoumi, *Effects of Chemical and Physical Properties of Influent on Copper Sorption onto Activated Carbon Fixed-Bed Columns*”, **Water Air Soil Pollution** Vol. 41, (2003) p.1635-1644.
- [29] G. McKay, M.J. Bino, *Simplified Optimization Procedure for Fixed Bed Adsorption Systems*, **Water Air Soil Pollution**, Vol. 51, (1990) p. 33-41.
- [30] Ko D.C.K., Lee V.K.C., Porter J.F., McKay G., *Improved Design and Optimization Models for the Fixed Bed Adsorption of Acid Dye and Zinc Ions from Effluents*, **J.Chem. Technol. Biotechnol.** Vol. 77, (2002) p. 1289-1295.
- [31] Sonay Alemdar, *Biyosorpsiyon Yöntemi İle Kadmiyum Giderimi*, Yüksek Lisans Tezi, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, 2011
- [32] AC. Texier, Y. Andres, C. Faur-Brasquet, *Fixed-bed study for lanthanide (La, Eu, Yb) ions removal from aqueous solutions*, 2002
- [33] G. Bohart, E.Q. Adams, *Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine*. **J Am Chem Soc**;42: (1920) 523–44.
- [34] H.C. Thomas, *Heterogeneous ion exchange in a flowing system*, **J. Am. Chem. Soc.** 66 (1944) 1664–1666.
- [35] WT. Tsai, CY. Chang, CY. Ho, LY. Chen LY., *Adsorption properties and breakthrough model of 1,1-dichloro-1-fluoroethane on activated carbons*, **J Hazard Mater**;69: (1999) 53–66.
- [36] YH. Yoon YH, JH. Nelson JH. *Application of gas adsorption kinetics. I. A theoretical model for respirator cartridge service time*. **Am Ind Hyg Assoc J**;45: (1984) 509–16.
- [37] Nazan Poyraz. *Malatya Yöresinde Yetişen Kayısı Türlerinin tohumlarında Amigdalın Miktarının Hplc Yöntemiyle Belirlenmesi*, uzmanlık tezi, İnönü üniversitesi , 2013

- [38] Asma BM. Her Yönüyle Kayısı, Ankara: Uyum Ajans, 2011
- [39] MN. Demirtaş, K.Öztürk, Ş. Fidan, Kayısı yetiştiriciliği. Meyvecilik Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü Yayın No:2.Malatya: 2006
- [40] İ Gezer, T. Pektekin, H. Aygöl, H. Polat. BİLSAM Malatya Kayısı Raporu Malatya 2009.
- [41]Yıldız F. *New technologies in apricot processing. Journal of Standard (Apricot Special Issue)* Ankara 1994; 67–9.
- [42] Kemal Yaman, *Bitkisel Atıkların Değerlendirilmesi ve Ekonomik Önemi, Karabük Üniversitesi, Orman Fakültesi Dergisi*, 2012,
- [43] Milan Gorgievski, Dragana Bozic, *Kinetics, equilibrium and mechanism of Cu^{+2} , Ni^{+2} and Zn^{+2} ions biosorption using wheat straw*, **Ecological Engineering** 58 (2013) 113– 122
- [44] D. Bulgariu, Laura Bulgariu, *Equilibrium And Kinetics Studies Of Heavy Metal Ions Biosorption On Green Algae Waste Biomass*, **Bioresource Technology** 103 (2012) 489–493
- [45] F. Coelho, Jr. Gonçalves, *Removal of metal ions Cd (II), Pb (II), and Cr (III) from water by the cashew nut shell Anacardium occidentale*, **Ecological Engineering** 73 (2014) 514–525
- [46] M. Pejic, M. Marija , D. Ivana Pajic, *Mathematical modeling of heavy metal ions (Cd^{2+} , Zn^{2+} and Pb^{2+}) biosorption by chemically modified short hemp fibers*, **Chemical Engineering Journal** 172 (2011) 354– 360
- [47] U. Farooq, A. Kozinski, *Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents – A review of the recent literature*, **Bioresource Technology** 101 (2010) 5043–5053
- [48] M. Ciban, T. Klasnja, *Study of the biosorption of different heavy metal ions onto Kraft lignin*, **Ecological Engineering** 37 (2011) 2092– 2095
- [49] Y.Bulut, Z.Tez, *Adsorption studies on ground shells of hazelnut and almond*, **Journal of Hazardous Materials** 149 (2007) 35–41
- [50] İ.Adelfattaha, A. Ismail, *Biosorption of Heavy Metals Ions in Real Industrial Wastewater Using Peanut Husk as Efficient and Cost Effective Adsorbent*, **Manuscript**, 2016 27-10
- [51] W. Phetphaisit, S. Yuanyang, *Polyacrylamido-2-methyl-1-propane sulfonic acid-grafted-natural rubber as bio-adsorbent for heavy metal removal from aqueous*

standard solution and industrial wastewater, **Journal of Hazardous Materials** 301 (2016) 163–171

[52] W. Francisco, G. Oliveria Andre, *Green coconut shells applied as adsorbent for removal of toxic metal ions using fixed bed column technology*, **Journal of Environmental Management** 91 (2010) 1634–1640

[53] D. Bozic, V. Stankovic, *Adsorption of heavy metal ions by sawdust of deciduous trees*, **Journal of Hazardous Materials** 171 (2009) 684–692

[54] Chahrazed Djilani, Rachida Zaghdoudi, *Adsorption of dyes on activated carbon prepared from apricot stones and commercial activated carbon*, **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, (2015) 112–121

[55] Cigdem Şentorun Shalaby, Mine G. Uçak-Astarlıoğlu, *Preparation and characterization of activated carbons by one-step steam pyrolysis/activation from apricot Stones*, *Science direct*, **Mesoporous Materials** 88 (2006) 126–134

[56] E. Genceli, E. Apak, *Preparation, modification, and characterization of pitches from apricot Stones*, **Fuel Processing Technology**, (2002) 97–107

[57] Fatih Kiliç, Çiğdem Sarici-Özdemir, *Experimental and modeling studies of methylene blue adsorption onto particles of peanut Shell*, **Particulate Science and Technology**, 34:6 (2016) 658–664

[58] Çiğdem Sarici-Özdemir, Fatih Kiliç, *Kinetics behavior of methylene blue onto agricultural waste*, **Particulate Science and Technology**, 36:2 (2016) 194–201

[59] Chao Hu, Pengfei Zhu, *Comparative adsorption of Pb(II), Cu(II) and Cd(II) on chitosan saturated montmorillonite: Kinetic, thermodynamic and equilibrium studies*, **Applied Clay Science** 143 (2017) 320–326

[60] Meenal Gupta, Harsh Gupta, *Adsorption of Cu(II) by low cost adsorbents and the cost analysis*, **Environmental Technology & Innovation** 10 (2018) 91–101

[61] Wu Long, Wan Wenjie, *Surface modification of phosphoric acid activated carbon by using nonthermal plasma for enhancement of Cu(II) adsorption from aqueous solutions*, **Separation and Purification Technology** 197 (2018) 156–169

[62] E. Gunasundari, Senthil Kumar, *Adsorption isotherm, kinetics and thermodynamic analysis of Cu(II) ions onto the dried algal biomass (Spirulina platensis)*, **Journal of Industrial and Engineering Chemistry** 56 (2017) 129–144

- [63] W. Xiao Tang , Z. Zhen Li , Yun M. Chen, Yan Wang, *Removal of Cu(II) from aqueous solution by adsorption on Chinese Quaternary loess: Kinetics and equilibrium studies*, **Journal of Environmental Science and Health**, 43:7 (2008) 779-791
- [64] Wang Weiqiang, Yatao Zhang, Yanrong Yue, *Adsorption of Cu(II) from Aqueous Solution by Porous $Mn_3[Co(CN)_6]_2 \cdot nH_2O$ Nanospheres*, **Separation Science and Technology**, 49: (2014) 232–240
- [65] Waranusantigul, P. Pokethitiyook, P. Krudatrachde, M. Upatham, *Kinetics of basic dye (Methylene Blue) biosorption by giant duckweed (Spirodela polyrrhiza)*. **Environmental Pollution**, 125(3): (2003) 385– 392.
- [66] Padmavathy, *Biosorption of nickel(II) ions by baker's yeast: Kinetic, thermodynamic and desorption studies*, **Bioresource Technology**. 99: (2008) 3100–3109

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Hayrunnisa VARLIKLIÖZ

Doğum Yeri: MALATYA

Doğum Tarihi: 13/06/1987

E-Posta: hayrunnisa_987@hotmail.com

Lisans: İnönü Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü
(2007-2013)