

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ



**BİLECİK ŞEYH EDEBALI
ÜNİVERSİTESİ**

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

***Rhizopus arrhizus*, AKTİF KARBON ve AMBERLYST
KULLANILARAK ERIOCHROME BLACK T’NİN SULU
ÇÖZELTİDEN GİDERİMİNİN İNCELENMESİ**

Kader ÇETİNBAS

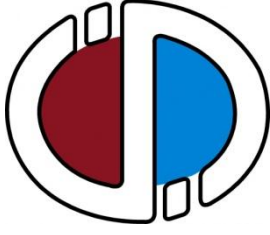
Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı

Yrd. Doç. Dr. Hülya SİLAH

BİLECİK, 2014

Ref. No: 10049818



ANADOLU ÜNİVERSİTESİ



**BİLECİK ŞEYH EDEBALI
ÜNİVERSİTESİ**

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

***Rhizopus arrhizus*, AKTİF KARBON ve AMBERLYST
KULLANILARAK ERIOCHROME BLACK T’NİN SULU
ÇÖZELTİDEN GİDERİMİNİN İNCELENMESİ**

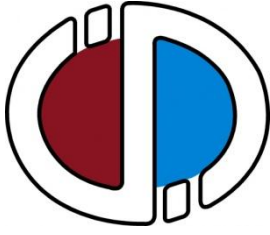
Kader ÇETİNBAS

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı

Yrd. Doç. Dr. Hülya SİLAH

BİLECİK, 2014



ANADOLU UNIVERSITY



**BİLECİK ŞEYH EDEBALI
UNIVERSITY**

**Graduate School of Sciences
Department of Chemistry**

**INVESTIGATION OF REMOVAL OF ERIOCHROME BLACK T
FROM AQUEOUS SOLUTIONS USING BY *Rhizopus arrhizus*,
ACTIVE CARBON AND AMBERLYST**

Kader ÇETİNBAS
Master's Thesis

**Thesis Advisor
Assist. Prof. Hülya SİLAH**

BİLECİK, 2014

TEŞEKKÜR

Bilimsel çalışmalara başlangıç adımım olan bu tez çalışmamın planlanması, uygulanması ve kontrol aşamalarını titizlikle yürüten danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Hülya SİLÂH'a teşekkürlerimi sunarım.

Bilgi ve tecrübeleri ile tez çalışmama büyük katkı sağlayan Yrd. Doç. Dr. Ülküye DUDU GÜL'e ve laboratuvar çalışmalarında yardımını esirgemeyen yüksek lisans öğrencisi Esra DAĞDELEN'e teşekkür ederim.

Hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen annem ve babam Celal ve Semra ÖZ'e kardeşlerim Kaşif ve Tuba ÖZ'e teşekkür ederim.

Bu süreçte benden desteğini esirgemeyen eşim Murat ÇETİNBAŞ'a, oğullarım Muhammed Ali ve Melih Talha'ya teşekkürlerimi sunarım.



BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS

JÜRİ ONAY FORMU

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ..12/08/2014..tarih ve ...36/1..... sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından ..01/09/2014...tarihinde tez savunma sınavı yapılan Kader ÇETİNBAS'ın "Rhizopus Arrhizus, Aktif Karbon ve Amberlyst Kullanılarak Eriochrome Black T'nin Sulu Çözeltiden Gideriminin İncelenmesi" başlıklı tez çalışması Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak oy birliği/oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Yrd. Doç. Dr. Hülya SİLAH

ÜYE : Yrd. Doç. Dr. Halil BERBER

ÜYE : Yrd. Doç. Dr. Dilek ÜNAL ÖZAKÇA

ONAY

Bilecik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Adsorbent olarak *Rhizopus arrhizus*, aktif karbon ve amberlyst kullanılarak Eriochrome Black T'nin sulu çözeltiden giderimi çalışılmıştır. Eriochrome Black T'nin giderimi üzerine pH'nın ve başlangıç derişiminin etkisi incelenmiştir. Adsorpsiyon çalışmaları sonucunda Eriochrome Black T'nin *Rhizopus arrhizus* ve aktif karbon tarafından etkin bir şekilde giderildiği görülmüştür. Her üç adsorbent için en yüksek yüzde giderim değerleri pH 2'de gözlenmiştir. *Rhizopus arrhizus* ve Amberlyst A21 için dengeye varma süresi 24 saat, aktif karbon için ise 10 saat olarak belirlenmiştir. Dengeye varma süresi sonunda *Rhizopus arrhizus*, aktif karbon ve Amberlyst A21 için % giderim değerleri sırasıyla % 89,14; % 95,24 ve % 66,17 olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyon denge verileri Langmuir, Freundlich, Temkin izoterm modellerine göre incelenmiştir. Ayrıca yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve parçacık içi difüzyon modelleri kullanılarak kinetik incelemeler yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, *Rhizopus arrhizus*, Aktif Karbon, Amberlyst, Eriochrome Black T.

ABSTRACT

Removal of Eriochrome Black T from aqueous solutions was studied by using *Rhizopus arrhizus*, active carbon and Amberlyst A21 as adsorbents. Effects of pH and initial concentration on removal of Eriochrome Black T were investigated. As a result of adsorption studies; it was seen that Eriochrome Black T was removed effectively by *Rhizopus arrhizus* and active carbon. The maximum percentage removal for all the tested three adsorbents was observed at pH 2.0. The adsorption equilibrium time was determined as 24 hours for *Rhizopus arrhizus* and Amberlyst A21, 10 hours for active carbon. At the end of equilibrium time; the percentage removal for *Rhizopus arrhizus*, active carbon and Amberlyst A21 were calculated as % 89.14; % 95.24 and % 66.17 respectively. Adsorption equilibrium data were examined according to Langmuir, Freundlich and Temkin isotherm models. The kinetic investigations were carried out using by pseudo first order, pseudo second order and intra particle diffusion kinetic models.

Key Words: Adsorption, *Rhizopus arrhizus*, Active Carbon, Amberlyst, Eriochrome Black T.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

JÜRİ ONAY FORMU

TEŞEKKÜR

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xii
GİRİŞ.....	1
1. GENEL BİLGİ.....	3
1.1. Fiziksel Arıtma Sistemleri.....	3
1.2. Kimyasal Arıtma.....	4
1.2.1. Nötralizasyon.....	4
1.2.2. Koagülasyon ve Flokülasyon.....	4
1.2.3. Kimyasal Oksidasyon.....	5
1.3. Biyolojik Arıtma.....	6
1.4. İleri ve Son Arıtma Yöntemleri.....	9
1.5. Adsorpsiyon	9
1.6. Adsorpsiyon İzotermi.....	10
1.6.1. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi	10
1.6.2. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi	11
1.6.3. Temkin İzotermi.....	12
1.7. Adsorpsiyon Kinetiği.....	12
1.7.1. Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model.....	13
1.7.2. Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model.....	13
1.7.3. Partikül İçi Difüzyon Modeli.....	13
1.8. Adsorpsiyon Termodinamiği	14
1.9. Adsorbentler.....	14

1.9.1. <i>Rhizopus arrhizus</i>	15
1.9.2. Aktif Karbon.....	15
1.9.3. Amberlyst A21.....	16
1.10. Boyar Maddeler.....	17
1.11. Eriochrome Black T	21
1.12. Literatürde Yer Alan Çalışmalar.....	21
2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	27
2.1. Tez Çalışmasında Kullanılan Biyosorbent ve Adsorbentler	27
2.1.1. Aktif Karbon.....	27
2.1.2. <i>Rhizopus arrhizus</i> Biyosorbentinin Hazırlanması.....	27
2.1.3. Amberlyst A21.....	27
2.2. Eriochrome Black T Çözeltisi	27
2.3. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar.....	28
2.4. Kullanılan Yöntem	28
2.5. FT-IR Analizi.....	28
3. DENEYSEL BULGULAR	29
3.1. Eriochrome Black T'nin Giderimi Üzerine pH ve Temas Süresinin Etkisi.....	29
3.2. Eriochrome Black T'nin Giderimi Üzerine Adsorbent Miktarının Etkisi.....	36
3.3. Eriochrome Black T'nin Giderimi Üzerine Başlangıç Derişiminin Etkisi.....	36
3.4. İzoterm İncelemeleri.....	43
3.4.1. Eriochrome Black T'nin Aktif Karbon ile Adsorpsiyonunda İzoterm İncelemeleri	44
3.4.2. Eriochrome Black T'nin <i>Rhizopus arrhizus</i> ile Biyosorpsiyonunda İzoterm İncelemeleri.....	47
3.4.3. Eriochrome Black T'nin Amberlyst A21 ile Adsorpsiyonun İzoterm İncelemeleri.....	51
3.5. Kinetik İncelemeler.....	53
3.5.1. Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model.....	53
3.5.2. Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model.....	57
3.5.3. Partikül İçi Difüzyon Modeli İncelemesi.....	60

3.6. Adsorpsiyon Termodinamik İncelenmesi.....	63
3.7. FT-IR Analizi Değerlendirilmesi.....	65
SONUÇLAR.....	67
KAYNAKLAR.....	71
ÖZGEÇMİŞ.....	78

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 1.1:	Endüstriyel atıklardan boyar maddelerin uzaklaştırılması için kullanılan mevcut yöntemlerin avantajları ve dezavantajları.....	19
Çizelge 3.1:	Farklı pH'larda Eriochrome Black T'nin aktif karbonun yüzeyine adsorpsiyonunda C_e , C_{ads} , q_e ve % giderim değerlerinin zamanla değişimi	30
Çizelge 3.2 :	Farklı pH'larda Eriochrome Black T'nin <i>Rhizopus arrhizus</i> yüzeyine biyosorpsiyonunda C_e , C_{ads} , q_e ve % giderim değerlerinin zamanla değişimi.....	33
Çizelge 3.3 :	Amberlyst A21 üzerine Eriochrome Black T'nin adsorpsiyonunda pH ile % giderim değerlerinin değişimi.....	35
Çizelge 3.4:	Eriochrome Black T'nin % giderim değerlerinin biyosorbent ve adsorbent miktarı ile değişimi	36
Çizelge 3.5:	Eriochrome Black T'nin aktif karbon üzerine adsorpsiyonunda farklı başlangıç derişimleri için C_e , C_{ads} , q_e ve % giderim değerlerinin zamanla değişimi	37
Çizelge 3.6:	Eriochrome Black T'nin <i>Rhizopus arrhizus</i> üzerine biyosorpsiyonunda farklı başlangıç derişimleri için C_e , C_{ads} , q_e ve % giderim değerlerinin zamanla değişimi.....	40
Çizelge 3.7:	Eriochrome Black T'nin Amberlyst A21'in üzerine adsorpsiyonunda farklı başlangıç derişimleri için C_e , C_{ads} , q_e ve % giderim değerlerinin zamanla değişimi	42
Çizelge 3.8:	Eriochrome Black T'nin Aktif karbon ile adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir izoterm sabitleri.....	45
Çizelge 3.9:	Eriochrome Black T'nin aktif karbon ile adsorpsiyonu için Freundlich izoterm eşitliği ve izoterm sabitleri.....	46
Çizelge 3.10:	Eriochrome Black T'nin aktif karbon ile adsorpsiyonu için Temkin izoterm eşitliği ve izoterm sabitleri.....	47

Çizelge 3.11:	Eriochrome Black T'nin <i>Rhizopus arrhizus</i> ile biyosorpsiyonu için elde edilen Langmuir izoterm sabitleri.....	48
Çizelge 3.12:	Eriochrome Black T'nin <i>Rhizopus arrhizus</i> ile biyosorpsiyonu için Freundlich izoterm eşitliği ve izoterm sabitleri.....	49
Çizelge 3.13:	Eriochrome Black T'nin <i>Rhizopus arrhizus</i> ile biyosorpsiyonu için Temkin izoterm eşitliği ve izoterm sabitleri.....	50
Çizelge 3.14:	Eriochrome Black T'nin Amberlyst A21 ile adsorpsiyonu için Freundlich eşitliği ve izoterm sabitleri.....	52
Çizelge 3.15:	Farklı derişimlerde Eriochrome Black T'nin aktif karbon üzerine adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetik değerleri.....	54
Çizelge 3.16:	Farklı derişimlerde Eriochrome Black T'nin <i>Rhizopus arrhizus</i> ile biyosorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetik değerleri.....	55
Çizelge 3.17:	Farklı derişimlerde Eriochrome Black T'nin Amberlyst A21 ile adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetik değerleri.....	56
Çizelge 3.18:	Farklı derişimlerde Eriochrome Black T'nin aktif karbon ile adsorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden kinetik eşitlikleri ve sabitleri.....	57
Çizelge 3.19:	Farklı derişimlerde Eriochrome Black T'nin <i>Rhizopus arrhizus</i> ile biyosorpsiyonunda yalancı ikinci dereceden kinetik eşitlikleri ve sabitleri.....	59
Çizelge 3.20:	Farklı derişimlerde Eriochrome Black T'nin Amberlyst A21 ile adsorpsiyonunda yalancı ikinci dereceden kinetik eşitlikleri ve sabitleri.....	60
Çizelge 3.21:	Farklı derişimlerde Eriochrome Black T'nin aktif karbon ile adsorpsiyonunda partikül içi difüzyon modeli için elde edilen eşitlikler ve sabitleri.....	61
Çizelge 3.22:	Farklı derişimlerde Eriochrome Black T'nin <i>Rhizopus arrhizus</i> ile biyosorpsiyonu için elde edilen partikül içi difüzyon eşitlikleri ve sabitleri.....	62

Çizelge 3.23:	Farklı derişimlerde Eriochrome Black T'nin Amberlyst A21 ile adsorpsiyonu için elde edilen partikül içi difüzyon eşitlikleri ve sabitleri.....	63
Çizelge 3.24:	Aktif Karbon için farklı derişimlerde ΔG° değeri.....	64
Çizelge 3.25:	<i>Rhizopus arrhizus</i> için farklı derişimlerde ΔG° değeri.....	64
Çizelge 3.26:	Amberlyst A21 için farklı derişimlerde ΔG° değeri.....	64

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa No
Şekil 1.1:	Eriochrome Black T'nin moleküler yapısı..... 21
Şekil 3.1:	Aktif karbon ile Eriochrome Black T'nin % giderimine pH'nın etkisi..... 31
Şekil 3.2:	Aktif karbon ile Eriochrome Black T'nin adsorpsiyonunda elde edilen q_e değerlerinin pH ile değişimi..... 32
Şekil 3.3:	<i>Rhizopus arrhizus</i> ile Eriochrome Black T'nin % giderimine pH'nın etkisi..... 34
Şekil 3.4:	<i>Rhizopus arrhizus</i> ile Eriochrome Black T'nin biyosorpsiyonunda elde edilen q_e değerlerinin pH ile değişimi..... 35
Şekil 3.5:	Farklı başlangıç derişimlerinde Eriochrome Black T'nin aktif karbon ile adsorpsiyonunda % giderim değerlerinin zamanla değişimi..... 38
Şekil 3.6:	Eriochrome Black T'nin aktif karbon ile adsorpsiyonunda q_e değerlerinin zamanla ve başlangıç derişimi ile değişimi..... 38
Şekil 3.7:	Farklı başlangıç derişimlerindeki Eriochrome Black T'nin <i>Rhizopus arrhizus</i> ile biyosorpsiyonunda % giderim değerlerinin zamanla değişimi..... 41
Şekil 3.8:	Eriochrome Black T'nin <i>Rhizopus arrhizus</i> ile biyosorpsiyonunda q_e değerlerinin zamanla ve başlangıç derişimi ile değişimi..... 41
Şekil 3.9:	Farklı başlangıç konsantrasyonlarında Eriochrome Black T'nin Amberlyst A21 ile adsorpsiyonunda % giderim değerlerinin zamanla değişimi 43
Şekil 3.10:	Eriochrome Black T'nin Amberlyst A21 ile adsorpsiyonunda q_e değerlerinin zamanla ve başlangıç derişimi ile değişimi..... 43
Şekil 3.11:	Eriochrome Black T'nin Aktif karbon ile adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir izoterm grafiği..... 44
Şekil 3.12:	Eriochrome Black T'nin aktif karbon ile adsorpsiyonu için elde edilen Freundlich izoterm grafiği..... 45

Şekil 3.13:	Eriochrome Black T'nin aktif karbon ile adsorpsiyonu için elde edilen Temkin izoterm grafiği.....	46
Şekil 3.14:	Eriochrome Black T'nin <i>Rhizopus arrhizus</i> ile biyosorpsiyonu için elde edilen Langmuir izoterm grafiği.....	47
Şekil 3.15:	Eriochrome Black T'nin <i>Rhizopus arrhizus</i> ile biyosorpsiyonu için elde edilen Freundlich izoterm grafiği.....	48
Şekil 3.16:	Eriochrome Black T'nin <i>Rhizopus arrhizus</i> ile biyosorpsiyonu için elde edilen Temkin izoterm grafiği.....	49
Şekil 3.17:	Farklı başlangıç derişimlerinde Eriochrome Black T için elde edilen R_L değerleri.....	51
Şekil 3.18:	Eriochrome Black T'nin Amberlyst A21 ile adsorpsiyonu için elde edilen Freundlich izoterm grafiği.....	52
Şekil 3.19:	Farklı derişimlerde Eriochrome Black T'nin aktif karbon üzerine adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetik grafikleri.....	53
Şekil 3.20:	Farklı derişimlerde Eriochrome Black T'nin <i>Rhizopus arrhizus</i> ile biyosorpsiyonunda yalancı birinci dereceden kinetik grafikleri.....	55
Şekil 3.21:	Farklı derişimlerde Eriochrome Black T'nin Amberlyst A21 ile adsorpsiyonunda yalancı birinci dereceden kinetik grafikleri.....	56
Şekil 3.22:	Farklı derişimlerde Eriochrome Black T'nin aktif karbon ile adsorpsiyonunda yalancı ikinci dereceden kinetik grafikleri.....	57
Şekil 3.23:	Farklı derişimlerde Eriochrome Black T'nin <i>Rhizopus arrhizus</i> ile biyosorpsiyonunda yalancı ikinci dereceden kinetik grafikleri.....	58
Şekil 3.24:	Farklı derişimlerde Eriochrome Black T'nin Amberlyst A21 ile adsorpsiyonunda yalancı ikinci dereceden kinetik grafikleri.....	60
Şekil 3.25:	Farklı derişimlerde Eriochrome Black T'nin aktif karbon ile adsorpsiyonunda partikül içi difüzyon modeli için elde edilen grafikleri.....	61

Şekil 3.26:	Farklı derişimlerde Eriochrome Black T'nin <i>Rhizopus arrhizus</i> ile biyosorpsiyonu için partikül içi difüzyon modeli grafikleri.....	62
Şekil 3.27:	Farklı derişimlerde Eriochrome Black T'nin Amberlyst A21 ile adsorpsiyonu için elde edilen partikül içi difüzyon modeli grafikleri.....	63
Şekil 3.28:	Biyosorpsiyondan önce ve sonra <i>Rhizopus arrhizus</i> 'a ait FT-IR spektrumları.....	65

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Açıklama

A_T	Temkin izoterm denge bağlanma sabiti
b_T	Temkin izoterm sabiti
C	Adsorbent ile adsorbat arasında oluşan tabakanın kalınlığı hakkında bilgi veren sabit
$^{\circ}C$	Santigrad derece
C_{ads}	Adsorplanan maddenin denge derişimi
C_0	Başlangıç boyar madde derişimi
C_e	Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan madde derişimi
dak.	Dakika
% G	% Giderim
ΔG	Serbest enerji değışimi (Gibbs serbest enerjisi)
g	Gram
q_e	Dengede adsorbentin birim kütlesi başına adsorplanan madde miktarı
q_m	Adsorpsiyon kapasitesi
q_t	t zamanında adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı
ΔH	Entalpi değışimi
K_c	Adsorpsiyon denge sabiti
K_F	Freundlich izoterm sabiti
K_L	Langmuir izoterm sabiti
k_i	Partikül içi difüzyon hız sabiti
k_1	Hız sabiti
k_2	Hız sabiti
L	Litre
m	Adsorbent miktarı
mg	Miligram
n	Adsorpsiyon şiddeti
nm	Nanometre
ppb	Toplam madde miktarının milyarda biri

ppm	Toplam madde miktarının milyonda biri
R	Gaz sabiti (8,314 j/molK)
R _L	Boyutsuz ayırma faktörü
t	Zaman
T	Mutlak sıcaklık
ΔS	Entropi değişimi
V	Çözelti hacmi

Kısaltmalar	Açıklama
BOİ	Biyolojik Oksijen İhtiyacı
FT-IR	Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı

GİRİŞ

Sentetik boyar maddeler tekstil, kağıt, deri tabaklama, gıda işleme, plastik, kozmetik, kauçuk, baskı ve boya imalat sanayinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bugünkü verilere göre 100000'den fazla ticari boyar madde bulunmaktadır ve bunların üretimi 7×10^5 ton/yıl'ın üzerindedir. Dünya genelinde tekstil endüstrisinin toplam boya tüketimi 10000 ton/yıl'dan fazladır (Yagub vd., 2014).

Kimya, ilaç, gıda ve tekstil endüstrilerinde sentetik boyaların büyük ölçekli üretimi ve yaygın bir şekilde kullanımı önemli derecede çevresel kirliliğe neden olmaktadır. Sahip oldukları kompleks aromatik yapının boyaları fizikokimyasal, termal ve optik açıdan kararlı kılması nedeniyle boya içeren atık suların arıtılması genellikle çok zor bir süreçtir (Vučurović vd., 2014).

Sulu ekosistemlere azo boyar maddeleri ve onların metabolitlerini içeren atıkların uygunsuz bir şekilde deşarj edilmesi çevre açısından hoş olmayan bir görüntü oluşturur. Ayrıca, güneş ışığının suya nüfus etmesini azaltacağından dolayı fotosentetik aktivitenin, çözülmüş oksijen derişiminin ve su kalitesinin azalmasına neden olur. Sucul flora ve fauna üzerinde akut toksik etkiler oluşturarak dünya çapında ciddi çevresel sorunlara yol açar. Bunların yanı sıra azo boyaların toplam organik karbon, biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ) ve kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) üzerinde olumsuz etkileri vardır. Çoğu sentetik azo boyalar ve metobolitleri toksik, karsinogenik ve mutajenik özelliklere sahiptir. Ayrıca çok sayıdaki çalışma tekstil boyaları ve atıklarının bazı bitkisel türlerin çimlenmeleri üzerine toksik etkileri olduğunu göstermektedir. Bu nedenlerden dolayı özellikle azo boyar maddeleri ve onların metobolitlerini içeren endüstriyel atıkların çevreye deşarj edilmeden önce mutlaka arıtım işleminin uygulanması gerekmektedir (Saratale vd., 2011).

Atık sulardan boya ve boyar maddelerin uzaklaştırılması için birçok farklı teknik kullanılmaktadır. Bu teknikler arasında; koagülasyon/flokülasyon, kimyasal yükseltgenme, fotokatalitik süreçler, ozon muamelesi, membran teknolojisi ve biyolojik arıtma gibi yöntemler yer almaktadır. Ancak bu süreçler yüksek maliyet, ikincil kirleticilerin oluşması ve düşük giderim etkinlikleri gibi bazı dezavantajlara sahiptir. Bu nedenle adsorpsiyon atık sulardan boyanın giderimi ve geri kazanımı için en etkili yöntem olarak görülmektedir (Greluk ve Hubicki, 2009).

Boyar madde giderimi için bazı düşük maliyetli adsorbanların kullanımı literatürde yaygın bir şekilde yer almaktadır. Endüstriyel fermantasyon işlemlerinin yan ürünü olan fungal biyokütle atıkları ucuz bir biyosorbent kaynağı olarak kullanılabilir. Yapılan literatür taraması sonucunda Eriochrome Black T'nin bir fungus olan *Rhizopus arrhizus* ile giderimine dair herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Eriochrome Black T küresel boya üretiminin yarısından fazlasını temsil eden azo boyar maddeler için model bir bileşik olarak kullanılabilir. Bu boyalar karmaşık kimyasal yapıları nedeniyle ışık, su ve kimyasallara maruz kaldıklarında bile solmaya ve bozulmaya karşı dirençli oldukları için atıklar içerisinde en sorunlu boya grubudur. Atık sulardan bu tür azo boyaların uzaklaştırılması çevresel açıdan önemli bir sorun oluşturmaktadır (Barka vd., 2011). Bu nedenle; tez çalışmasında Eriochrome Black T'nin sulu çözelti ortamından giderimi için ucuz bir biyosorbent kaynağı olan *Rhizopus arrhizus* fungusu ile ticari olarak elde edilen aktif karbon ve Amberlyst A21 adsorbentlerinin kullanılabilirliği araştırılmıştır. Deneysel çalışmalar kapsamında pH, adsorbent miktarı, temas süresi ve başlangıç derişiminin adsorpsiyon üzerine etkisi incelenmiş ve elde edilen sonuçlar literatürde yer alan sonuçlar ile karşılaştırılmıştır.

1. GENEL BİLGİ

Atık sular; evsel, endüstriyel, tarımsal ve diğer kullanımlar sonucunda kirlenmiş veya özellikleri kısmen veya tamamen değişmiş sular ile maden ocakları ve cevher hazırlama tesislerinden kaynaklanan sular ve yapılaşmış kaplamalı ve kaplamasız şehir bölgelerinden cadde, otopark ve benzeri alanlardan yağışların yüzey veya yüzeyaltı akışa dönüşmesi sonucunda gelen sulardır. Atık su kaynakları ise; faaliyet ve üretimleri nedeniyle atıksuların oluşumuna yol açan konutlar, ticari binalar, endüstri kuruluşları, maden ocakları, cevher yıkama ve zenginleştirme tesisleri, kentsel bölgeler, tarımsal alanlar, sanayi bölgeleri, tamirhaneler, atölyeler, hastaneler ve benzeri kurum, kuruluş ve işletmeler ve alanlarıdır (Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, 2004).

Günümüzde yüksek kaliteli içme suyuna olan ihtiyaç artarken, temiz su kaynakları ise sürekli olarak azalmaktadır. Bunun yanı sıra atık suların deşarj kriterleri; su kaynaklarının kirlenmesini ve enfeksiyonunu engellemek amacıyla yürürlükteki mevzuatlar ile daha sıkı hale gelmektedir (Tzoupanos ve Zouboulis, 2008).

Atıksu temel arıtma proseslerini;

- a) Fiziksel (Mekanik)
- b) Kimyasal
- c) Biyolojik

olmak üzere üç ana sınıfta toplamak mümkündür (Topacık, 2000).

1.1. Fiziksel Arıtma Sistemleri

Arıtma tesislerinde uygulanan fiziksel arıtma üniteleri ızgaralar, elekler, kum tutucular, yüzer madde tutucular, dengeleme, çökeltim ve yüzdürme havuzlarıdır (Demir vd., 2000).

Izgaralar: Su ve atık su arıtım tesislerinin etkin bir şekilde çalışabilmesi için arıtma işlemlerinden önce atık su içerisindeki büyük katı maddelerin teçhizata zarar vermemesi amacıyla uzaklaştırılması veya azaltılması gerekir. Katıların uzaklaştırılması için kaba ve ince ızgaralar gibi çeşitli boyutlarda ızgaralar kullanılabilir (Wang vd., 2005).

Elekler: Atıksu tesisinde özellikle elyafli maddelerle, askıdaki katı maddeleri tutmak için kullanılırlar. Bu üniteler tutulan maddenin boyutlarına göre kaba ve ince elekler olarak sınıflandırılırlar.

Elek aralığına göre;

- a) Kaba elekler 5-15 mm,

- b) İnce elekler 0,25-5 mm,
- c) Mikroelekler 0,020-0,035 mm olacak şekilde üç kısma ayrılırlar (Demir vd., 2000).

Kum tutucular: Kum, çakıl gibi maddeleri sudan ayırmak için kum tutucular kullanılır. Kum tutucular pompaların aşınarak zarar görmesini, makinelerin aşınmasını ve çökeltim havuzlarında, çamur çürütme haznelerinde kum ve çakıl birikmesini önler (Berkün, 2006).

Yüzdürme (Flotasyon) sistemleri: Su içerisindeki süspansiyon halinde bulunan düşük yoğunluklu katı partiküllerin çökelme hızı çok yavaştır. Bu tanecikler en kolay şekilde flotasyon yapılarak sudan uzaklaştırılabilir. Flotasyon, su içinde askıda bulunan katı partiküllerin hava kabarcıkları yardımı ile yüzdürülerek yüzeyde toplanması işlemidir. Yüzmeyi kolaylaştırmak için su içine yüzey aktif maddeler katılabilir. Flotasyon işlemi, su içinde istenmeyen renk, tat ve kalıntı bırakan koagülasyon işleminden daha uygundur. Üstelik daha küçük boyutlu tanklarda ve daha ucuz olarak uygulanabilir (Yalçın ve Gürü, 2010).

1.2. Kimyasal Arıtma

Kimyasal arıtmanın amacı mekanik arıtma ile giderilmesi mümkün olmayan kirliliklerin çeşitli kimyasal maddeler ile giderilmesini sağlamaktır. Başlıca kimyasal arıtma işlemleri şunlardır: Nötralizasyon, flokülasyon ve koagülasyon, kimyasal oksidasyon, iyon değiştirme, kimyasal çöktürme (Samsunlu, 2006).

1.2.1. Nötralizasyon

Nötralizasyon atık su arıtımında yer alan yaygın uygulamalardan biridir. Biyolojik, fiziksel ve kimyasal arıtma proseslerinden önce bir ön arıtma sistemi olarak kullanılır. Metal çöktürme, koagülasyon, fosfor çöktürme ve su yumuşatma gibi işlemler pH'ya bağımlı olduğu için en yüksek verimi elde etmek amacıyla pH'nın ayarlanması gerekir. Farklı endüstriyel faaliyetler sonucu oluşan atık suların pH'ı alıcı ortama verilmeden önce ayarlanmalıdır. Asidik atık suların pH'ı sönmüş kireç, kireç taşı, NaOH ve Na₂CO₃ eklenerek ayarlanırken, bazik atık suların pH'ı sülfürik asit, hidroklorik asit, nitrik asit veya karbondioksit ilavesi ile ayarlanır (Wang vd., 2005).

1.2.2. Koagülasyon ve flokülasyon

Su ve atık su arıtımında en önemli basamaklardan biri basit ve etkin bir yöntem olmasından dolayı yaygın bir şekilde kullanılan koagülasyon ve flokülasyon prosesidir.

Sulardaki ve atıksulardaki askıda bulunan maddeler çoğunlukla toprak erozyonundan, minerallerin çözünmesinden, bitkilerin çürümesinden ve birçok evsel ve endüstriyel atıkların çevreye deşarj edilmesinden kaynaklanır (Tzoupanos ve Zouboulis, 2008).

Kolloidal parçacıkların bir araya gelmelerine veya çökmelerine elektriksel çift tabaka engel olur. Koagülasyon, bir elektrolitle kolloidal parçacıklar arasındaki itmeyi ortadan kaldırarak parçacıkların bir araya gelmelerini sağlama olayıdır. Flokülasyon ise, iki kolloidal parçacık arasında bir köprü meydana getirmek suretiyle çökmeyi sağlama olayıdır (Gündüz, 2008).

Metal koagülantları olarak genellikle alüminyum ve demir tuzları kullanılır. Alüminyum ve demir tuzlarının yaygın olmasının nedeni sadece etkin bir koagülant olmaları değil, aynı zamanda kolay temin edilebilir ve nispeten düşük maliyetli olmalarıdır. Alüminyum tuzları olarak; alüminyum sülfat, alüminyum klorür, polialüminyum klorür ve sodyum alüminat kullanılır. Demir tuzları olarak ise demir (III) sülfat ve demir (III) klorür yaygındır. Flokülantlar flokülasyonu hızlandırmak veya flokülasyon sırasında oluşan yumakları güçlendirmek için çözeltiye veya süspansiyona eklenen kimyasallar veya maddelerdir (Bratby, 1980). Flokülasyonda yüksek molekül ağırlıklı organik polimerlerin ortama ilavesiyle taneciklerin bir araya gelmesi sağlanır. Bu işlem üç ayrı mekanizma ile yapılabilmektedir;

- 1) Taneciklerin polielektrolitler kullanılarak zeta potansiyellerinin düşürülmesi ve Van der Waals çekim kuvvetleriyle taneciklerin bir araya getirilmesinin sağlanması,
- 2) Tanecik yüzeyinde, yüzeye zıt kısımların oluşturulması ve bu kısımların diğer bir taneciği çekmesi ile taneciklerin bir araya getirilmesinin sağlanması,
- 3) Taneciklerin polimer köprüleriyle bir araya getirilmesinin sağlanması (Taşdemir ve Erdem, 2010).

1.2.3. Kimyasal oksidasyon

Kimyasal oksidasyon işlemi değişik oksitleyici reaktifler ile gerçekleştirilebilir. Bu amaçla O_2 , O_3 , $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, H_2O_2 gibi kimyasallar kullanılabilir. Kimyasal oksidasyon işlemi ile Mn^{2+} , Fe^{2+} , S^{2-} , CN^- gibi anorganik maddeler ve fenoller, aminler, hümit asitler gibi organik maddeler, renk, tat, koku oluşturan alg ve bakteriler giderilebilir (Samsunlu, 2006).

1.3. Biyolojik Arıtma

Çok çeşitli biyolojik arıtma sistemleri geliştirilmiştir. Hepsinin temel amacı atık sulardaki organik madde yüzdesini düşürmek, mümkünse sıfıra indirmektir (Gündüz, 2008).

Çok sık kullanılan biyolojik prosesler arasında aktif çamur prosesleri, havalandırmalı lagünler, damlatmalı filtreler, döner biyodiskler ve stabilizasyon havuzları yer almaktadır.

Aerobik arıtma yöntemleri: Çözünmüş oksijen varlığında mikroorganizmaların organik ve inorganik maddeleri ayrıştırmasına ve kararlı hale dönüştürmesine dayanan tepkimelerin gerçekleştiği sistemler aerobik sistemlerdir. Bu sistemler, mikroorganizmaların konumuna göre askıda çoğalma ve tutunarak çoğalma olarak sınıflandırılır (Samsunlu, 2006).

Aktif çamur: Evsel ve endüstriyel atık suların arıtımında aktif çamur prosesi dünyada yaygın olarak kullanılmaktadır. Atık suların arıtımı için kullanılan en etkili sistemlerden biridir, ancak aktif çamur sistemi diğer arıtma sistemlerine nazaran daha karmaşık işlemleri içerir. Diğer bir dezavantajı ise havalandırma için gerekli olan elektrik enerjisi tüketimidir. Aerobik arıtma yöntemlerinden biridir. Sürekli bir aktif çamur sistemi i) havalandırma tankı (reaktör), ii) çöktürme tankı (ikincil sedimantasyon tankı), iii) çamur devirdaimi ve iv) fazlalık çamur uzaklaştırma birimlerinden oluşmaktadır (Sperling, 2007).

Bu yöntemde fiziksel arıtmadan çıkan sular havalandırma tankına alınır. Burada atık sulardaki organik maddeler mikroorganizmalar tarafından daha çok parçalanır. Çünkü, bu yöntemde birim hacimde daha çok mikroorganizma bulunur. Parçalanma sonucu organik maddedeki karbon, karbon dioksit, azot, nitrat iyonuna, organik fosfor da, ortafosfat iyonuna dönüşür. Bundan sonra, bu kirli sular çöktürme tankına geçer (Gündüz, 2008).

Damlatmalı filtreler: Damlatmalı filtreler, içinde geçirimli dolgu malzemesi bulunan, mikroorganizmaların bu dolgu maddesine tutunduğu biyolojik arıtma sistemleridir. Burada organizmalar atık su içinde bulunan organik maddeleri, yeni hücrel maddelerin sentezi için bir enerji ve malzeme kaynağı olarak kullanır ve ayrıştırırlar (Samsunlu, 2006).

Biyodiskler: Polivinil klorürden yapılmış birbirine yakın dairesel disk serilerden oluşur. Diskler atık suyun içinde kısmen batık olarak ve yavaşça dönerler. Biyolojik büyüme disklerin yüzeyinde olur. Diskler dönerken üzerindeki biyokütle atık su içindeki organik madde ile temas eder ve daha sonra sudan çıkan disk üzerindeki biyofilm gerekli oksijeni adsorpsiyon yoluyla atmosferden sağlar. Bu şekilde oksijen adsorpsiyonu ve aerobik koşullardaki biyokütle oluşumu biyodisklerin dönmesi ile sürekli olarak sağlanır. Oluşan çamur son çökeltme havuzuna gönderilir (Samsunlu, 2006).

Stabilizasyon havuzları: Aerobik biyolojik arıtma sistemleri içinde en basit ve işletilmesi en kolay arıtma sistemi stabilizasyon havuz sistemleridir. Bu arıtma şekline göre atık su derin olmayan havuzlarda bir süre bekletilerek atıksu içindeki organik maddelerin ayrışması sağlanır. Bu arıtma havuzlarında herhangi bir mekanik teçhizata gerek olmadığı için enerji ihtiyaçları da yoktur. Sahip olduğu avantajların yanında uzun bekletme süreleri dolayısıyla geniş araziye ihtiyaç duymaları olumsuz özelliklerindendir. Bu nedenlerden dolayı stabilizasyon havuzları ancak arazinin ve iklim şartlarının müsait olduğu bölgeler için uygun bir arıtma sistemi olarak düşünülebilir (Samsunlu, 2006).

Anaerobik arıtma yöntemleri: Anaerobik arıtma organik atıkların oksijensiz ortamda biyolojik proseslerle parçalanarak, CH_4 , CO_2 , NH_3 ve H_2S gibi son ürünlere dönüştürülmesi olarak tanımlanır. Anaerobik arıtma prosesinin tercih edilme nedenleri arasında;

- Anaerobik arıtma ile enerji tüketilmez, biyoenerji (biyogaz) üretilir.
- Anaerobik arıtma sonucunda oluşan çamur miktarı aerobik arıtma sonucu oluşan çamur miktarına göre daha azdır.
- Anaerobik arıtma tesisleri aerobik arıtma tesislerine göre daha az yer kaplar.
- Anaerobik arıtmanın mekanik ekipman maliyeti daha düşüktür (Samsunlu, 2006).

Biyolojik arıtma diğer fiziksel ve kimyasal prosesler ile karşılaştırıldığında en ekonomik seçeneklerden biridir. Fungal renk giderimi, mikrobiyal parçalanma gibi biyodegradasyon yöntemleri, mikrobiyal biyokütle (canlı veya ölü) ile adsorpsiyon ve biyoremediasyon gibi yöntemler endüstriyel atıkların arıtımında yaygın bir şekilde uygulanmaktadır. Çünkü bakteri, maya, alg ve mantar gibi bir çok mikroorganizma farklı kirlilikleri biriktirebilmekte ve parçalayabilmektedir (Crini, 2006).

Atık suların arıtımında mantarların rolü yaygın bir şekilde araştırılmaktadır. Mantarların tekstil atıklarının arıtımı ve boya giderimi için uygun organizmalar oldukları kanıtlanmıştır. Fungal miseller tek hücreli organizmalara göre hücre dışı enzim üreterek çözünmeyen substratları çözebilmeleri açısından daha avantajlıdır. Hücre yüzey oranının artması nedeniyle mantarlar çevre ile daha yüksek oranda fiziksel ve enzimatik etkileşime sahiptirler. Fungal enzimlerin hücre dışı doğası (yapısı) toksik maddelerin yüksek miktarlarını tolere edebilmesi açısından da önemli ve avantajlıdır. Bir çok mantar cinsi ölü veya canlı formda boya giderim işlemleri için kullanılmıştır. Giderim işlemlerinde yer alan temel mekanizmalar biyosorpsiyon, biyodegradasyon ve biyobirikim olarak sınıflandırılabilir (Kaushik ve Malik, 2009).

Biyolojik materyallerin kullanımı ile sulu çözeltiden kirliliklerin uzaklaştırılması veya biyokütle üzerinde birikimi **biyosorpsiyon** olarak adlandırılır. Bu durumda kitin, kitosan, maya, mantar ve bakteriyel biyokütle gibi biyolojik materyaller çözeltiden boyaların veya metallerin uzaklaştırılması için şelatlaştırıcı veya kompleksleştirici sorbent olarak kullanılırlar. Bu biyosorbentler ve türevleri adsorplanacak madde ile kompleks oluşturabilen bir çok fonksiyonel grup içerir. Bu biyosorbentler geleneksel iyon değiştirici reçinelere ve ticari aktif karbonlara göre daha seçicidirler ve boya derişimlerini ppb seviyesine düşürebilirler. Düşük maliyetli olması ve büyük miktarlarda elde edilebilmesi nedeniyle atık su arıtımında biyokütle kullanımı giderek artmaktadır. Mikrobiyal biyokütle antibiyotik ve enzim gibi değerli ürünlerin sentezlenmesi için gerçekleştirilen fermantasyon proseslerinde ortaya çıkmaktadır. Bu tür proseslerde büyük miktarda yan ürün oluşur ve bu yan ürün kirliliklerin biyosorpsiyonu amacıyla kullanılabilir. Biyokütle fizikokimyasal karakteristiklerinden dolayı yüksek potansiyele sahip bir biyosorbenttir. Algler, mantarlar, bakteriler gibi çok çeşitli mikroorganizmalar renk gideriminde yüksek etkinliğe sahiptirler (Crini, 2006).

Bir mikroorganizmanın biyosorpsiyon kapasitesi amino, karboksil, hidroksil, fosfat ve diğer fonksiyonel grupları içeren hücre duvarının heteropolisakkarit ve lipid bileşenleri ile ilgilidir. Biyokütlenin adsorpsiyon kapasitesinin değiştirilmesi için otoklavlama, yüksek sıcaklık uygulaması (ardışık hücre kopmasına neden olarak yüzey alanında artışa neden olan) ve asit, formaldehit, NaOH, NaHCO₃ veya CaCl₂ ile muamele (mikroorganizmanın yüzeyini değiştiren ve bağlanma birimlerinin kapasitesini arttıran veya azaltan) gibi ön hazırlık işlemleri yapılabilir. Ölü hücreler canlı hücrelere

göre bazı avantajlara sahiptir. Örneğin; besine gereksinimleri yoktur, kolay saklanabilirler, uzun süreler boyunca kullanılabilirler ve organik çözücüler veya sürfektanlar kullanılarak rejenere edilebilirler. Biyosorpsiyon etkinliği pH, sıcaklık, iyonik kuvvet, temas süresi, adsorbent veya boya derişimi, boya yapısı ve mikroorganizma türüne bağlıdır (Solis vd., 2012).

Kimyasal bileşiklerin biyolojik araçlarla parçalanmasına **biyodegradasyon** denir. Biyodegradasyon tamamlandığında proses mineralizasyon olarak adlandırılır. Organik moleküllerin tamamının su, karbondioksit ve/veya diğer inorganik ürünlere kadar parçalanması gibi (Kaushik ve Malik, 2009).

1.4. İleri ve Son Arıtma Yöntemleri

İleri ve son arıtma genelde, klasik biyolojik arıtmadan çıkan atıksuyun kalitesini daha fazla iyileştirmek için uygulanan arıtmadır.

Bu yöntemler kısaca aşağıdaki başlıklar halinde verilebilir:

- 1) Azot Giderme
- 2) Fosfor Giderme
- 3) Filtrasyon
- 4) Adsorpsiyon
- 5) Dezenfeksiyon
- 6) İyon Değişirme Metodu
- 7) Ters Osmoz Metodu
- 8) Ultrafiltrasyon Metodu (Demir vd., 2000).

1.5. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon terimi iki faz arasındaki ara yüzeyde (sıvı-katı ara yüzeyi veya gaz-katı ara yüzeyi) atom, iyon veya moleküllerin birikimini ifade eder. Ara yüzeyde biriken maddeye adsorbat veya adsorplanan madde, üzerinde adsorpsiyonun meydana geldiği katıya ise adsorbent adı verilir (Dabrowski, 2001).

Adsorpsiyon iki sınıfa ayrılabilir: Kimyasal adsorpsiyon ve fiziksel adsorpsiyon. Kimyasal adsorpsiyonda (kemisorpsiyon) adsorbat iyonları veya molekülleri ile adsorbent yüzeyi arasında elektron alış verişinden kaynaklanan güçlü kimyasal bağlar oluşur ve bu nedenle kimyasal adsorpsiyon genellikle tersinmezdir. Fiziksel adsorpsiyon ise adsorbat ve adsorbent iyonları arasında oluşan zayıf van der Waals

kuvvetleri ile karakterize edilir ve bu nedenle çoğu durumda tersinirdir (Allen ve Koumanova, 2005).

Adsorpsiyon prosesini etkileyen faktörler; i) yüzey alanı, ii) adsorbatın yapısı ve başlangıç derişimi, iii) çözelti pH'sı, iv) sıcaklık, v) girişim yapan maddeler ve vi) adsorbentın yapısı ile miktarıdır (Grassi vd., 2012)

Metaller ve plastikler de dahil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun ya da olmasın tüm katılar az veya çok adsorplama gücüne sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan bazı katılar kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleri şeklinde; yapay katılar ise aktif kömürler, moleküler elekler (yapay zeolitler), silikajeller, metaloksitler, katalizörler ve bazı özel seramikler şeklinde sıralanmaktadır (Sarıkaya, 2000).

Adsorpsiyon prosesinin endüstriyel açıdan temel uygulama alanları aşağıda verilmektedir.

- Sıvı ve gaz karışımlarının, izomerlerin, havanın ayrılması ve saflaştırılması,
- Endüstriyel sistemlere verilmeden önce gaz ve sıvıların kurutulması
- Sıvı ve gaz ortamından safsızlıkların uzaklaştırılması
- Endüstriyel ve havalandırma gazlarından kimyasalların geri kazanımı
- Su saflaştırılması (Dabrowski, 2001).

1.6. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi adsorbent ile adsorbat arasındaki etkileşimin açıklanması bakımından oldukça önemlidir ve adsorpsiyon kapasitesi hakkında bilgi verir. Adsorpsiyon mekanizmasının anlaşılmasında önemli rol oynarlar. Yüzey fazı tek tabakalı veya çok tabakalı olabilir (Yagub vd., 2014). Denel yoldan belirlenen adsorpsiyon izotermi ve diğer adsorpsiyon verilerini değerlendirebilmek için çok sayıda denklem türetilmiştir. Adsorplanan ve adsorbent maddelerin özelliklerine göre bir adsorpsiyon için bu eşitliklerden bir yada bir kaç daha uygun olmaktadır (Sarıkaya, 2000).

1.6.1. Langmuir adsorpsiyon izotermi

Yüzey kimyası alanındaki çalışmalarından dolayı 1932 yılı Nobel Kimya Ödülü sahibi Irving Langmuir tarafından 1916 yılında kimyasal adsorpsiyon için çok basit bir izoterm denklemi türetilmiştir. Tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon ve çözeltiden adsorpsiyon için de geçerli olan bu eşitliğe Langmuir denklemi denir (Sarıkaya, 2000).

Langmuir izotermini üç varsayıma dayanır:

- 1) Adsorpsiyon tek tabakalı kaplamanın ötesine geçmez.
- 2) Bütün adsorpsiyon yöreleri eşdeğerdir ve yüzey mikroskopik düzeyde mükemmel derecede düzgündür.
- 3) Belli bir yörede adsorplanacak bir molekülün tutunma yeteneği komşu yörelerin dolu ya da boş olmasından bağımsızdır (Yıldız vd., 2001).

Langmuir adsorpsiyon izotermini aşağıdaki şekilde ifade edilir (Langmuir, 1918):

$$q_e = \frac{q_m \times K_L \times C_e}{1 + K_L \times C_e} \quad (E.1.1)$$

Bu eşitliğin doğrusallaştırılmış şekli aşağıdaki gibi ifade edilebilir;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{1}{q_m} C_e \quad (E.1.2)$$

Yukarıda verilen eşitliklerde;

q_e : Dengede adsorbentin birim kütlesi başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin derişimi (mg/L)

q_m : Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

K_L : Langmuir izoterm sabiti (L/mg)'dir.

Doğrusallaştırılmış eşitlik yardımı ile C_e değerlerine karşı C_e/q_e değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun eğimi $1/q_m$ değerini ifade ederken kesim noktası $1/q_m K_L$ değerini karşılık gelir.

1.6.2. Freundlich adsorpsiyon izotermini

Langmuir denkleminin türetilmesinde düşünülen ideal olarak temiz ve homojen olmayan katı yüzeylerindeki adsorpsiyonlar için Alman fizikokimyacı Herbert Max Finlay Freundlich (1880-1941) tarafından tanımlanmıştır (Sarıkaya, 2000).

Freundlich adsorpsiyon izoterm modeli aşağıdaki şekilde verilmektedir (Freundlich, 1906):

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (E.1.3)$$

Bu eşitliğin doğrusallaştırılmış hali aşağıdaki şekildedir.

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (E.1.4)$$

Yukarıda verilen eşitliklerde;

q_e : Dengede adsorbentin birim kütlesi başına adsorplanan madde miktarını (mg/g)

K_F : Freundlich izoterm sabitini

n : Adsorpsiyon şiddetini

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan madde derişimini (mg/L) simgelemektedir.

Doğrusallaştırılmış eşitlik yardımı ile $\ln C_e$ değerlerine karşı $\ln q_e$ değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle ortaya çıkan doğrunun eğimi $1/n$ değerini, kesim noktası ise $\ln K_F$ değerini vermektedir.

$1/n$ heterojenite faktörüdür ve 0-1 aralığında değerler alır. Yüzey ne kadar heterojense, $1/n$ değeri o kadar sıfıra yakın olur.

1.6.3. Temkin izotermi

Temkin ve Pyzhev tarafından tanımlanmıştır. Temkin izotermi son derece düşük ve yüksek derişimler göz ardı edildiğinde tabakanın kaplanması ile birlikte, tabakadaki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısının logaritmik yerine lineer bir şekilde azaldığını varsayar (Temkin and Pyzhev, 1940). Temkin izotermi aşağıdaki eşitlik ile ifade edilir:

$$q_e = B \ln A_T + B \ln C_e \quad (E.1.5)$$

B yerine RT/b_T yazıldığında;

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T + \frac{RT}{b_T} \ln C_e \quad (E.1.6)$$

eşitliği elde edilir.

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan madde derişimini (mg/L)

b_T : Temkin izoterm sabitini

A_T : Temkin izoterm denge bağlanma sabiti (L/g)

R : Gaz sabitini (8,314 J/molK)

T: Sıcaklığı (K) simgelemektedir.

Eşitlik 1.5 yardımı ile $\ln C_e$ değerlerine karşı q_e değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun eğimi B sabitini, kesim noktası ise $B \ln A_T$ değerini verir.

1.7. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorbent olarak kullanılabilecek materyalin seçiminde adsorpsiyon hızı incelenmesi gereken parametrelerden biridir. Adsorpsiyon sistemleri dizayn edilirken bu hız oldukça önemlidir ve kinetik çalışmalardan hesaplanabilir. Bu nedenle metallerin veya boyaların değişik adsorbentler üzerindeki kinetikleri farklı kinetik modeller kullanılarak analiz edilir. Adsorpsiyon çalışmalarının çoğunda adsorpsiyon kinetiklerinin incelenmesi için yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden modeller yaygın olarak kullanılmaktadır (Salleh vd., 2011; Yagub vd., 2014).

1.7.1. Yalancı birinci dereceden kinetik model

Lagergren tarafından geliştirilen yalancı birinci dereceden kinetik model aşağıdaki eşitlik ile ifade edilmektedir (Lagergren, 1898):

$$\log (q_e - q_t) = \log (q_e) - \frac{k_1}{2,303} t \quad (E.1.7)$$

Bu eşitlikte;

q_e : Dengede adsorbentin birim kütlesi başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_t : t zamanında adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

k_1 : Hız sabiti (dak^{-1})'ni ifade eder.

Eşitlik 1.7 yardımı ile t değerlerine karşı $\log (q_e - q_t)$ değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile elde edilen doğru denkleminin eğiminden k_1 hız sabiti, kesim noktasından ise q_e değerleri hesaplanır.

1.7.2. Yalancı ikinci dereceden kinetik model

Ho ve McKay tarafından geliştirilen yalancı ikinci dereceden kinetik model aşağıdaki şekilde ifade edilebilir (Ho ve McKay, 1999).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (E.1.8)$$

Bu eşitlikte;

k_2 : hız sabiti (g/mg.dak).

q_e : Dengede adsorbentin birim kütlesi başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_t : t zamanında adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

t: zaman (dakika)'dır.

Eşitlik 1.8 kullanılarak t değerlerine karşı t/q_t değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile elde edilen doğru denkleminin eğiminden q_e değeri, kesim noktasından ise k_2 hız sabiti hesaplanır.

1.7.3. Partikül içi difüzyon modeli

Weber ve Morris tarafından geliştirilen partikül içi difüzyon modeli aşağıdaki eşitlik ile ifade edilir (Weber ve Morris, 1963):

$$q_t = k_i t^{1/2} + C \quad (E.1.9)$$

k_i : Partikül içi difüzyon hız sabitini ($\text{mg/g} \times \text{dak}^2$)

q_t : t zamanında adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarını (mg/g)

C: Adsorbent ile adsorbat arasında oluşan tabakanın kalınlığı hakkında bilgi veren sabiti ifade eder.

Eşitlik 1.9 kullanılarak $t^{1/2}$ değerlerine karşı q_t değerleri grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğimi k_i değerine, kesim noktası ise C değerine karşılık gelir.

1.8. Adsorpsiyon Termodinamiği

Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°), entalpi değişimi (ΔH°) ve entropi değişimi (ΔS°) gibi termodinamik parametreler farklı sıcaklıklarda belirlenen denge sabitleri kullanılarak hesaplanabilir ve adsorpsiyon prosesini açıklamak için kullanılabilir. Adsorpsiyon denge sabiti (K_c)'nin ΔH° ve ΔS° ile ilişkisi aşağıdaki eşitlik ile verilebilir.

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (E.1.10)$$

Bu eşitlikte R ideal gaz sabiti (8,314 J/mol K) ve T mutlak sıcaklıktır. Bu eşitlik yardımı ile $1/T$ 'ye karşı $\ln K_c$ grafiğe geçirildiğinde elde edilen denklemin eğiminden ΔH° değeri kesim noktasından ise ΔS° değeri hesaplanır. Denge sabiti K_c değeri ise aşağıdaki formülden elde edilir.

$$K_c = \frac{C_{ads}}{C_e} \quad (E.1.11)$$

Bu eşitlikte;

K_c : Adsorpsiyon denge sabiti

C_{ads} : Dengede adsorplanan madde miktarı (mg/L)

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan madde derişimi (mg/L)'dir.

Ayrıca Eşitlik 1.11 yardımı ile hesaplanan K_c değeri aşağıdaki formülde yerine konularak standart Gibbs serbest enerjisi hesaplanabilir.

$$\Delta G^\circ = - R T \ln K_c \quad (E.1.12)$$

ΔH° 'ın pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik, ΔG° 'nin negatif değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu göstermektedir (Njoku, 2014).

1.9. Adsorbentler

Son zamanlarda ucuz ve etkin adsorbentlerin geliştirilmesi için çalışmalar yapılmaktadır. Doğal malzemeleri, biyosorbentleri, endüstriyel ve tarımsal faaliyetler sonucu oluşan atık malzemeleri içeren düşük maliyetli adsorbentler çalışmalarda kullanılmaktadır. Bu malzemeler çözeltiden boyaların uzaklaştırılması amacıyla sorbent olarak kullanılabilirler. Killer (bentonit ve kaolinit), zeolitler, silika içeren malzemeler (silika boncukları, perlit), tarımsal atıklar (küspe, mısır koçanı, pirinç kabuğu, hindistan cevizi kabuğu), endüstriyel atık ürünler (atık karbon çamurları, metal hidroksit çamurları), biyosorbentler (kitosan, turba, biyokütle) ve diğerleri (nişasta, siklodekstrin, pamuk) bunlara örnek olarak verilebilir (Crini, 2006).

Bu çalışmada Eriochrome Black T'nin sulu çözeltiden giderimi için biyosorbent olarak kullanılan *Rhizopus arrhizus* ve adsorbent olarak kullanılan aktif karbon ve Amberlyst A21 ile ilgili genel bilgiler aşağıda verilmektedir.

1.9.1. *Rhizopus arrhizus*

Filamentli mantarlar çevrede hemen hemen her yerde bulunurlar. Hayatta kalmak için çeşitli karbon ve azot kaynaklarına metabolizmaları hızlı bir şekilde adapte olabilir. Zygomycetes sınıfının diğer üyeleri gibi *Rhizopus arrhizus* filamentli mantarı da hücre duvarının yapısında kitin ve kitosan polimerleri bulundurur. Tıp, ilaç ve çevresel uygulamalar gibi farklı araştırma alanlarında kitin ve kitosan polimerlerinin kullanımı mevcuttur ve bu uygulamalar ekonomik avantajlara sahiptir. Renk giderim proseslerinde filamentli mantarlar düşük maliyetli olmalarından dolayı sıklıkla kullanılmaktadır (Campos-Takaki, 2005).

1.9.2. Aktif karbon

Atık sulardaki sentetik boya ve boyar maddelerin geleneksel yöntemler ile etkili bir şekilde giderilememesinden dolayı, sentetik boyaların ucuz ve etkili katı destekler üzerindeki adsorpsiyonu boyaların atık sulardan uzaklaştırılması için basit ve ekonomik bir yöntem olarak kabul edilmektedir. İyi mekanik özellikleri, kimyasal kararlılıkları, özgün yüzey alanlarının geniş olması ve mikrobiyal bozunmaya karşı dirençli olmaları adsorpsiyon çalışmalarında bu tür inorganik desteklerin tercih edilme nedenlerini oluşturmaktadır. Karbon temelli adsorbanlar mükemmel adsorpsiyon özelliklerinden dolayı endüstriyel atık sulardaki boyaların gideriminde yaygın olarak kullanılmaktadır (Forgacs vd., 2004). Ticari aktif karbon renk gideriminde tercih edilen bir adsorbent olmasına rağmen, kullanımı maliyetinin yüksek olmasından dolayı sınırlıdır. Aynı zamanda aktif kömür olarak bilinen aktif karbonlar oldukça geniş özgün bir yüzey alanı, iyi gelişmiş gözenekli yapı, farklı fonksiyonel gruplar ile beraber değişken özelliklere sahip yüzey kimyası ve yüksek yüzey reaktivitesi ile karakterize edilebilen önemli malzemelerdir. Bu nedenlerden dolayı aktif karbonlar gaz veya sıvı ortamlardaki kirliliklerin uzaklaştırılması, kimyasalların arıtılması veya geri kazanımı gibi alanlarda farklı amaçlar için kullanılırlar. Aktif karbon adsorpsiyonu gıda, ilaç, kimya, petrol, nükleer veya otomobil gibi birçok farklı ekonomik sektörde uygulanmakla birlikte içme suyu, endüstriyel ve kentsel atık suların arıtımında da yer almaktadır. Özellikle çevresel

ortamlardan organik kimyasalların ve metal iyonlarının uzaklaştırılması için adsorbent olarak kullanımı yaygındır (Safarik vd., 2012).

Ancak yüksek üretim maliyetleri bu malzemeleri diğer adsorbanlara göre daha pahalı duruma getirmekte ve genellikle arıtım prosesinin maliyetini arttırmaktadır. Bu sorun aktif karbon üretimi için daha ucuz hammaddelerin kullanımına yönelik ilginin artmasına neden olmuştur. Sonuç olarak sert odunsu yapılar ve taş kömürüne ek olarak tarımsal yan ürünler ve atıklar selülozik içeriklerinden dolayı aktif karbon üretimi için araştırılmaktadır. Bu amaçla hindistan cevizi kabuğu, zeytin çekirdekleri, şeker kamışı küspesi, ceviz kabukları, hurma çekirdekleri, elma posası, kauçuk tohumları ve melas gibi hammaddeler kullanılmıştır. Ayrıca kağıt fabrikası çamuru, eski gazete ve kağıtlar ile eski lastikler gibi karbonlu malzeme atıkları da aktif karbon eldesi için kullanılmaktadır (Al-Qodah ve Shawabkah, 2009).

Aktif karbon ham maddelerin pirolizini ve bunu takiben oksitleyici gazlar ile aktivasyonunu içeren bir proses ile üretilir. Elde edilen ürün $600 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dan $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a kadar değişen yüzey alanı aralığına ve oldukça gözenekli bir yapıya sahiptir (Grassi vd. 2012). Kuru oksidasyon yöntemleri $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üstündeki sıcaklıklarda buhar ve CO_2 gibi sıcak yükseltgen gazlar ile reaksiyonları içerir. Islak oksidasyon yöntemleri ise karbon yüzeyi ile yükseltgen reaktifleri içeren çözeltilerin tepkimesi ile gerçekleştirilir. Bu yöntemde kullanılabilecek yükseltgen türler fosforik asit (H_3PO_4), nitrik asit (HNO_3), hidrojen peroksit (H_2O_2), çinko klorür (ZnCl_2), potasyum permanganat (KMnO_4), amonyum persülfat ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) ve potasyum hidroksit (KOH)'dir. Fosforik asit ve çinko klorür genellikle lignoselülozik materyallerin aktivasyonu için kullanılırken potasyum hidroksit kömür aktivasyonu için kullanılır. Çinko klorür çevresel açıdan kirletici ve tehlikeli olduğu için ayrıca çinko klorürle elde edilen aktif karbon gıda ve ilaç endüstrisinde kullanılmadığı için fosforik asit ile aktivasyon çinko klorüre göre daha çok tercih edilir (Al-Qodah ve Shawabkah, 2009).

1.9.3. Amberlyst A21

Amberlyst A21 zayıf bazik özellikte (tersiyer amin) makro gözenekli polistiren bir reçinedir.

1.10. Boyar Maddeler

Boyar maddelerin büyük bir kısmı kompleks organik moleküllerdir ve deterjan gibi bir çok etkene dayanıklı olmaları gerekmektedir. Sentetik boyar maddeler tekstil, kağıt, deri tabaklama, gıda işleme, plastik, kozmetik, kauçuk, baskı ve boya imalat sanayinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Boyar maddelerin bozunmaya karşı dirençli olan yapılarından dolayı bu maddelerin hidrosfer ortamına boşaltılması önemli bir kirlilik kaynağı oluşturur. Bu kirlenme suya istenmeyen bir renk vererek, güneş ışığının suya nüfus etmesini azaltacak ve sucul yaşam için tehlike meydana getirecektir. Bu günkü verilere göre 100000'den fazla ticari boyar madde bulunmakta ve bunların yıllık üretimi 7×10^5 ton/yıl'ın üzerindedir. Dünya genelinde tekstil endüstrisinin toplam boya tüketimi 10000 ton/yıl'dan fazladır ve bu boyaların her yıl yaklaşık 100 tonu akarsulara deşarj edilmektedir. Gerçekte, çeşitli uygulamalar sonucu çevreye deşarj edilen boyar madde miktarı tam olarak bilinmemektedir. Adsorpsiyon, koagülasyon, gelişmiş oksidasyon ve membran ayırma gibi çeşitli teknikler atık sulardan boyar maddelerin uzaklaştırılması için kullanılmaktadır. Ticari boyar maddeler yapılarına, renklerine ve uygulama yöntemlerine göre sınıflandırılabilirler.

Boyar maddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması genellikle;

- Azo boyar maddeler
- Antrakinon boyar maddeler
- İndigo boyar maddeler
- Nitro boyar maddeler
- Nitrozo boyar maddeler
- Triarilmetan boyar maddeler şeklindedir (Yagub vd., 2014).

Boyar maddeler katyonik, anyonik ve iyonik olmayan boyar maddeler olarak da sınıflandırılabilirler. Katyonik boyar maddeler bazik boyalar iken, anyonik boyar maddeler direkt, asit ve reaktif boyaları içerirler. Katyonik boyar maddeler akrilik, yün, naylon ve ipek boyamada yaygın bir şekilde kullanılırlar. Bu boyar maddeler içerdikleri sübstütie aromatik gruplara göre farklı kimyasal yapıya sahiptirler. Katyonik boyar maddeler zehirli renklendiriciler olarak da kabul edilirler ve alerjik dermatit, cilt tahrişi, mutasyon ve kanser gibi zararlı etkilere neden olabilirler. Bu boyar maddeler aynı zamanda bazik boyalar olarak da adlandırılırlar. Moleküllerinde pozitif bir yük taşırlar ve suda çözünürler. Antrakinon boyar maddeler pahalı iken, azo boyar maddeler iyi

özelliklere sahiptirler ve maliyeti düşürürler. Bazik boyalar yüksek parlaklığa ve yoğun bir renge sahiptirler. Crystal violet, Methylene blue, Basic blue 41 ve Basic red 46 gibi katyonik boyar maddeler adsorpsiyon çalışmalarında model olarak yoğun bir şekilde kullanılırlar (Salleh vd., 2011).

Anyonik boyar maddeler yapılarında karakteristik farklılıklar (örneğin; azoik, antrakinin, trifenil metan ve nitro boyar maddeler gibi) gösterirler ve suda çözünürler. Reaktif bir grup içeren boyaların çoğu kovalent bağ oluşturacak şekilde pamuk ve yün gibi malzemelerle etkileşirler. Su fazında reaktif grupların hidrolizinden dolayı reaktif boyar maddelerin çevreye salınımı istenmeyen bir durumdur. Asit boyar maddeler yün, ipek, poliamit, modifiye akrilik ve polipropilen fiberler ile kullanılırlar. Bu boyar maddeler suda iyi bir şekilde çözünürler ancak yapılarında yer alan sülfonik asitten dolayı insan sağlığı açısından zararlıdır (Salleh vd., 2011).

Çizelge 1.1. Endüstriyel atıklardan boyar maddelerin uzaklaştırılması için kullanılan mevcut yöntemlerin avantajları ve dezavantajları (Robinson vd., 2001).

Fiziksel/kimyasal yöntemler	Avantajları	Dezavantajları
Fenton reaktifi	Hem çözünür hem de çözünmez boyalar için etkili renk giderimi	Çamur oluşumu
Ozonlama	Gaz halinde uygulandığından hacimde değişiklik meydana gelmemesi	Kısa yarı ömür (20 dak.)
Fotokimyasal	Çamur oluşumu meydana gelmemesi	Yan ürünlerin oluşumu
NaOCl	Azo bağının kırılmasını başlatması ve hızlandırması	Aromatik aminlerin salınımı
Cucurbituril	Çeşitli boyar maddeler için iyi bir sorpsiyon kapasitesine sahip olması	Yüksek maliyet
Elektrokimyasal bozunma	Bozunma ürünlerinin zararsız olması	Elektrikten kaynaklanan yüksek maliyet
Aktif karbon	Çeşitli boyar maddeler için iyi giderim kapasitesi	Aktif karbonun pahalı olması
Silika jel	Bazik boyar maddelerin etkin giderilmesi	Yan tepkimelerin ticari açıdan uygulamayı engellemesi
Membran filtrasyonu	Tüm boyar madde türlerinin giderilmesi	Yoğun çamur oluşumu
İyon değişimi	Rejenerasyon: Adsorbent kaybı olmaması	Tüm boyar maddeler için etkin olmaması
Işınlama	Laboratuar ölçeğinde etkili oksidasyon	Yüksek miktarda çözünmüş O ₂ gerektirmesi
Elektrokinetik koagülasyon	Ekonomik olarak uygun olması	Yüksek miktarda çamur oluşumu

Membran filtrasyon prosesleri (nanofiltrasyon, revers osmoz, elektrodializ...) ve adsorpsiyon teknikleri gibi farklı fiziksel yöntemler yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Membran proseslerinin en büyük dezavantajı kirlenme ve tıkanmadan dolayı membranın sınırlı bir ömre sahip olmasıdır. Sıvı faz adsorpsiyonu atık sulardan kirleticilerin uzaklaştırılması için en yaygın kullanılan yöntemlerden biridir. Bu yöntem özellikle sorbent ucuz olduğunda ve uygulamadan önce ön muamele gerektirmediğinde atık suların arıtımı için oldukça ilgi çekicidir. Ayrıca adsorpsiyon işlemi sonunda zararlı maddelerin oluşmaması bu yöntemin diğer avantajlarından biridir (Crini, 2006).

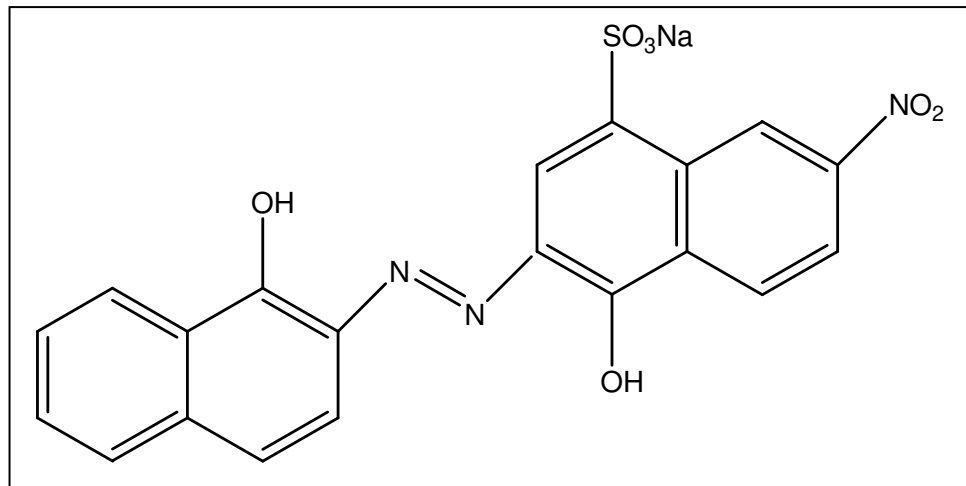
Atık suların arıtımında kullanılan kimyasal yöntemler elektrokimyasal işlemleri, ışınlamayı, yükseltgeyici reaktifler (ozon gibi) ile yükseltgenmeyi ve Fe (II)/Ca(OH)_2 ile çökme-flokülasyonu içerir. Bu kimyasal yöntemlerin bazılarında ortaya çıkan yoğun çamur birikimi bir atık problemi oluşturur. Ayrıca aşırı kimyasal kullanımından dolayı ikincil kirlilik probleminin ortaya çıkma olasılığı vardır. Son zamanlarda, ileri oksidasyon prosesleri olarak bilinen ve hidroksil radikalleri gibi çok güçlü yükseltgeyici türlerin oluşumuna dayanan diğer teknikler kirleticilerin parçalanması için başarılı bir şekilde uygulanmaktadır. Bu teknikler kirleticiler ile kontamine olmuş suların arıtılmasında etkin olmalarına rağmen çok maliyetlidirler. Yüksek elektrik enerjisi ve kimyasal tüketimi ise bu teknikler ile ilgili diğer sorunları oluşturmaktadır (Crini, 2006).

Organik bileşiklerin ışınlama ile etkili bir şekilde parçalanması için ortamda yeterli miktarda çözünmüş oksijenin bulunması gerekmektedir. Biyolojik arıtmaya karşı dirençli olan atık suların arıtımı için Fenton reaktifi uygun bir kimyasaldır. Bu yöntemin bir dezavantajı boyar madde moleküllerinin flokülasyonu sırasında çamur oluşumudur. Yoğun bir şekilde safsızlık içeren bu çamurun bertaraf edilmesi gerekir ve çevre için sorun oluşturmaktadır. Ozon uygulaması 1970'li yıllarda başlamıştır ve H_2O_2 gibi yükseltgeyici reaktifler ile kıyaslandığında iyi bir yükseltgen reaktiftir. Ozonlama ile klorlanmış hidrokarbonlar, fenoller, pestisitler ve aromatik hidrokarbonlar parçalanabilir. Boyar madde içeren atık suya uygulanacak miktar renk şiddetine bağlıdır ve işlem sonunda atık çamur veya herhangi bir toksik metabolit oluşmaz (Robinson vd., 2001).

1.11. Eriochrome Black T

Eriochrome Black T küresel boya üretiminin yarısından fazlasını temsil eden azo boyar maddeler için model bir bileşik olarak kullanılabilir. Bu boyar maddeler karmaşık kimyasal yapıları nedeniyle ışık, su ve kimyasallara maruz kaldıklarında bile solmaya ve bozulmaya karşı dirençli oldukları için atıklar içerisinde en sorunlu gruplardan biridir. Bu nedenle, atık sulardan bu tür azo boyar maddelerin uzaklaştırılması çevresel açıdan önemli bir sorun oluşturmaktadır (Barka vd., 2011)

Azo boyar maddeler renklendiricilerin en büyük grubunu oluştururlar ve yapılarında yer alan $-N=N-$ kromofor grubundan ve bileşiğin aromatik yapısından dolayı büyük bir çoğunluğu biyolojik olarak parçalanmazlar, ışığa ve yükseltgeyici reaktiflere karşı dayanıklıdır. Ancak anaerobik şartlar altında kanserojenik aromatik aminlere indirgenebilirler. Eriochrome Black T oksidatif biyodegradasyona karşı dirençlidir (Mittal ve Gupta, 2010). Eriochrome Black T ((3-hidroksi-4-(1-hidroksi-2-naftilazo)-7-nitro-1-naftalen sülfonik asit)'nin molekül yapısı Şekil 1.1'de verilmiştir ve mol kütlesi 461,38 g/moldür.



Şekil 1.1. Eriochrome Black T'nin molekül yapısı.

1.12. Literatürde Yer Alan Çalışmalar

Xi ve çalışma arkadaşları *Aspergillus nidulans* G fungusunun ölü biyokütlesinden hazırlanan yeni bir biyosorbenti Congo Red'in sulu çözeltiden uzaklaştırılması için kullanmışlardır. Yapılan çalışmada en yüksek adsorpsiyon kapasitesi pH 6,8'de ve 30 °C'de 357,14 mg/g olarak hesaplanmıştır. Biyosorpsiyon deneylerinin yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon kinetiği ve Langmuir izotermi ile uyumlu olduğu görülmüştür (Xi vd., 2013).

Santos ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada; metal hidroksillerden oluşan ve endüstriyel bir atık olan çamur ile Remazol Brilliant Blue R'nin adsorpsiyonu incelenmiştir. Yapılan bu çalışmada adsorpsiyon üzerine pH ve sıcaklığın etkisi araştırılmıştır. Adsorpsiyon izotermi 25 °C'de pH 4, 7 ve 10'da 35 °C'de ise pH 7'de incelenmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi 25 °C'de ve pH 4'de 275 mg/g olarak hesaplanmıştır. İzoterm incelemelerine göre, Remazol Brilliant Blue R'nin hem Langmuir hem de Freundlich izoterm modellerine ve kinetik incelemelere göre ise, en iyi yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyduğu bulunmuştur (Santos vd., 2008).

Bayramoğlu ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada; doğal ve farklı şekillerde işlem görmüş *Phanerocheate chrysosporium* mantar biyokütleleri ile bir tekstil boyası olan Reactive Blue 4'ün biyosorpsiyonu incelenmiştir. Kesikli sistemde, biyosorpsiyon denge süresi yaklaşık 4 saat olarak bulunmuş ve test edilen tüm mantar biyokütle preparatları üzerinde en fazla boya alımı pH 3'te gözlenmiştir. 600 mg/L boya konsantrasyonunda biyosorbentlerin boya alım kapasiteleri; doğal, ısı-, asit- ve baz ile muamele edilmiş kuru mantar preparatları için sırasıyla 132,5; 156,9; 147,6 ve 81,1 mg/g olarak bulunmuştur. Boya alım kapasitelerinin sırasıyla; ısıyla muamele edilmiş > asitle muamele edilmiş > doğal > baz ile muamele edilmiş şeklinde olduğu tespit edilmiştir. Langmuir, Freundlich ve Temkin adsorpsiyon modelleri biyosorpsiyon dengesinin matematiksel tanımlanması için kullanılmıştır. Doğal ve işlenmiş mantar preparatları için Reactive Blue 4 biyosorpsiyon dengesi Freundlich ve Temkin izoterm modelleri ile açıklanmıştır. Isı ile muamele edilmiş mantar biyokütlesi için, 600 mg/L başlangıç boya derişimi ve 20 mL/saat'lik bir akış hızında en yüksek biyosorpsiyon kapasitesi 211,6 mg (g kuru biyokütle)⁻¹ olarak hesaplanmıştır (Bayramoğlu vd., 2006).

Njoku tarafından yapılan bir çalışmada, sulu çözeltiden Zn (II)'nin uzaklaştırılması için biyosorbent olarak kakao tohumunun kabuğu kullanılmış ve temas süresi, Zn (II) başlangıç derişimi, sıcaklık, pH ve diğer metal iyonlarının etkisi araştırılmıştır. Bu çalışmada biyosorpsiyonun 30 °C'de oldukça hızlı olduğu ve Avrami kinetik modeline uyduğu belirlenmiştir. Biyosorpsiyon izoterm çalışmaları denge verilerinin Langmuir modelinden daha çok Freundlich modeline daha iyi uyduğunu göstermiştir. Termodinamik parametreler ise Zn(II)'nin biyosorpsiyonunun kendiliğinden ve endotermik olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon için q_e değeri ise 11,55 mg/g olarak hesaplanmıştır (Njoku, 2014).

Nagy ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada; meyve gövdelerine immobilize edilmiş olan kültüre alınmış *Agaricus bisporus* ve yabani *Lactarius piperatus* üzerinde sulu çözeltiden kesikli sistem ile Cd (II) iyonlarının biyosorpsiyonunu incelemişlerdir. Biyosorbent FT-IR analizi kullanılarak karakterize edilmiştir. Kalsiyum aljinata immobilize edilmiş olan *Agaricus bisporus* ve *Lactarius piperatus* biyosorbent olarak kullanılarak Cd (II) giderimi çalışılmıştır. Biyokütle miktarının, başlangıç metal iyon derişiminin, temas süresinin, pH'ın ve karıştırma hızının etkilerini araştırmışlardır. Denge adsorpsiyon verileri Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine (lineer regresyon) uymuştur. Deneysel veriler ile yalancı birinci, yalancı ikinci derece, parçacık içi difüzyon modelleri kullanılarak biyosorpsiyon kinetiği incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, çalışılan her iki makro mantar için biyosorpsiyon sürecinin yalancı ikinci dereceden kinetik modeline uyduğunu göstermektedir. Deneysel verilerin sonucuna göre Cd (II) iyonlarının uzaklaştırılmasında yabani *Lactarius piperatus* mantarının, kültüre alınmış *Agaricus bisporus* göre daha yüksek giderim etkinliğine sahip olduğu bulunmuştur (Nagy vd., 2014).

Farkas ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, başlangıç pH'ı 5,5 olan sulu çözeltiden fenolün biyosorpsiyon kinetiği ve dengesi kesikli sistem kullanılarak incelenmiştir. Biosorbsiyon, Ca-aljinat boncukları üzerinde, Ca aljinat boncukları üzerine immolize olan *Phanerochaete chrysosporium* 'un ölü miselleri ve serbest fungal biyokütle üzerinde çalışılmıştır. *Phanerochaete chrysosporium* sıvı ortamda mineral ve vitamin içeren kompleks bir bileşimde büyütülmüştür. Biyosorpsiyon sürecinin tüm biyoadsorban türlerinde yalancı ikinci dereceden kinetiğe uygun olduğunu belirlenmiştir. 50 mg/L'lik başlangıç derişiminde adsorpsiyon kapasitesi kalsiyum aljinat boncukları için 2,78 mg/g, immobilize biyokütle için 3,33 mg/g ve serbest biyokütle için 6,73 mg/g olarak hesaplanmıştır (Farkas vd., 2013).

Yang ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, ölü fungal biyokütleden elde edilen dokuz biyosorbentin sulu çözeltiden Reaktif Black 5'i uzaklaştırmadaki yeteneği incelenmiştir. Reaktif Black 5 biyosorpsiyon verilerinin Langmuir adsorpsiyon izotermine uygun olduğu bulunmuştur. Yapılan çalışmada biyosorpsiyona katkıda bulunan temel fonksiyonel grupların amin, karboksil ve alkol grupları olduğu belirtilmiş ve incelenen tüm biyosorbentler pH 1,0-3,0 aralığında yüksek biyosorpsiyon kapasitesi göstermiştir (Yang vd., 2012).

Svecova ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada fermantasyon endüstrisinde kullanılan *Penicillium oxalicum* var. *Armeniaca* ve *Tolypocladium* sp. türlerinin atık biyokütleleri kadmiyum, kurşun ve cıva için biyosorbent olarak test edilmiştir. Çalışmada ilk olarak; seçilen metallerin sorpsiyonu üzerine pH'ın etkisi incelenmiş ve sorpsiyon izotermelerinin belirlenmesi ile çalışmaya devam edilmiştir. Hedef metaller için sorpsiyon kapasiteleri; *Penicillium oxalicum* sorbenti için $Hg \gg Pb > Cd$ ve *Tolypocladium* sp. sorbenti için $Hg \gg Cd > Pb$ olarak belirtilmiştir. *Penicillium oxalicum*, *Tolypocladium* sp'den (molar birimler cinsinden sorpsiyon kapasitelerine göre) daha fazla sorpsiyon kapasitesi göstermiştir. *Penicillium*'dan türetilen biyosorbent için elde edilen en yüksek sorpsiyon kapasitesi 270 mg Hg/g'dır. Langmuir izoterm eşitliğinin, Freundlich izoterm eşitliğine göre önemli ölçüde deneysel verilere daha iyi uyduğu belirlenmiştir (Svecova vd., 2006).

Akar ve Tunali Pb (II) ve Cu (II) iyonlarının biyosorpsiyonunda *Aspergillus flavus* fungal biyokütlesini kullanarak; başlangıç pH'ını, temas süresini ve başlangıçtaki metal iyonu derişiminin etkisini incelemişlerdir. Yapılan bu çalışmada ön işleme maruz bırakılmış biyosorbentin etkinliği incelenmeden önce optimum koşulların belirlenmesi için ısı ile inaktive edilmiş biyokütle kullanılmıştır. 2 saatlik bir denge süresi ile pH $5,0 \pm 0,1$ 'de Pb (II) için en yüksek biyosorpsiyon değeri $13,46 \pm 0,99$ mg/g ve Cu (II) için ise $10,82 \pm 1,46$ mg/g olarak tespit edilmiştir. Deterjan, sodyum hidroksit ve dimetil sülfoksid ile işlem görmüş biyokütlelerin ısı ile inaktive edilmiş biyokütleyle göre daha etkin olduğu görülmüştür. Optimum koşullarda elde edilen biyosorpsiyon verilerinin en iyi Freundlich izoterm modeline uyduğu belirlenmiştir. Sonuçlar *Aspergillus flavus*'un, sulu çözeltiden Pb (II) ve Cu (II) iyonlarının giderimi için uygun bir biyosorbent olduğunu göstermiştir (Akar ve Tunali, 2006).

Eren ve Acar tarafından yapılan bir çalışmada sulu çözeltiden Reactive Black 5 boyasının giderimi toz halindeki aktif karbon ve Afşin Elbistan Termik Santrali'nden elde edilen uçucu kül kullanılarak çalışılmıştır. Aktif karbon ve uçucu kül üzerindeki adsorpsiyon kesikli sistem ile incelenmiş, başlangıç boya derişimi ve temas süresi etkisi araştırılmıştır. Başlangıç boya derişiminin artması ile % giderim değerinin azaldığını ve adsorbent miktarının artması ile birlikte boyanın % giderim değerinin arttığını göstermişlerdir. Eren ve Acar yaptıkları çalışma sonucunda denge verilerinin hem Langmuir hem de Freundlich izoterm modellerine uyduğunu göstermiştir. Aktif karbon

için adsorpsiyon kapasitesi 58,823 mg/g ve uçucu kül için 7,936 mg/g'dır (Eren ve Acar, 2006).

Dave ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada sulu çözeltiden Eriochrome Black T'nin uzaklaştırılması için okaliptüs kabuklarının adsorbent olarak etkinliği kesikli sistemde incelenmiştir. Yapılan çalışmada pH, adsorbat derişimi, adsorbent miktarı, zaman ve sıcaklık etkisi araştırılmıştır. Termodinamik parametreler Langmuir ve Freundlich izotermi kullanılarak incelenmiştir. Yapılan çalışma sonucu en yüksek giderim pH 2 ve 8'de görülmüştür. Düşük derişimlerde % 77,33 yüksek derişimlerde ise yaklaşık % 68,00 giderim sağlanmıştır. Yapılan kinetik incelemeler adsorpsiyonun yalancı birinci dereceden kinetik modeline uyduğunu göstermektedir (Dave vd., 2011).

Barka ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada ise Eriochrome Black T ve Methylene Blue boyar maddelerinin sulu çözeltiden biyosorpsiyonu düşük maliyetli, doğal ve çevre dostu bir biyosorbent olan *Scolymus hispanicus* L kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneysel sonuçlar biyosorbent miktarı arttıkça ve parçacık boyutu küçüldükçe biyosorpsiyon yüzdesinin arttığını göstermiştir. En yüksek giderim Methylene Blue için pH 6,8'de Eriochrome Black T için pH 3,0'de gözlenmiştir. Biyosorpsiyon kinetiğinin birinci dereceden kinetiğe uygun olduğu görülmüştür (Barka vd., 2011).

Onu ve Nwabanne tarafından yapılan bir çalışmada yerel kil kullanılarak Eriochrome Black T'nin kinetik ve termodinamik çalışmaları ile birlikte adsorpsiyonu incelenmiştir. Temas süresinin, pH'ın ve başlangıç derişiminin etkisi kesikli sistemde incelenmiştir. Kilin adsorpsiyona hazırlanması için hidroklorik asit ve sülfürik asit kullanılmıştır. Aynı şartlar altında yapılan çalışmalar HCl ile aktive edilen kilin H_2SO_4 ile aktive edilene göre daha iyi bir adsorbent olduğunu göstermiştir. HCl ile aktive edilen kil için q_e değeri 16,26 mg/g, H_2SO_4 ile aktive edilen kil için ise q_e değeri 15,88 mg/g olarak hesaplanmıştır. Denge çalışmaları verilerin Freundlich izotermine uyduğunu göstermiştir (Onu ve Nwabanne, 2014).

Luna ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada pirinç kabuğu atıklarından elde edilen aktif karbon kullanılarak Eriochrome Black T'nin sulu çözeltiden adsorpsiyonu incelenmiştir. Başlangıç derişimi, adsorbent miktarı ve pH'ın Eriochrome Black T'nin yüzde giderimi üzerine etkisi araştırılmıştır. Yapılan çalışma sonucunda en yüksek adsorpsiyon değerin pH 2'de (% 93,14) elde edildiği görülmüştür. Yine pH

değerindeki ve başlangıç derişimindeki azalma ile adsorbent miktarındaki artışın % giderim değerini arttırdığı tespit edilmiştir. İzoterm ve kinetik çalışmalar sonucunda aktif karbon yüzeyindeki adsorpsiyonun Freundlich izotermi ile yalancı ikinci dereceden kinetiğe uygun olduğu görülmektedir (Luna vd., 2013).

Vučurović ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada mısır sapından elde edilen adsorbent Methylene Blue ve Eriochrome Black T'nin adsorpsiyonu için kullanılmış ve çalışma kesikli sistem ile gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmada her iki bileşik için elde edilen verilerin yalancı ikinci dereceden kinetiğe uyduğu ve en yüksek giderimin Methylene Blue için pH 6'da, Eriochrome Black T için ise pH 2'de gerçekleştiği görülmüştür. Methylene Blue ve Eriochrome Black T adsorpsiyonu hem Langmuir hem de Freundlich izotermine uymaktadır (Vućurović vd., 2014).

Mittal ve Gupta tarafından yapılan bir çalışmada suda çözünebilen Eriochrome Black T'nin uzaklaştırılması için adsorbent olarak yağı alınmış soya fasulyesi ve kül kullanılmıştır. Adsorbentlerin karakterizasyonları infrared spektroskopisi ve diferansiyel termal analiz ile incelenmiştir. Yapılan çalışma sonucu pH 3,5'ten 11,5'e değiştirildiğinde yüzde giderim değeri kül için % 58'den % 18,5'e yağı alınmış soya için ise % 75'den % 31'e düşmüştür. Her iki adsorbent içinde optimum pH 3,5 olarak bulunmuştur. Termodinamik çalışmalar adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden ve ekzotermik olduğunu, kinetik çalışmalar ise birinci dereceden kinetiğe uyduğunu göstermiştir (Mittal ve Gupta, 2010).

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1. Tez Çalışmasında Kullanılan Biyosorbent ve Adsorbentler

2.1.1. Aktif karbon

Bu tez çalışmasında kullanılan ticari aktif karbon (Darco type, 242233) Sigma - Aldrich'ten temin edilmiştir. Çalışmadan önce aktif karbon havanda ezilerek tanecik boyutu küçültülmüştür.

2.1.2. *Rhizopus arrhizus* biyosorbentinin hazırlanması

Tez çalışmasında kullanılan *Rhizopus arrhizus* fungusu US Department of Agriculture Culture Collection'dan elde edilmiştir. Büyüme ortamının bileşimi deiyonize saf suda çözölmüş olan malt ekstraktı (17 g/L) ve peptondan (5,4 g/L) oluşmaktadır. Ortamın başlangıç pH'sı 6,5 olarak ayarlanmıştır. *Rhizopus arrhizus* suşlarının saf kültürleri 100 mL büyüme ortamı içeren 250 mL'lik erlenlerde inkübe edilmiştir. Fungal biyokütle 25 °C'de 10 gün boyunca kültüre alınmıştır.

10 günlük inkübasyonun ardından fungal biyokütle toplanmış, distile su ile yıkanmış ve % 1'lik formaldehit ile muamele edilerek 60 °C'de kurutulmuştur. Kurutulmuş biyokütle ezilmiş ve bilinen kütlelerde tartılarak biyosorpsiyon çalışmalarında kullanılmıştır. pH ve başlangıç boya derişimi etkisinin incelendiğı tüm deney serilerinde biyosorbentin çözelti içerisindeki miktarı 1,0 g/L biyosorbent olacak şekilde ayarlanmıştır.

2.1.3. Amberlyst A21

Tez çalışması kapsamında kullanılan Amberlyst A21 adsorbenti (216410 CAS 9049 93-8) Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Deneysel çalışmalardan önce Amberlyst A21 80 °C'de etüvde 10 dakika kurutulmuş ve adsorpsiyon deneylerinde kullanılmıştır.

2.2. Eriochrome Black T Çözeltisi

Deneysel çalışmalarda kullanılan ve azo grubu içeren Eriochrome Black T Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Eriochrome Black T'nin 5000 mg/L'lik stok çözeltisi saf suda günlük olarak taze hazırlanmıştır. Eriochrome Black T çözeltilerinin pH'ları ise 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH kullanılarak ayarlanmıştır.

2.3. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar

Analitik terazi: Deneysel çalışmalarda kullanılan analitik terazi Shimadzu markadır. Eriochrome Black T ve adsorbentin tartım işlemlerinde kullanılmıştır.

Spektrofotometre: Sulu çözeltilerdeki Eriochrome Black T'nin derişimi Spectro 22 marka spektrofotometre kullanılarak ölçülmüştür.

pH metre: pH ölçümleri Hanna instruments HI 2211 pH / ORP model dijital pH metre kullanılarak yapılmıştır.

Santrifüj: Adsorpsiyon süresi sonunda alınan numunelerdeki adsorbentlerin çöktürülmesi amacıyla kullanılmıştır.

Çalkalamalı su banyosu: Deneysel çalışmalarda kullanılan su banyosu sıcaklık kontrollüdür ve Nüve markadır.

2.4. Kullanılan Yöntem

Eriochrome Black T'nin giderim deneyleri kesikli sistem kullanılarak sıcaklık kontrollü çalkalamalı su banyosunda gerçekleştirildi. İlk olarak pH ve temas süresinin Eriochrome Black T'nin giderimi üzerine etkisi araştırıldı. Bunun için pH 2, 4, 6, 8 ve 10 olacak şekilde 5 farklı pH'da 30, 60, 120, 240, 360, 480, 600 ve 1440. dakikalarda 2'şer mL numune alınarak UV-Visible spektrofotometrede Eriochrome Black T'nin absorbansı ölçüldü. pH ve dengeye gelme süresi belirlendikten sonra 0,50 g/L, 0,75 g/L ve 1,00 g/L olacak şekilde adsorbent ve biyosorbent miktarı değiştirilerek giderim üzerine etkisi incelendi. Başlangıç derişiminin etkisini incelemek amacıyla 20 ppm ile 800 ppm arasında değişen derişimlerde Eriochrome Black T çözeltisi kullanıldı. Bu çalışmalardan elde edilen veriler yardımı ile adsorpsiyon izotermi ve kinetik modellere uygunluk incelendi. Eriochrome Black T'nin pH 2'deki spektrofotometrik ölçümleri 530 nm'de gerçekleştirildi.

2.5. FT-IR Analizi

Biyosorpsiyondan önce ve biyosorpsiyondan sonra *Rhizopus arrhizus*'un yüzeyindeki fonksiyonel grupların tanımlanabilmesi için FT-IR tekniği kullanılmıştır. FT-IR spektrumları Perkin Elmer (Spectrum 100) spektrofotometresi kullanılarak kaydedilmiştir.

3. DENEYSEL BULGULAR

Bu çalışmada, farklı türdeki biyosorbent ve adsorbentler kullanılarak Eriochrome Black T'nin sulu çözeltiden giderimi incelenmiştir. Deneysel çalışmalarda bir fungus olan *Rhizopus arrhizus* ile ticari olarak elde edilen aktif karbon ve Amberlyst A21 kullanılmış ve giderim için en uygun koşullar belirlenmeye çalışılmıştır. Bu amaçla her bir biyosorbent ve adsorbent için ilk olarak en uygun pH ve temas süresi belirlenmiştir. Daha sonra adsorbent miktarının ve Eriochrome Black T'nin başlangıç derişiminin % giderim üzerine etkisi araştırılmıştır. Elde edilen deneysel veriler yardımıyla Eriochrome Black T'nin sulu ortamdan giderimi için adsorpsiyon izotermi Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri ile incelenmiştir. Yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve partikül içi difüzyon modelleri kullanılarak adsorpsiyon kinetiği araştırılmıştır.

3.1. Eriochrome Black T'nin Giderimi Üzerine pH ve Temas Süresinin Etkisi

Sulu bir çözeltide bulunan boyar madde molekülünün ve fungal biyokütlenin kimyası pH'dan etkilenir. Çözeltinin pH'ı adsorbentin yüzey yükünü ve ona bağlanacak olan yüklü boya grubunun adsorpsiyonunu etkiler. Bu nedenle tez çalışması kapsamında ilk olarak Eriochrome Black T'nin sulu çözeltiden *Rhizopus arrhizus*, aktif karbon ve Amberlyst A21 kullanılarak uzaklaştırılması üzerine yapılan çalışmalarda pH'nın etkisi; pH 2, 4, 6, 8 ve 10 olacak şekilde 5 farklı pH'da incelenmiştir.

Adsorpsiyon ve biyosorpsiyon dinamiklerinde temas süresi oldukça önemlidir ve sulu çözeltiden boyar madde veya metallerin uzaklaştırılmasında incelenmesi gereken diğer önemli parametrelerden biridir. Eriochrome Black T'nin giderimi üzerine temas süresinin etkisini belirlemek için; 30, 60, 120, 240, 360, 480, 600 ve 1440. dakikalarda numuneler alınarak ölçümler yapılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda her üç adsorbent içinde C_e (mg/L), C_{ads} (mg/L), q_e (mg/g) ve % giderim (% G) değerleri aşağıda verilen formüllere göre hesaplanarak elde edilen değerler Çizelge 3.1, 3.2 ve 3.3'de verilmiştir.

$$\% \text{ Giderim} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (\text{E.3.1})$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (\text{E.3.2})$$

% Giderim ve q_e değerlerinin hesaplanması için yukarıda verilen formüllerde;

C_0 : Başlangıç boyar madde derişimini (mg/L, ppm)

C_e : Adsorpsiyon işleminden sonra çözeltide kalan boyar madde derişimini (mg/L, ppm)

q_e : Adsorbentin birim ağırlığı başına adsorplanan boyar madde miktarını (mg/g)

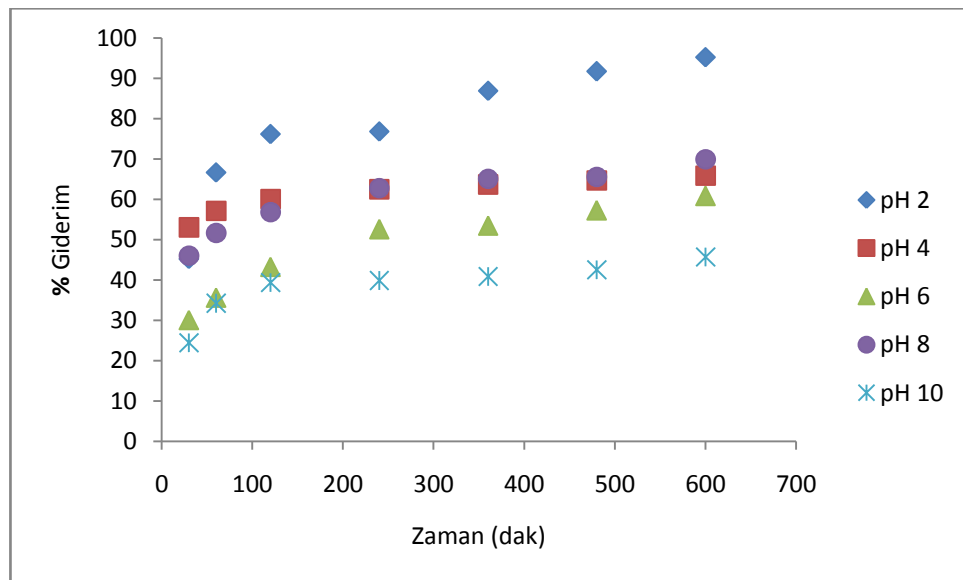
m : Adsorbentin miktarını (g), V : Çözelti hacmini (L) göstermektedir.

Çizelge 3.1. Farklı pH'larda Eriochrome Black T'nin aktif karbonun yüzeyine adsorpsiyonunda C_e , C_{ads} , q_e ve % giderim değerlerinin zamanla değişimi (C_0 : 40 mg/L, t : 25 °C, m : 0,15 g, V : 0,15 L).

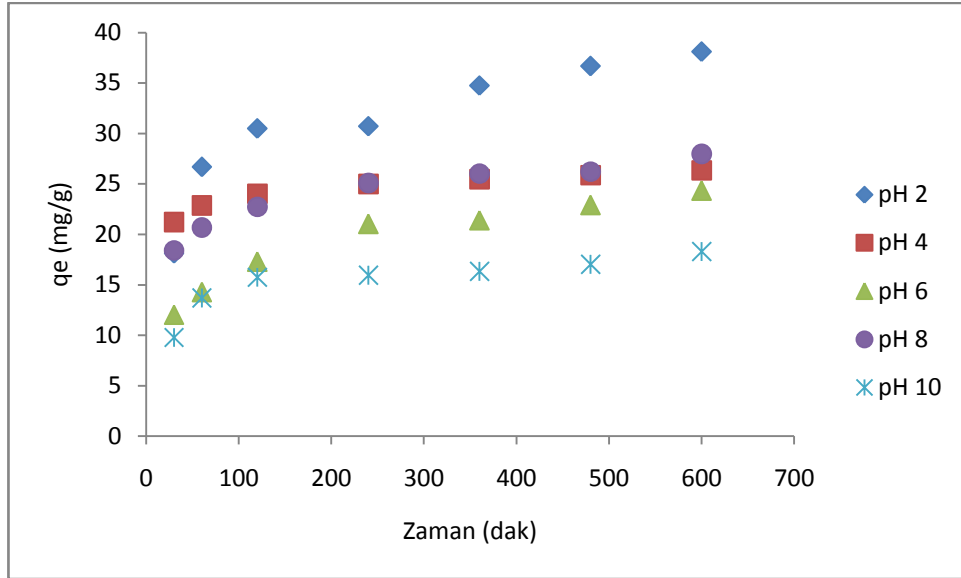
Zaman	pH 2				pH 4			
t (dak)	C_e (mg/L)	C_{ads} (mg/L)	q_e (mg/g)	% G	C_e (mg/L)	C_{ads} (mg/L)	q_e (mg/g)	% G
30	21,90	18,10	18,10	45,24	18,79	21,21	21,21	53,03
60	13,33	26,67	26,67	66,67	17,14	22,86	22,86	57,14
120	9,52	30,48	30,48	76,19	15,98	24,02	24,02	60,05
240	9,28	30,72	30,72	76,79	15,01	24,99	24,99	62,47
360	5,24	34,76	34,76	86,90	14,53	25,47	25,47	63,68
480	3,33	36,67	36,67	91,67	14,14	25,86	25,86	64,65
600	1,90	38,10	38,10	95,24	13,66	26,34	26,34	65,86
pH 6					pH 8			
30	27,97	12,03	12,03	30,07	21,59	18,41	18,41	46,02
60	25,74	14,26	14,26	35,64	19,33	20,67	20,67	51,67
120	22,72	17,28	17,28	43,21	17,28	22,72	22,72	56,81
240	18,98	21,02	21,02	52,56	14,91	25,09	25,09	62,73
360	18,62	21,38	21,38	53,45	13,98	26,02	26,02	65,04
480	17,10	22,90	22,90	57,24	13,78	26,22	26,22	65,55
600	15,68	24,32	24,32	60,80	12,03	27,97	27,97	69,92
pH 10								
30	30,22	9,78	9,78	24,45				
60	26,31	13,69	13,69	34,23				
120	24,26	15,74	15,74	39,36				
240	24,06	15,94	15,94	39,85				
360	23,67	16,33	16,33	40,83				
480	22,98	17,02	17,02	42,54				
600	21,71	18,29	18,29	45,72				

Yapılan pH çalışması sonucunda elde edilen deneysel veriler incelendiğinde aktif karbon ile Eriochrome Black T'nin uzaklaştırılması için en yüksek giderimin 10 saat sonunda pH 2'de (% 95,24) en düşük giderimin ise pH 10'da (% 45,72) gerçekleştiği görülmektedir. Gerçekleştirilen bu çalışma aktif karbon ile Eriochrome Black T'nin sulu çözeltiden gideriminin artan pH değeri ile birlikte azaldığını göstermektedir.

Adsorbent olarak aktif karbonun kullanıldığı çalışmalarda Çizelge 3.1'den de görüldüğü gibi tüm pH'larda temas süresinin artması ile birlikte % giderim değerleri de artmıştır. Yapılan deneysel çalışma sonucunda aktif karbonun kullanıldığı adsorpsiyon çalışmaları için dengeye varma süresi 10 saat olarak belirlenmiştir. 10 saatten sonraki zaman dilimlerinde ise % giderim değerlerinin çok fazla değişmediği görülmüştür.



Şekil 3.1. Aktif karbon ile Eriochrome Black T'nin % giderimine pH'nın etkisi (C_0 : 40 mg/L, t : 25 °C, m : 0,15 g, V : 0,15 L).



Şekil 3.2. Aktif karbon ile Eriochrome Black T'nin adsorpsiyonunda elde edilen q_e değerlerinin pH ile değişimi (C_0 : 40 mg/L, t : 25 °C, m : 0,15 g, V : 0,15 L).

Şekil 3.1 ve Şekil 3.2'de aktif karbon kullanılarak Eriochrome Black T'nin uzaklaştırılması amacıyla yapılan çalışmalarda % giderim ve q_e değerleri için hem temas süresi hem de pH etkisi aynı grafik üzerinde görülmektedir. Grafikler temas süresinin artması ve pH'ın azalmasıyla birlikte % giderim değerlerinin arttığını göstermektedir.

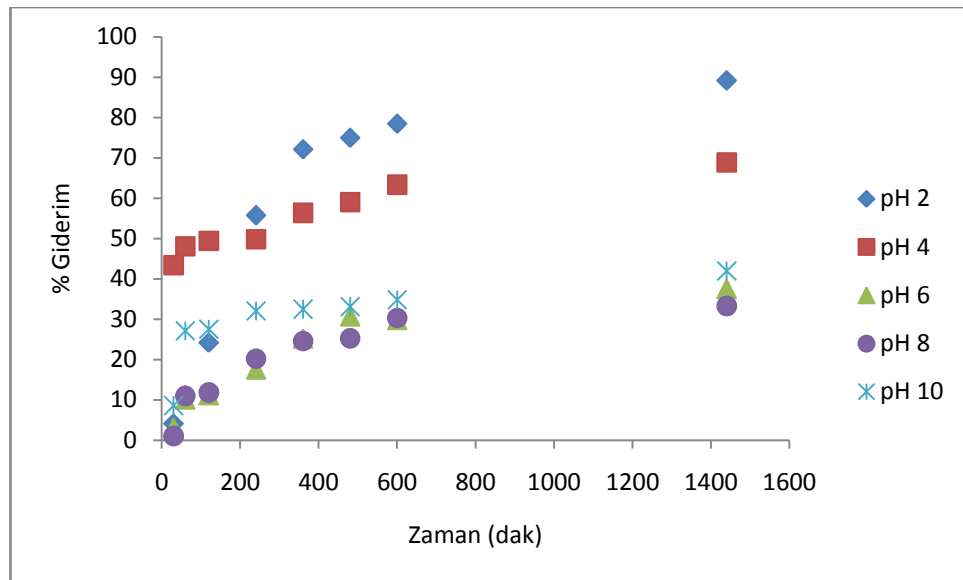
Literatür verileri; sulu çözeltiden boyar madde moleküllerinin adsorpsiyonu ve biyosorpsiyonu ile gerçekleşen giderim mekanizması üzerine pH'nın önemli bir etkisinin olduğunu göstermektedir. Çözelti pH'ı adsorbent yüzey yükünü değiştirmekle kalmayıp aynı zamanda molekülün kimyasını, çözeltide bulunan türlerin iyonlaşma derecelerini ve adsorbent yüzeyinde bulunan aktif birimler üzerindeki fonksiyonel grupların iyonlaşmasını etkilemektedir. Taşıdığı $-SO_3$ grupları nedeniyle Eriochrome Black T anyonik bir yapıdadır ve sulu çözeltilerinde negatif yüklüdür. Asidik pH'larda aktif karbonun temel olarak karboksilik ve fenolik fonksiyonel grupları protonlanır. Asidik pH'larda aktif karbonun yüzeyi pozitif Eriochrome Black T ise negatif yüklü olduğu için aralarında elektriksel bir çekim kuvveti oluşacaktır (Luna vd., 2013).

Çizelge 3.2. Farklı pH'larda Eriochrome Black T'nin *Rhizopus arrhizus* yüzeyine biyosorpsiyonunda C_e , C_{ads} , q_e ve % giderim değerlerinin zamanla değişimi (C_0 : 40 mg/L, t: 25 °C, m: 0,15 g, V: 0,15 L).

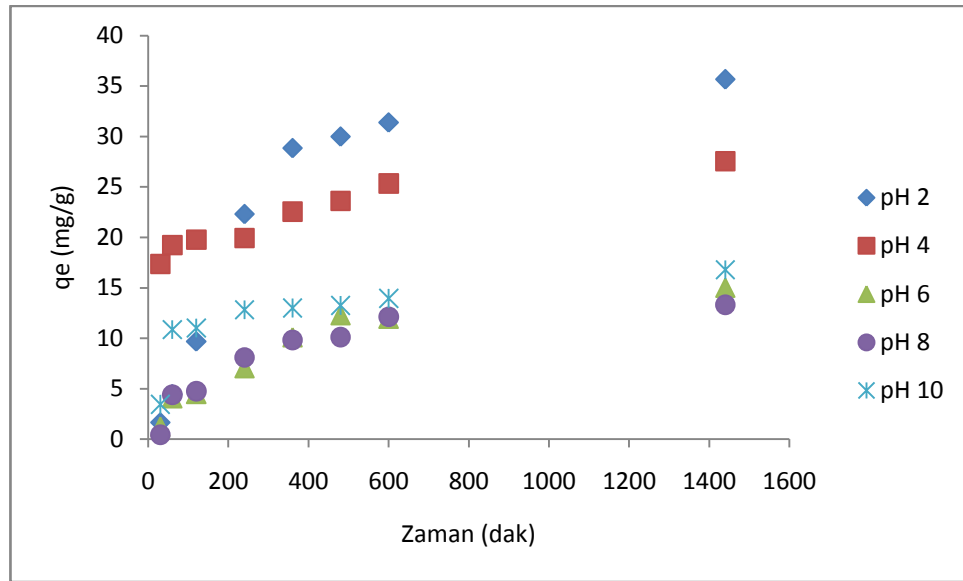
Zaman	pH 2				pH 4			
t (dak)	C_e (mg/L)	C_{ads} (mg/L)	q_e (mg/g)	% G	C_e (mg/L)	C_{ads} (mg/L)	q_e (mg/g)	% G
30	38,36	1,64	1,64	4,10	22,65	17,35	17,35	43,37
60	35,57	4,43	4,43	11,07	20,76	19,24	19,24	48,10
120	30,33	9,67	9,67	24,18	20,24	19,76	19,76	49,41
240	17,70	22,30	22,30	55,74	20,08	19,92	19,92	49,80
360	11,15	28,85	28,85	72,13	17,45	22,55	22,55	56,37
480	10,00	30,00	30,00	75,00	16,40	23,60	23,60	59,00
600	8,61	31,39	31,39	78,48	14,66	25,34	25,34	63,34
1440	4,34	35,66	35,66	89,14	12,46	27,54	27,54	68,86
pH 6					pH 8			
30	38,77	1,23	1,23	3,07	39,58	0,42	0,42	1,05
60	35,96	4,04	4,04	10,09	35,61	4,39	4,39	10,98
120	35,53	4,47	4,47	11,18	35,26	4,74	4,74	11,85
240	32,98	7,02	7,02	17,54	31,92	8,08	8,08	20,21
360	29,91	10,09	10,09	25,22	30,18	9,82	9,82	24,56
480	27,72	12,28	12,28	30,71	29,90	10,10	10,10	25,26
600	28,07	11,93	11,93	29,82	27,88	12,12	12,12	30,31
1440	25,00	15,00	15,00	37,50	26,69	13,31	13,31	33,28
pH 10								
30	36,56	3,44	3,44	8,60				
60	29,16	10,84	10,84	27,10				
120	28,99	11,01	11,01	27,53				
240	27,18	12,82	12,82	32,04				
360	27,01	12,99	12,99	32,47				
480	26,75	13,25	13,25	33,12				
600	26,06	13,94	13,94	34,84				
1440	23,22	16,78	16,78	41,94				

Çizelge 3.2 *Rhizopus arrhizus* kullanılarak Eriochrome Black T'nin sulu çözeltiden giderimine ait deneysel sonuçları göstermektedir. Mikroorganizma kullanılarak yapılan bu çalışmada en yüksek giderimin 24 saat sonunda pH 2'de (% 89,14) gerçekleştiği görülmektedir.

Biyosorbent olarak *Rhizopus arrhizus* fungusunun kullanıldığı bu çalışmada Çizelge 3.2'den de görüldüğü gibi tüm pH'larda 1440. dakikaya kadar temas süresinin artması ile birlikte % giderim değerleri de artmıştır. Yapılan deneyler sonucunda *Rhizopus arrhizus* fungusunun yer aldığı biyosorpsiyon çalışmaları için dengeye varma süresi 24 saat olarak belirlenmiştir. 24 saatten sonraki zaman dilimlerinde ise Eriochrome Black T'nin % giderim değerlerinde önemli bir değişiklik gözlenmemiştir.



Şekil 3.3. *Rhizopus arrhizus* ile Eriochrome Black T'nin % giderimine pH'nın etkisi (C_0 : 40 mg/L, t : 25 °C, m : 0,15 g, V : 0,15 L).



Şekil 3.4. *Rhizopus arrhizus* ile Eriochrome Black T'nin biyosorpsiyonunda elde edilen q_e değerlerinin pH ile değişimi (C_0 : 40 mg/L, t : 25 °C, m : 0,15 g, V : 0,15 L).

Şekil 3.3 ve Şekil 3.4'de Eriochrome Black T'nin *Rhizopus arrhizus* tarafından giderimi üzerine hem pH'nın hem de temas süresinin etkisi verilmektedir. Grafiklerden de görüldüğü gibi pH 2 oldukça yüksek bir % giderim değerine sahiptir. pH arttıkça % giderim değerlerinin düştüğü görülmektedir.

Eriochrome Black T'nin sulu çözeltiden giderimi için polistiren anyon değiştirici reçine olan Amberlyst A21 kullanılmış ve adsorpsiyon üzerine pH etkisi incelenmiştir. Deneysel veriler temas süresi arttıkça Amberlyst A21 yüzeyinde adsorplanan Eriochrome Black T'nin arttığını ve dengeye varma süresinin 24 saat olduğunu göstermektedir. Ancak Çizelge 3.3'e bakıldığında çözelti pH'nın değişimi ile % giderim değerlerinin önemli ölçüde değişmediği görülmektedir. % giderim değerleri tüm pH'larda birbirine çok yakın olduğu için daha sonraki adsorpsiyon çalışmalarında kullanılacak olan pH 2 olarak seçilmiştir.

Çizelge 3.3. Amberlyst A21 üzerine Eriochrome Black T'nin adsorpsiyonunda pH ile % giderim değerlerinin değişimi (C_0 : 40 mg/L, t : 25 °C, m : 0,15 g, V : 0,15 L).

pH	2	4	6	8	10
% Giderim	66,17	54,12	64,27	62,23	66,23

Amberlyst A21 kullanılarak elde edilen bu sonuç literatürde yer alan diğer çalışmalar ile de uyum göstermektedir. Greluk ve Hubicki tarafından yapılan bir çalışmada Acid Orange 7 ve Acid Orange 10 boyaalarının giderimi Amberlite IRA-900, Amberlite IRA-910 ve Amberlyst A21 kullanılarak incelenmiş ve giderim değerlerinin pH değişiminden etkilenmediği görülmüştür (Greluk ve Hubicki, 2013).

3.2. Eriochrome Black T'nin Giderimi Üzerine Adsorbent Miktarının Etkisi

Eriochrome Black T'nin *Rhizopus arrhizus*, aktif karbon ve Amberlyst A21 kullanılarak gideriminde temas süresi ve pH etkisi incelenerek biyosorpsiyon ve adsorpsiyon çalışmaları için en uygun pH ve temas süresi belirlendikten sonra, bu şartlarda kullanılan biyosorbent ve adsorbent miktarı 0,50 g/L, 0,75 g/L ve 1,00 g/L olarak değiştirilmiş ve yüzde giderim üzerine etkisi incelenmiştir.

Çizelge 3.4. Eriochrome Black T'nin % giderim değerlerinin biyosorbent ve adsorbent miktarı ile değişimi (C_0 : 40 mg/L, t : 25 °C, m : 0,15 g, V : 0,15 L).

	Miktar		
	0,50 g/L	0,75 g/L	1,00 g/L
<i>Rhizopus arrhizus</i>	% 61,47	% 66,26	% 95,24
Aktif karbon	% 70,10	% 84,97	% 89,14
Amberlyst A21	% 33,62	% 59,58	% 66,17

Adsorbent miktarı önemli bir deneysel parametredir. Genellikle adsorbent miktarının artması ile birlikte adsorbent yüzeyindeki sorpsiyon birimleride artacağı için giderim yüzdesi de artmaktadır (Yagub vd., 2014). Çizelge 3.4'den de görüldüğü gibi biyosorbent ve adsorbent miktarı arttıkça % giderim değerleri de artmıştır. Elde edilen sonuçlar literatürde yer alan sonuçlar ile uyum göstermektedir (Eren ve Acar, 2006; Dave vd., 2011; Barka vd., 2011).

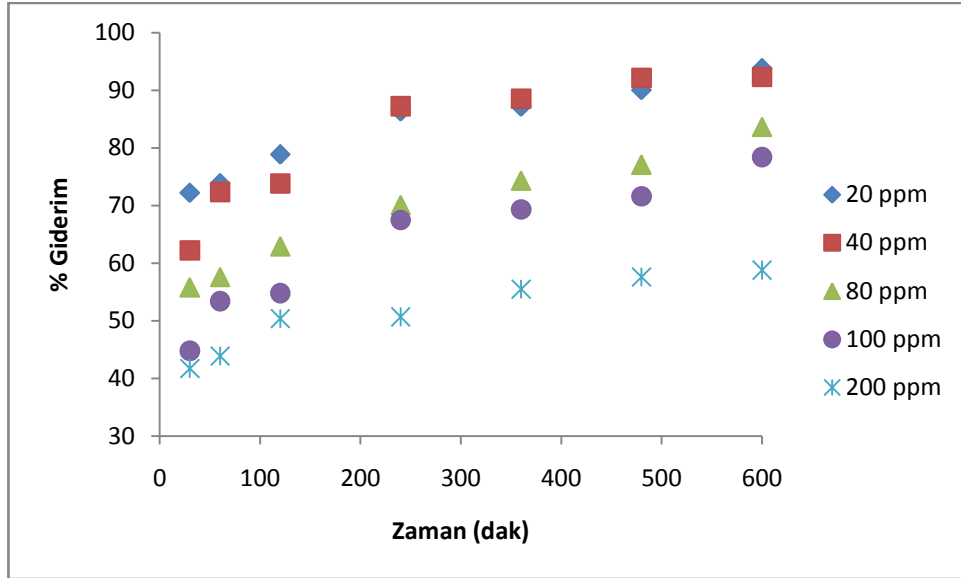
3.3. Eriochrome Black T'nin Giderimi Üzerine Başlangıç Derişiminin Etkisi

Adsorpsiyon ve biyosorpsiyon olayı çözeltide bulunan adsorbatın başlangıç derişiminden etkilenir. Eriochrome Black T'nin giderimi üzerine başlangıç derişiminin etkisini belirlemek amacıyla aktif karbon ve Amberlyst A21 adsorbentleri kullanılarak 20, 40, 80, 100 ve 200 ppm (mg/L)'lik; *Rhizopus arrhizus* biyosorbenti kullanılarak ise 20, 40, 80, 100, 200, 400 ve 800 ppm (mg/L)'lik başlangıç derişimleri çalışılmıştır. 30, 60, 120, 240, 360, 480, 600 ve 1440. dakikalarda ölçümler alınarak C_e , C_{ads} , q_e ve % giderim değerleri hesaplanmıştır.

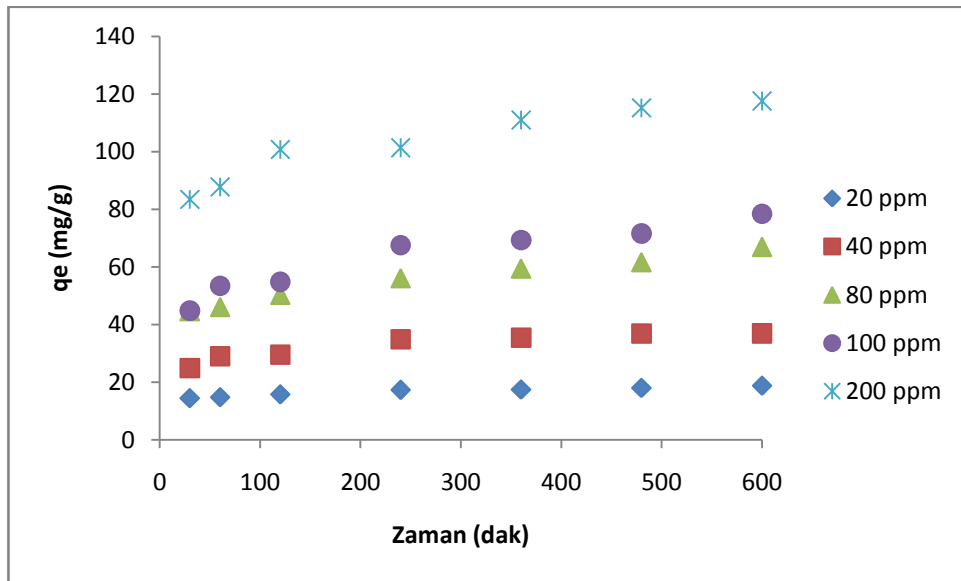
Adsorbent olarak aktif karbon kullanıldığında farklı başlangıç derişimlerinde Eriochrome Black T için elde edilen veriler Çizelge 3.5’de verilmiştir.

Çizelge 3.5. Eriochrome Black T’nin aktif karbon üzerine adsorpsiyonunda farklı başlangıç derişimleri için C_e , C_{ads} , q_e ve % giderim değerlerinin zamanla değişimi (t: 25 °C, pH: 2, m: 0,15 g, V: 0,15 L).

Zaman	20 ppm				40 ppm			
t (dak)	C_e (mg/L)	C_{ads} (mg/L)	q_e (mg/g)	% G	C_e (mg/L)	C_{ads} (mg/L)	q_e (mg/g)	% G
30	5,56	14,44	14,44	72,20	15,12	24,88	24,88	62,19
60	5,23	14,77	14,77	73,86	11,06	28,94	28,94	72,34
120	4,23	15,77	15,77	78,84	10,48	29,52	29,52	73,81
240	2,74	17,26	17,26	86,31	5,11	34,89	34,89	87,23
360	2,57	17,43	17,43	87,14	4,58	35,42	35,42	88,54
480	1,99	18,01	18,01	90,04	3,14	36,86	36,86	92,14
600	1,24	18,76	18,76	93,78	3,08	36,92	36,92	92,31
80 ppm					100 ppm			
30	35,36	44,64	44,64	55,80	55,20	44,80	44,80	44,80
60	33,92	46,08	46,08	57,60	46,60	53,40	53,40	53,40
120	29,68	50,32	50,32	62,90	45,20	54,80	54,80	54,80
240	23,92	56,08	56,08	70,10	32,50	67,50	67,50	67,50
360	20,56	59,44	59,44	74,30	30,70	69,30	69,30	69,30
480	18,35	61,65	61,65	77,06	28,40	71,60	71,60	71,60
600	13,08	66,92	66,92	83,65	21,60	78,40	78,40	78,40
200 ppm								
30	116,60	83,40	83,40	41,70				
60	112,26	87,74	87,74	43,87				
120	99,26	100,74	100,74	50,37				
240	98,64	101,36	101,36	50,68				
360	89,00	111,00	111,00	55,50				
480	84,78	115,22	115,22	57,61				
600	82,42	117,58	117,58	58,79				



Şekil 3.5. Farklı başlangıç derişimlerinde Eriochrome Black T'nin aktif karbon ile adsorpsiyonunda % giderim değerlerinin zamanla değişimi (t: 25 °C, pH: 2, m: 0,15 g, V: 0,15 L).



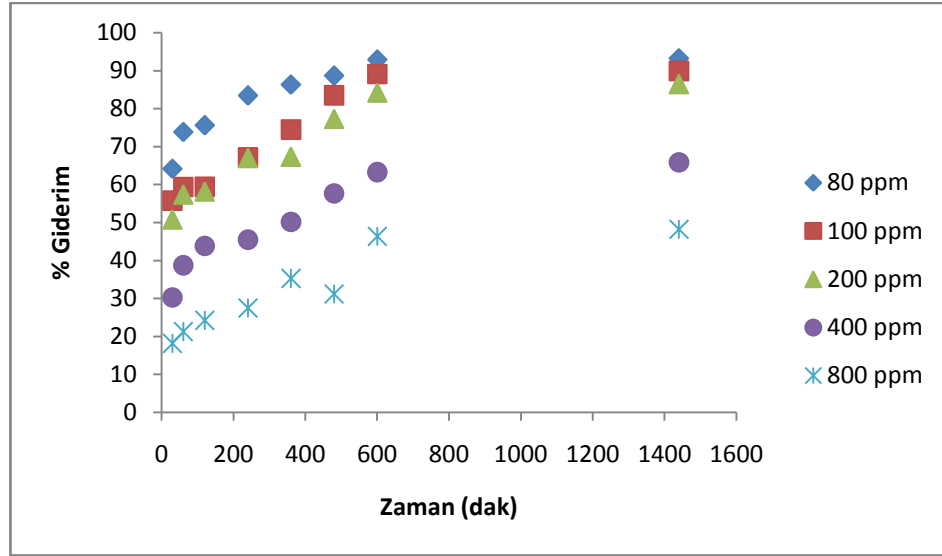
Şekil 3.6. Eriochrome Black T'nin aktif karbon ile adsorpsiyonunda q_e değerlerinin zamanla ve başlangıç derişimi ile değişimi (t: 25°C, pH: 2, m: 0,15 g, V: 0,15 L).

Şekil 3.5 ve Şekil 3.6'dan da görüldüğü gibi adsorplanan maddenin başlangıç derişiminin adsorpsiyon üzerine önemli bir etkisi vardır. Aktif karbon ile gerçekleştirilen adsorpsiyonda 10 saat sonunda 20 ve 40 ppm'lik Eriochrome Black T başlangıç derişimleri için sırasıyla % 93,78 ve % 92,31 gibi oldukça yüksek giderim değerleri elde edilmiştir. 20, 40 ve 80 ppm'lik başlangıç derişimlerinde ilk 30 dakikada % 50'den fazla giderim görülmektedir.

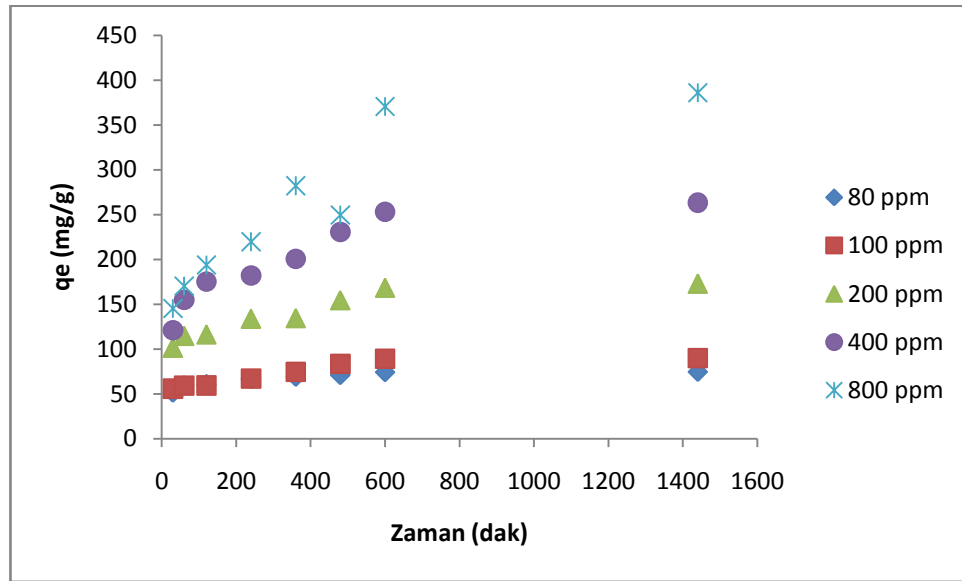
Çizelge 3.5 incelendiğinde % giderim değerlerinin artan başlangıç derişimi ile birlikte azaldığı görölmektedir. Eriochrome Black T'nin başlangıç derişimi 20 ppm'den 200 ppm'e kadar değıştirildiğinde % giderim değerleri % 93,78'den % 58,79'a düşmektedir. % giderim değerlerinin Eriochrome Black T'nin artan başlangıç derişimi ile birlikte azalması; aktif karbon yüzeyindeki adsorpsiyon birimlerinin doyması ile açıklanabilir (Eren ve Acar, 2006).

Çizelge 3.6. Eriochrome Black T'nin *Rhizopus arrhizus* üzerine biyosorpsiyonunda farklı başlangıç derişimleri için C_e , C_{ads} , q_e ve % giderim değerlerinin zamanla değişimi (t: 25 °C, pH: 2, m: 0,15 g, V: 0,15 L).

Zaman	20 ppm				40 ppm			
t (dak)	C_e (mg/L)	C_{ads} (mg/L)	q_e (mg/g)	% G	C_e (mg/L)	C_{ads} (mg/L)	q_e (mg/g)	% G
30	17,93	2,07	2,07	10,33	27,56	12,44	12,44	31,10
60	16,96	3,04	3,04	15,22	17,61	22,39	22,39	55,98
120	12,39	7,61	7,61	38,04	12,54	27,46	27,46	68,66
240	7,61	12,39	12,39	61,96	5,27	34,73	34,73	86,82
360	14,67	5,33	5,33	26,63	4,68	35,32	35,32	88,31
480	19,78	0,22	0,22	1,09	0,00	40,00	40,00	100,00
600	13,91	6,09	6,09	30,44	0,00	40,00	40,00	100,00
1440	13,37	6,63	6,63	33,16	6,57	33,43	33,43	83,58
80 ppm					100 ppm			
30	28,66	51,34	51,34	64,17	44,23	55,77	55,77	55,77
60	20,93	59,07	59,07	73,84	40,68	59,32	59,32	59,32
120	19,55	60,45	60,45	75,56	40,62	59,38	59,38	59,38
240	13,26	66,74	66,74	83,42	32,87	67,13	67,13	67,13
360	10,97	69,03	69,03	86,29	25,53	74,47	74,47	74,47
480	9,10	70,90	70,90	88,63	16,52	83,48	83,48	83,48
600	5,73	74,27	74,27	92,84	10,90	89,10	89,10	89,10
1440	5,40	74,60	74,60	93,25	10,10	89,90	89,90	89,90
200 ppm					400 ppm			
30	98,44	101,56	101,56	50,78	278,96	121,04	121,04	30,26
60	85,28	114,72	114,72	57,36	245,04	154,96	154,96	38,74
120	83,62	116,38	116,38	58,19	224,72	175,28	175,28	43,82
240	66,08	133,92	133,92	66,96	218,04	181,96	181,96	45,49
360	65,40	134,60	134,60	67,30	199,40	200,60	200,60	50,15
480	45,38	154,62	154,62	77,31	169,44	230,56	230,56	57,64
600	31,58	168,42	168,42	84,21	146,92	253,08	253,08	63,27
1440	27,10	172,90	172,90	86,45	136,72	263,28	263,28	65,82
800 ppm								
30	654,64	145,36	145,36	18,17				
60	629,84	170,16	170,16	21,27				
120	606,16	193,84	193,84	24,23				
240	580,24	219,76	219,76	27,47				
360	517,76	282,24	282,24	35,28				
480	550,40	249,60	249,60	31,20				
600	429,28	370,72	370,72	46,34				
1440	414,08	385,92	385,92	48,24				



Şekil 3.7. Farklı başlangıç derişimlerdeki Eriochrome Black T'nin *Rhizopus arrhizus* ile biyosorpsiyonunda % giderim değerlerinin zamanla değişimi (t: 25 °C, pH: 2, m: 0,15 g, V: 0,15 L).

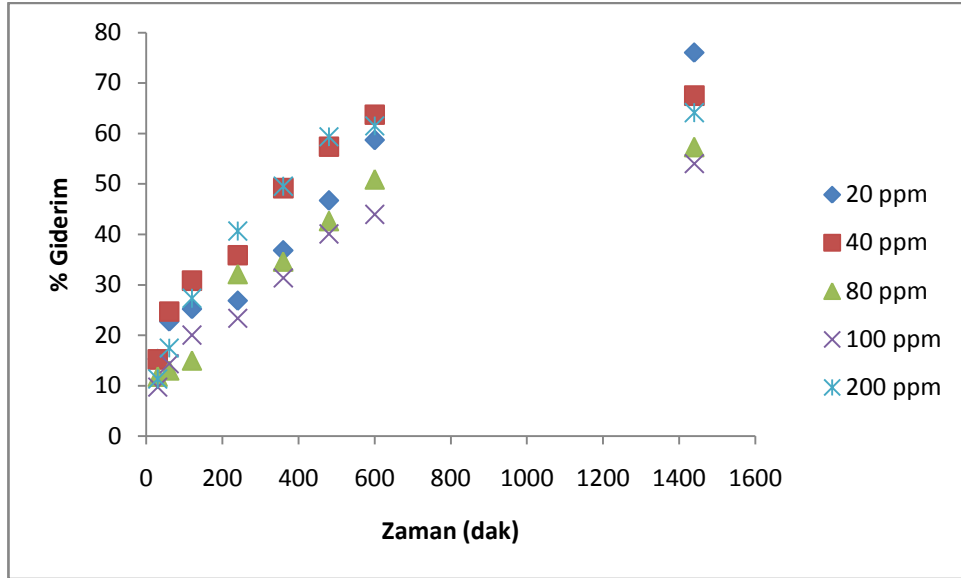


Şekil 3.8. Eriochrome Black T'nin *Rhizopus arrhizus* ile biyosorpsiyonunda q_e değerlerinin zamanla ve başlangıç derişimi ile değişimi (t: 25 °C, pH: 2, m: 0,15 g, V: 0,15 L).

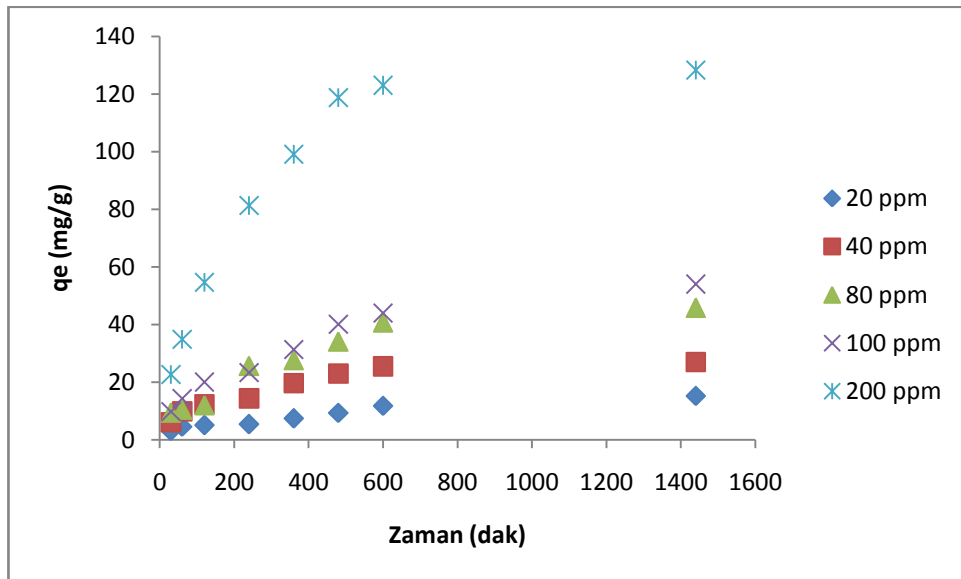
20, 40, 80, 100, 200, 400 ve 800 ppm (mg/L)'lik Eriochrome Black T derişimleri kullanılarak başlangıç derişiminin biyosorpsiyon üzerine etkisi incelenmiş ve sonuçlar Şekil 3.7 ve Şekil 3.8'de verilmiştir. Yapılan çalışma sonucunda 20 ve 40 ppm için 8. saatte yaklaşık olarak % 100 giderim gerçekteştiği görülmektedir. 80, 100 ve 200 ppm'lik Eriochrome Black T'nin *Rhizopus arrhizus* ile biyosorpsiyonunda ise ilk 30 dakikalık süre içinde boya derişiminin yaklaşık % 50'sinin giderildiği görülmektedir.

Çizelge 3.7. Eriochrome Black T'nin Amberlyst A21'in üzerine adsorpsiyonunda farklı başlangıç derişimleri için C_e , C_{ads} , q_e ve % giderim değerlerinin zamanla değişimi (t: 25 °C, pH: 2, m: 0,15 g, V: 0,15 L).

Zaman	20 ppm				40 ppm			
t (dak)	C_e (mg/L)	C_{ads} (mg/L)	q_e (mg/g)	% G	C_e (mg/L)	C_{ads} (mg/L)	q_e (mg/g)	% G
30	16,94	3,06	3,06	15,29	33,92	6,08	6,08	15,19
60	15,45	4,55	4,55	22,73	30,13	9,87	9,87	24,68
120	14,96	5,04	5,04	25,21	27,68	12,32	12,32	30,80
240	14,63	5,37	5,37	26,86	25,65	14,35	14,35	35,87
360	12,64	7,36	7,36	36,78	20,34	19,66	19,66	49,16
480	10,66	9,34	9,34	46,69	17,05	22,95	22,95	57,38
600	8,26	11,74	11,74	58,68	14,52	25,48	25,48	63,71
1440	4,79	15,21	15,21	76,03	13,00	27,00	27,00	67,51
80 ppm					100 ppm			
30	70,59	9,41	9,41	11,76	90,28	9,72	9,72	9,72
60	69,6	10,4	10,4	13,00	85,66	14,34	14,34	14,34
120	68,03	11,97	11,97	14,96	79,98	20,02	20,02	20,02
240	54,33	25,67	25,67	32,09	76,66	23,34	23,34	23,34
360	52,34	27,66	27,66	34,57	68,66	31,34	31,34	31,34
480	45,90	34,10	34,10	42,62	59,93	40,07	40,07	40,07
600	39,30	40,70	40,70	50,88	56,04	43,96	43,96	43,96
1440	34,18	45,82	45,82	57,28	45,97	54,03	54,03	54,03
200 ppm								
30	177,38	22,62	22,62	11,31				
60	165,14	34,86	34,86	17,43				
120	145,38	54,62	54,62	27,31				
240	118,72	81,28	81,28	40,64				
360	100,92	99,08	99,08	49,54				
480	81,28	118,72	118,72	59,36				
600	76,98	123,02	123,02	61,51				
1440	71,72	128,28	128,28	64,14				



Şekil 3.9. Farklı başlangıç konsantrasyonlarında Eriochrome Black T'nin Amberlyst A21 ile adsorpsiyonunda % giderim değerlerinin zamanla değişimi (t: 25 °C, pH: 2, m: 0,15 g, V: 0,15 L).



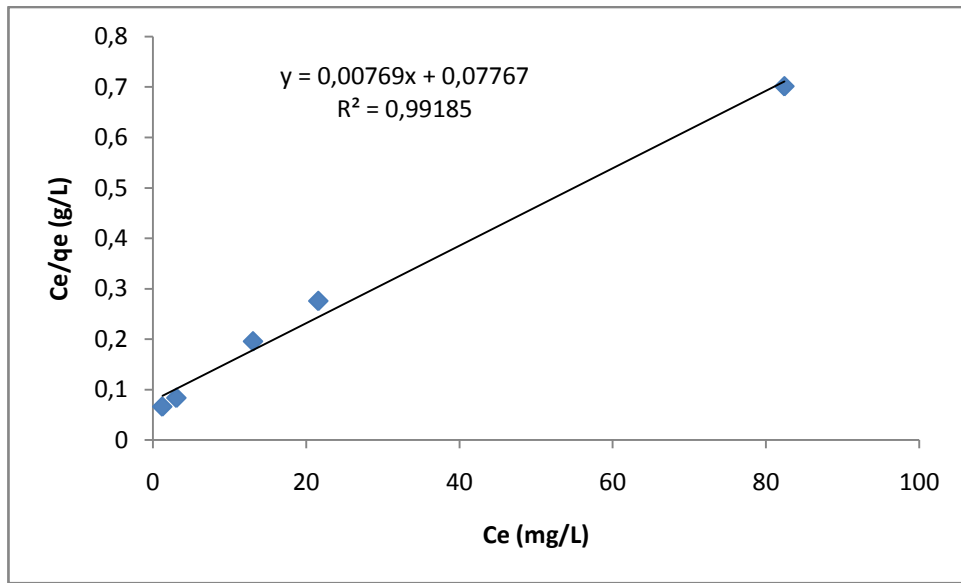
Şekil 3.10. Eriochrome Black T'nin Amberlyst A21 ile adsorpsiyonunda q_e değerlerinin zamanla ve başlangıç derişimi ile değişimi (t: 25 °C, pH: 2, m: 0,15 g, V: 0,15 L).

3.4. İzoterm İncelemeleri

Adsorpsiyon izotermi adsorbent ile adsorbat arasındaki etkileşimlerin ve adsorpsiyon mekanizmasının anlaşılması için oldukça faydalıdır. Tez kapsamında *Rhizopus arrhizus*'un biyosorbent, aktif karbon ve Amberlyst A21'in adsorbent olarak kullanıldığı her çalışma için Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri incelenmiş ve izoterm sabitleri hesaplanmıştır.

3.4.1. Eriochrome Black T'nin aktif karbon ile adsorpsiyonunda izoterm incelemeleri

Eriochrome Black T'nin aktif karbon ile adsorpsiyonuna ait izoterm sırası ile Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri ile çalışılmıştır. Adsorpsiyon izoterm incelemeleri için 25 °C 'de, pH 2'de 20, 40, 80, 100 ve 200 ppm'lik başlangıç derişimleri ile yapılan deneysel çalışmalara ait veriler kullanılmıştır. İlk olarak Langmuir izotermi incelenmiş ve bu amaçla $\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{1}{q_m} C_e$ eşitliği kullanılarak C_e değerlerine karşı C_e/q_e değerleri grafiğe geçirilmiş ve elde edilen doğru denklemi Şekil 3.11 'de verilmiştir.



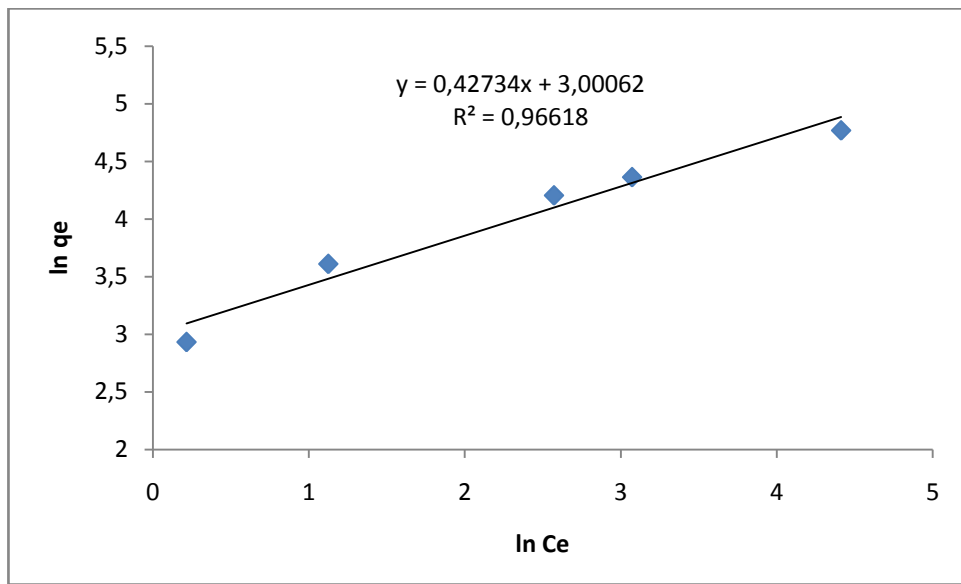
Şekil 3.11. Eriochrome Black T'nin Aktif karbon ile adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir izoterm grafiği.

Elde edilen doğru denklemi kullanılarak; denklemin eğiminden q_m değeri kesim noktasından ise $1/q_m K_L$ değeri hesaplanmış ve K_L değerine geçilmiş, hesaplanan izoterm sabitleri ise Çizelge 3.8'de verilmiştir. Eğimden q_m değeri 130,04 mg/g ve kesim noktasından K_L değeri; 0,099 L/mg olarak hesaplanmıştır. Bu sonuca göre aktif karbon için adsorpsiyon kapasitesi 130,04 mg/g olarak hesaplanmıştır. Korelasyon katsayısı (R^2) ise 0,99185 olarak bulunmuştur. Korelasyon katsayısının 1,0'e yakın olması Eriochrome Black T'nin aktif karbon ile adsorpsiyonunun Langmuir izoterm modeline uygunluğunu göstermektedir.

Çizelge 3.8. Eriochrome Black T'nin Aktif karbon ile adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir izoterm sabitleri.

Langmuir İzoterm Eşitliği	R^2	K_L	q_m
$y = 0,00769x + 0,07767$	0,99185	0,099	130,04

Eriochrome Black T'nin aktif karbon ile adsorpsiyonu için Freundlich izoterm modeli incelenmiştir. Bu amaçla $\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$ eşitliği kullanılmış ve $\ln C_e$ değerlerine karşı $\ln q_e$ değerleri grafiğe geçirilmiş ve elde edilen grafik Şekil 3.12'de verilmiştir.



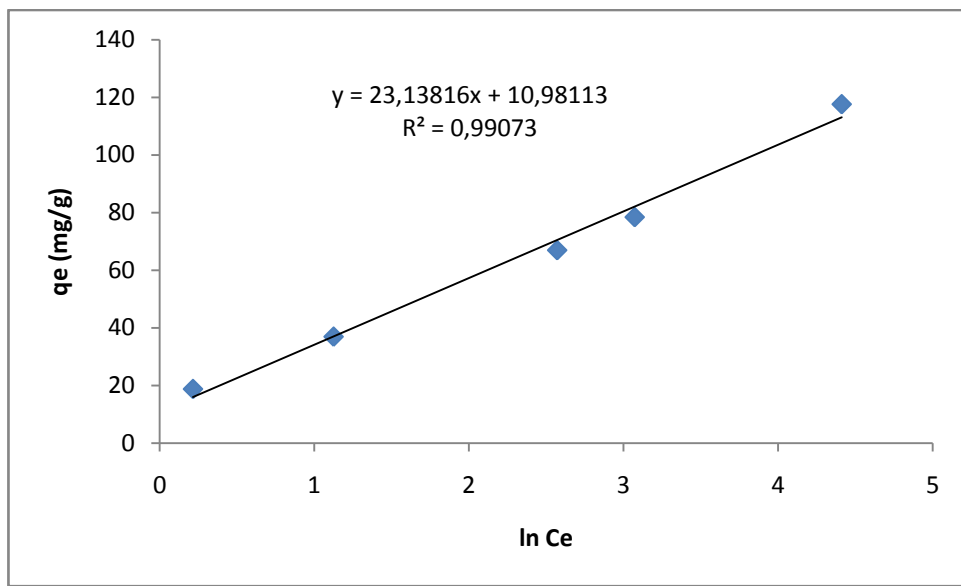
Şekil 3.12. Eriochrome Black T'nin aktif karbon ile adsorpsiyonu için elde edilen Freundlich izoterm grafiği.

Doğru denklemi kullanılarak; denklemin eğiminden $1/n$ değeri kesim noktasından ise K_F değeri hesaplanmış ve izoterm sabitleri Çizelge 3.9'da verilmiştir. Doğru için elde edilen korelasyon katsayısının ($R^2=0,96618$) oldukça yüksek ve 1,0'e yakın olması Eriochrome Black T'nin adsorpsiyonunun Freundlich izotermi ile de uyumlu olduğunu göstermektedir. $1/n$ değeri; 0,43 ve n değeride; 2,34 olarak hesaplanmıştır. $1/n$ heterojenite faktörüdür ve 0-1 aralığında değerler alır. Yüzey ne kadar heterojense, $1/n$ değeri sıfıra o derece yaklaşır. Elde edilen $1/n$ değerinin sıfıra yakın olması; adsorbentin sisteme uyduğunu, iyi ve verimli bir adsorbent olduğunu ve yüzeyin heterojenitesinin yüksek olduğunu göstermektedir.

Çizelge 3.9. Eriochrome Black T'nin aktif karbon ile adsorpsiyonu için Freundlich izoterm eşitliği ve izoterm sabitleri.

Freundlich İzoterm Eşitliği	R^2	K_F	$1/n$	n
$y = 0,42734x + 3,00062$	0,96618	20,10	0,42734	2,34

Eriochrome Black T'nin aktif karbon ile adsorpsiyonu son olarak Temkin izoterm modeli ile incelenmiştir. $q_e = B \ln A_T + B \ln C_e$ eşitliği kullanılarak $\ln C_e$ 'ye karşı q_e grafiği çizilmiş ve elde edilen doğru denklemi Şekil 3.13'de verilmiştir.



Şekil 3.13. Eriochrome Black T'nin aktif karbon ile adsorpsiyonu için elde edilen Temkin izoterm grafiği.

Doğru denkleminin eğiminden B değeri kesim noktasından ise $B \ln A_T$ değeri bulunarak A_T değeri hesaplanmış ve hesaplanan izoterm sabitleri Çizelge 3.10'da sunulmuştur. Korelasyon katsayısının oldukça yüksek ve 1,0'e yakın olması (R^2 : 0,99073) aktif karbon ile adsorpsiyonun Temkin izoterm modeli ile uyumlu olduğunu göstermektedir. Bu sonuca göre aktif karbon ve Eriochrome Black T arasındaki etkileşimlerden dolayı tabakadaki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısı yüzey kaplandıkça doğrusal olarak azalmaktadır.

Çizelge 3.10. Eriochrome Black T'nin aktif karbon ile adsorpsiyonu için Temkin izoterm eşitliği ve izoterm sabitleri.

Temkin İzoterm Eşitliği	R^2	B	A_T	b
$y = 23,13816x + 10,98113$	0,99073	23,14	1,61	107,13

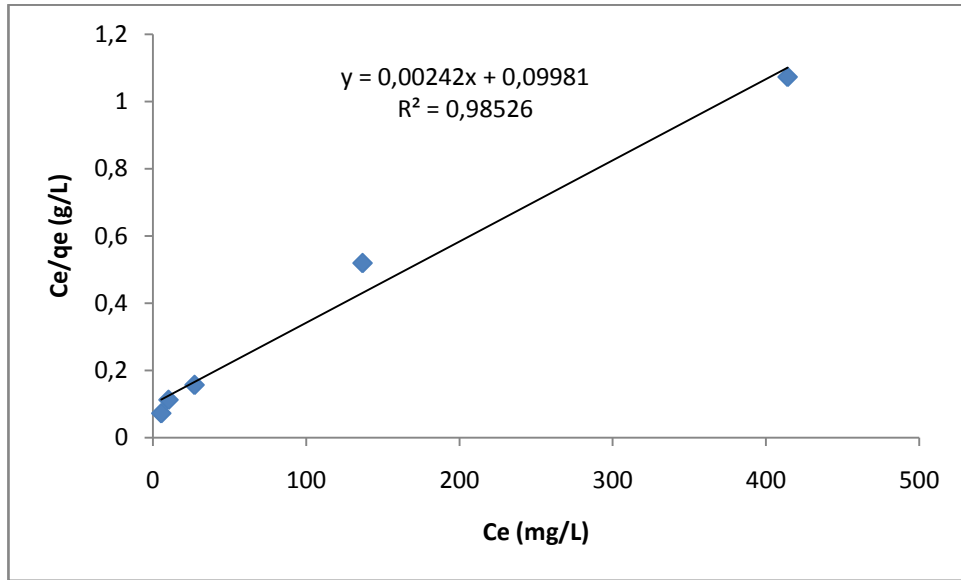
Eriochrome Black T'nin aktif karbon ile adsorpsiyonu için Langmuir, Freundlich ve Temkin modellerine göre elde edilen izoterm grafiklerinin korelasyon katsayılarının oldukça yüksek ve 1,0'e yakın olması adsorpsiyonun her üç izoterm modeli ile de uyumlu olduğunu göstermektedir.

3.4.2. Eriochrome Black T'nin *Rhizopus arrhizus* ile biyosorpsiyonunda izoterm incelemeleri

Eriochrome Black T'nin *Rhizopus arrhizus* ile biyosorpsiyonuna ait izotermeler sırası ile Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri ile çalışılmıştır. Adsorpsiyon izoterm incelemeleri için 25 °C 'de, pH 2'de 80, 100, 200, 400 ve 800 ppm'lik başlangıç derişimleri ile yapılan deneysel çalışmalara ait veriler kullanılmıştır. İlk olarak Langmuir izotermi incelenmiş ve bu amaçla

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{1}{q_m} C_e \text{ eşitliği kullanılarak } C_e \text{ değerlerine karşı } C_e/q_e \text{ değerleri}$$

grafiğe geçirilmiş ve elde edilen doğru denklemi Şekil 3.14 'de verilmiştir.



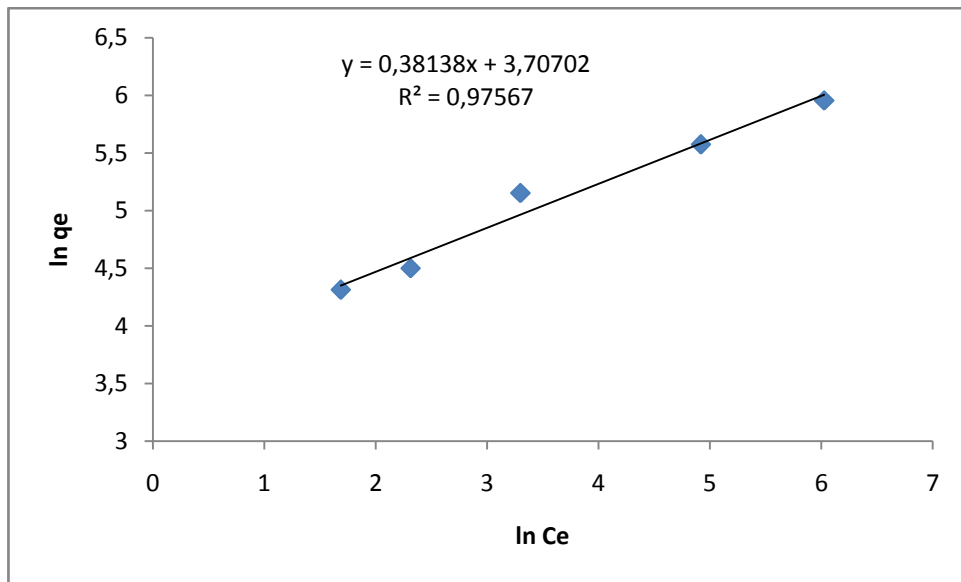
Şekil 3.14. Eriochrome Black T'nin *Rhizopus arrhizus* ile biyosorpsiyonu için elde edilen Langmuir izoterm grafiği.

Elde edilen doğru denklemi kullanılarak; denklemin eğiminden q_m değeri kesim noktasından ise $1/q_m K_L$ değeri hesaplanmış ve K_L değerine geçilmiş, hesaplanan izoterm sabitleri ise Çizelge 3.11'de verilmiştir. Eğimden q_m değeri 413,22 mg/g ve kesim noktasından K_L değeri; 0,024 L/mg olarak hesaplanmıştır. Bu sonuca göre *Rhizopus arrhizus* için adsorpsiyon kapasitesi oldukça yüksektir ve 413,22 mg/g olarak hesaplanmıştır. Korelasyon katsayısı (R^2) ise 0,98526 olarak bulunmuştur. Korelasyon katsayısının 1,0'e yakın olması Eriochrome Black T'nin *Rhizopus arrhizus* ile biyosorpsiyonunun Langmuir izoterm modeline uygunluğunu göstermektedir.

Çizelge 3.11. Eriochrome Black T'nin *Rhizopus arrhizus* ile biyosorpsiyonu için elde edilen Langmuir izoterm sabitleri.

Langmuir İzoterm Eşitliği	R^2	K_L	q_m
$y = 0,00242x + 0,09981$	0,98526	0,024	413,22

Eriochrome Black T'nin *Rhizopus arrhizus* ile biyosorpsiyonu için Freundlich izoterm modeli incelenmiştir. Bu amaçla $\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$ eşitliği kullanılmış ve $\ln C_e$ değerlerine karşı $\ln q_e$ değerleri grafiğe geçirilmiş ve elde edilen grafik ise Şekil 3.15'te verilmiştir.



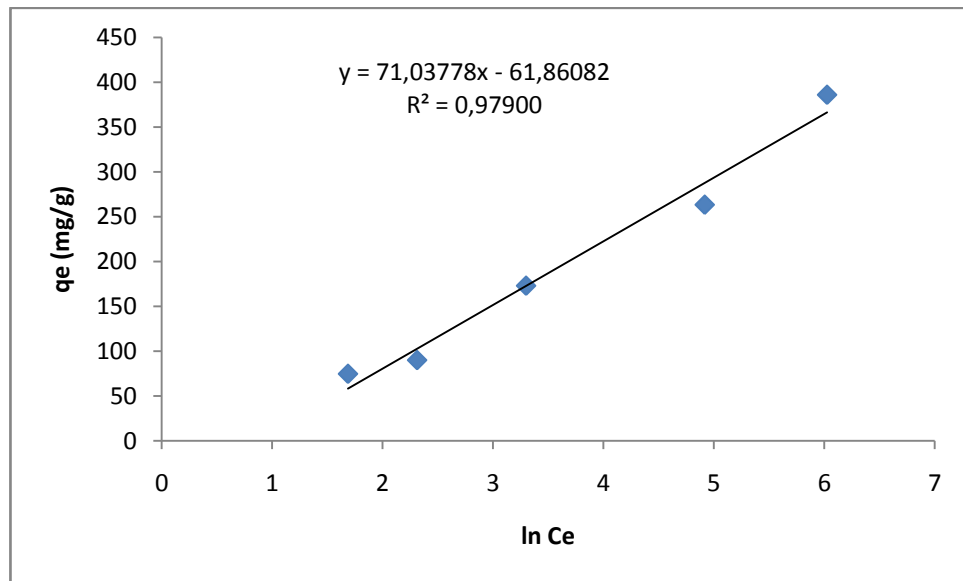
Şekil 3.15. Eriochrome Black T'nin *Rhizopus arrhizus* ile biyosorpsiyonu için elde edilen Freundlich izoterm grafiği.

Doğru denklemi kullanılarak; denklemin eğiminden $1/n$ değeri kesim noktasından ise K_F değeri hesaplanmış ve izoterm sabitleri Çizelge 3.12'de verilmiştir. Doğru için elde edilen korelasyon katsayısının ($R^2=0,97567$) oldukça yüksek ve 1,0'e yakın olması Eriochrome Black T'nin biyosorpsiyonunun Freundlich izotermi ile de uyumlu olduğunu göstermektedir. $1/n$ değeri; 0,38 ve n değeride; 2,62 olarak bulunmuştur. $1/n$ değeri 0 değerine yakın olduğu için adsorbentin heterojenitesinin yüksek olduğu söylenebilir.

Çizelge 3.12. Eriochrome Black T'nin *Rhizopus arrhizus* ile biyosorpsiyonu için Freundlich izoterm eşitliği ve izoterm sabitleri.

Freundlich İzoterm Eşitliği	R^2	K_F	n
$y = 0,38138x + 3,70702$	0,97567	40,73	2,62

Eriochrome Black T'nin *Rhizopus arrhizus* ile biyosorpsiyonu son olarak Temkin izoterm modeli ile incelenmiştir. $q_e = B \ln A_T + B \ln C_e$ eşitliği kullanılarak $\ln C_e$ 'ye karşı q_e grafiği çizilmiş ve elde edilen doğru denklemi Şekil 3.16 'da verilmiştir.



Şekil 3.16. Eriochrome Black T'nin *Rhizopus arrhizus* ile biyosorpsiyonu için elde edilen Temkin izoterm grafiği.

Doğru denkleminin eğiminden B değeri kesim noktasından ise $B \ln A_T$ değeri bulunarak A_T değeri hesaplanmış ve hesaplanan izoterm sabitleri Çizelge 3.13'de sunulmuştur. Korelasyon katsayısının oldukça yüksek ve 1,0'e yakın olması ($R^2: 0,97900$) biyosorpsiyonun Temkin izoterm modeli ile uyumlu olduğunu göstermektedir.

Çizelge 3.13. Eriochrome Black T'nin *Rhizopus arrhizus* ile biyosorpsiyonu için Temkin izoterm eşitliği ve izoterm sabitleri.

Temkin İzoterm Eşitliği	R^2	B	A_T	b
$y = 71,03778x - 61,86082$	0,97900	71,04	0,42	34,89

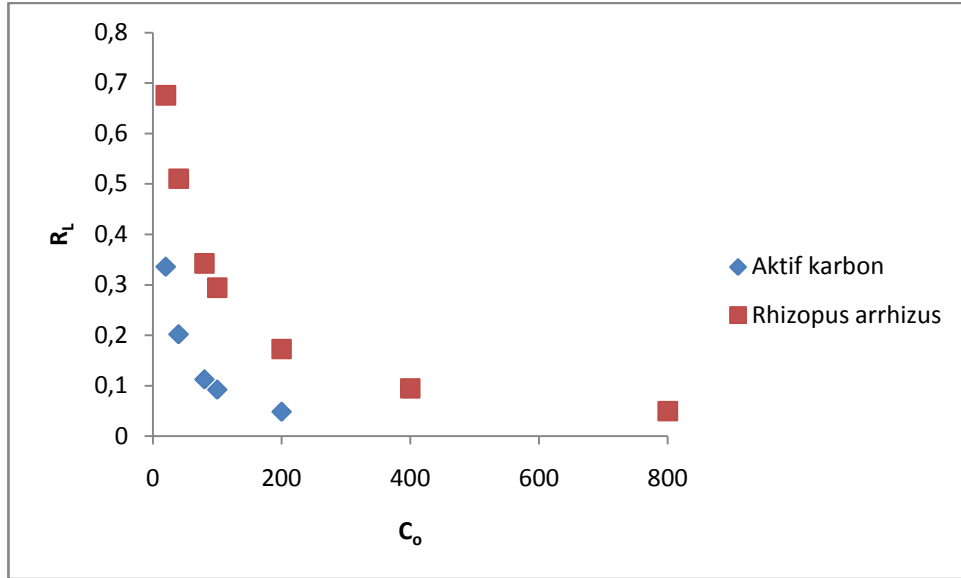
Eriochrome Black T'nin *Rhizopus arrhizus* ile biyosorpsiyonu için Langmuir, Freundlich ve Temkin modellerine göre elde edilen izoterm grafiklerinin korelasyon katsayısının oldukça yüksek ve 1,0'e yakın olması biyosorpsiyonun her üç izoterm modeli ile de uyumlu olduğunu göstermektedir. Temkin izoterm modeli ile uyumlu olması *Rhizopus arrhizus* ve Eriochrome Black T arasındaki etkileşimlerden dolayı tabakadaki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısının yüzey kaplandıkça doğrusal olarak azaldığını gösterir.

Rhizopus arrhizus için Langmuir izoterm modeline göre hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi (q_m) değeri 413,22 mg/g olarak hesaplanmıştır. Literatürde daha önce Eriochrome Black T'nin *Scolymus hispanicus* L bitkisi ile giderimi üzerine yapılan bir çalışmada adsorpsiyonun kapasitesi 165,77 mg/g olarak bulunmuştur (Barka vd., 2011). Literatür değerleri ile kıyaslandığında ucuz ve kolay bir şekilde elde edilen *Rhizopus arrhizus*'un Eriochrome Black T için çok iyi ve etkin bir biyosorbent olarak kullanılabilirliği açıktır. Freundlich izoterm sabiti olan K_F adsorbentin adsorpsiyon kapasitesinin önemli bir göstergesidir. Freundlich izotermine göre *Rhizopus arrhizus* için K_F 40,73 olarak hesaplanmıştır. *Scolymus hispanicus* L bitkisinin kullanıldığı çalışmada ise K_F değeri 9,40 olarak verilmiştir. Elde edilen bu sonuçta *Rhizopus arrhizus*'un Eriochrome Black T için çok iyi ve etkin bir biyosorbent olduğunu göstermektedir.

Adsorpsiyonun elverişliliğini açıklamak için R_L değerleri kullanılabilir. Langmuir izoterminden elde edilen K_L değeri ve aşağıdaki formül kullanılarak boyutsuz ayırma faktörü veya aynı zamanda denge parametresi olarak da adlandırılan R_L değeri hesaplanmıştır.

$$R_L = 1 / (1 + K_L C_0)$$

Hesaplamalar aktif karbonun kullanıldığı çalışmalar için Eriochrome Black T'nin 20, 40, 80, 100 ve 200 ppm'lik; *Rhizopus arrhizus*'un yer aldığı çalışmalar için ise 20, 40, 80, 100, 200, 400 ve 800 ppm'lik başlangıç derişimleri için ayrı ayrı yapılmış ve elde edilen değerler Şekil 3.17'de verilmiştir.

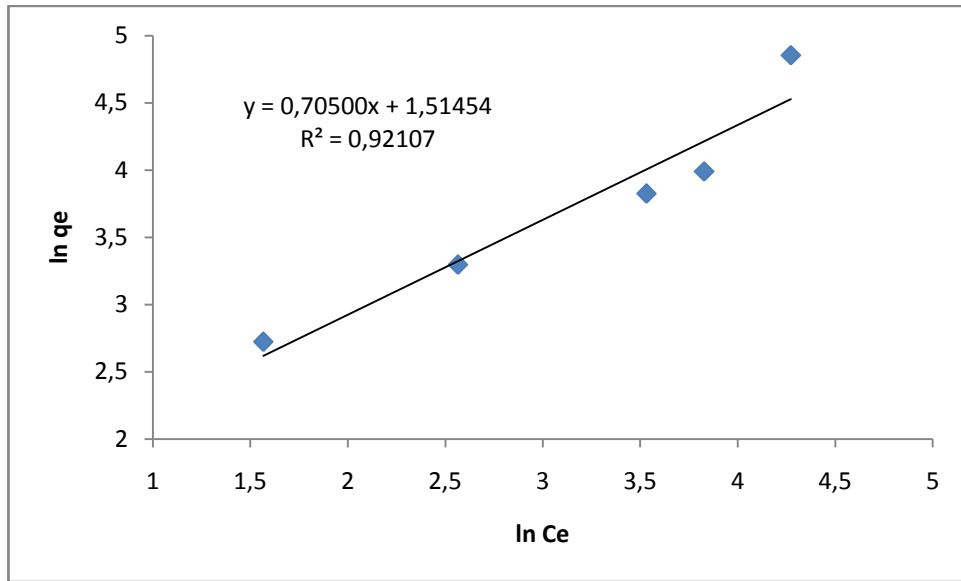


Şekil 3.17. Farklı başlangıç derişimlerinde Eriochrome Black T için elde edilen R_L değerleri.

Şekil 3.17’den de görüldüğü gibi tüm derişimler için hesaplanan R_L değerlerinin 0 ile 1 arasında değişmesi elverişlilik durumunun sağlandığını ve Eriochrome Black T’nin giderimi için aktif karbonun uygun bir adsorbent, *Rhizopus arrhizus*’un ise uygun bir biyosorbent olduğunu göstermektedir. Ayrıca Eriochrome Black T’nin başlangıç derişimi arttıkça hesaplanan R_L değerleri azalmaktadır.

3.4.3. Eriochrome Black T’nin Amberlyst A21 ile adsorpsiyonunun izoterm incelemeleri

Eriochrome Black T’nin Amberlyst A21 ile adsorpsiyonuna ait izotermeler sırası ile Langmuir, Freundlich ve Temkin modelleri ile çalışılmıştır. Adsorpsiyon izoterm incelemeleri için 25 °C’de, pH 2’de 20, 40, 80, 100 ve 200 ppm’lik başlangıç derişimleri ile yapılan deneysel çalışmalara ait veriler kullanılmıştır.



Şekil 3.18. Eriochrome Black T'nin Amberlyst A21 ile adsorpsiyonu için elde edilen Freundlich izoterm grafiği.

İzoterm modellerine ait eşitlikler yardımı ile çizilen grafiklerin doğru denklemlerinin korelasyon katsayıları incelendiğinde Freundlich izotermi için R^2 değeri 0,92107; Langmuir izotermi için 0,29254 ve Temkin izotermi için 0,67300 olarak bulunmuştur. Langmuir ve Temkin izotermi için korelasyon katsayıları oldukça düşüktür. Freundlich izotermi için korelasyon katsayısının yüksek ve 1,0'e yakın olması Amberlyst A21 ile elde edilen verilerin sadece Freundlich izotermine uyduğunu göstermektedir. Freundlich izotermi için hesaplanan izoterm sabitleri Çizelge 3.14'de verilmektedir.

Çizelge 3.14. Eriochrome Black T'nin Amberlyst A21 ile adsorpsiyonu için Freundlich eşitliği ve izoterm sabitleri.

Freundlich izoterm eşitliği	R^2	K_F	n
$y = 0,70500x + 1,51454$	0,92107	4,55	1,42

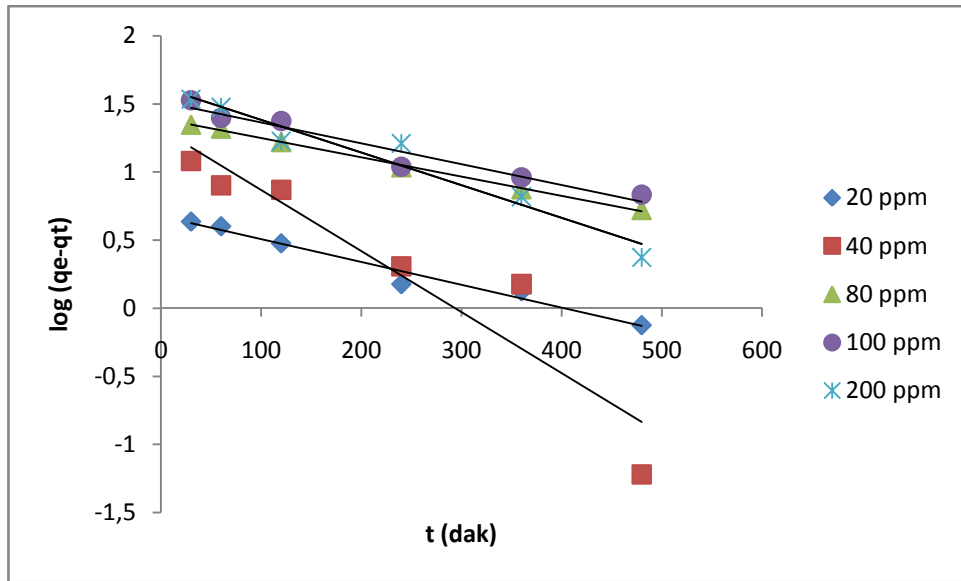
Adsorpsiyon kapasitesinin önemli bir göstergesi olan Freundlich izoterm sabiti (K_F) değerleri, *Rhizopus arrhizus* için 40,73; aktif karbon için 20,10 ve Amberlyst A21 için ise 4,55 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen değerlere bakıldığında *Rhizopus arrhizus* biyosorbenti en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Bu sonuç ticari olarak elde edilen ve maliyeti yüksek olan diğer iki adsorbente göre atıklardan elde edilen ve ucuz bir biyosorbent olan *Rhizopus arrhizus*'un çok daha iyi ve etkin olduğunu göstermektedir.

3.5. Kinetik İncelemeler

Adsorpsiyon mekanizmasının aydınlatılması için izotermelerin yanı sıra kinetik modelleri de incelenmelidir. Adsorpsiyon izotermlerinden elde edilen adsorpsiyon kapasitelerinin haricinde, adsorbentin kinetik performansı ile ilgili bilgiler pilot uygulamalar için büyük öneme sahiptir. Kinetik analizlerden, adsorpsiyon tepkimesinin tamamlanması için gereken süre (kalış süresi) tahmin edilir. Bu nedenle; Eriochrome Black T'nin *Rhizopus arrhizus* ile biyosorpsiyonunun, aktif karbon ve Amberlyst A21 ile adsorpsiyonunun kinetikleri yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve partikül içi difüzyon modellerine göre incelenmiştir.

3.5.1. Yalancı birinci dereceden kinetik modeli

Eriochrome Black T'nin aktif karbon ile adsorpsiyonu için;
 $\log(q_e - q_t) = -k_1/2,303t + \log q_e$ eşitliğinden yararlanılarak 20, 40, 80, 100 ve 200 ppm için zaman karşı $\log(q_e - q_t)$ değerleri grafiğe geçirilmiştir. Elde edilen doğrular Şekil 3.19'de verilmektedir. Doğru denklemlerinden hesaplanan k_1 ve q_e değerleri ise Çizelge 3.15'de görülmektedir.



Şekil 3.19. Farklı derişimlerde Eriochrome Black T'nin aktif karbon üzerine adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetik grafikleri.

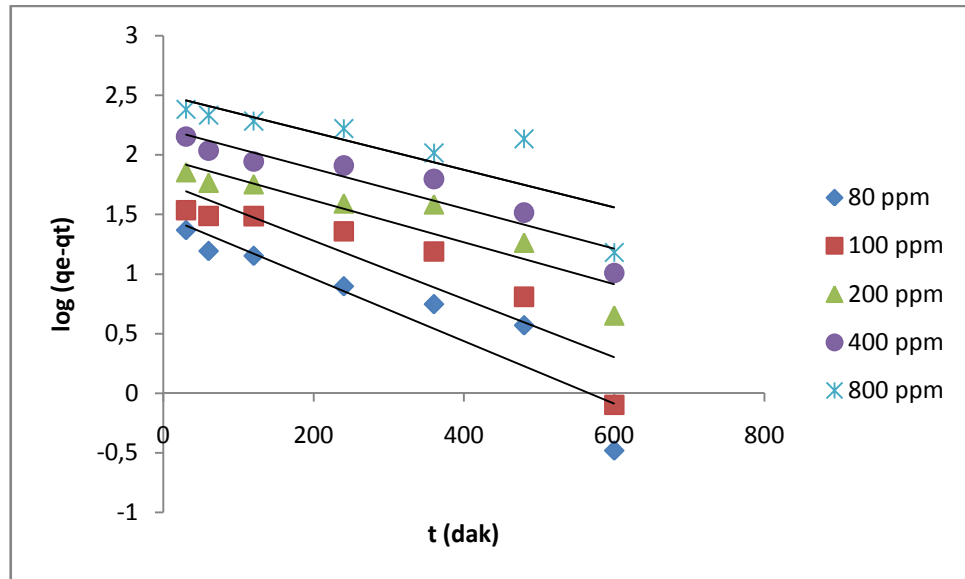
Elde edilen eşitliklerin eğiminden $-k_1/2,303$ değeri ile k_1 sabiti ve kesim noktasından q_e değeri hesaplanmış ve elde edilen değerler Çizelge 3.15'de verilmiştir.

Çizelge 3.15. Farklı derişimlerde Eriochrome Black T'nin aktif karbon üzerine adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetik değerleri.

Derişim	Kinetik eşitliği	R ²	k ₁ (dak ⁻¹)	q _e (mg/g)
20 ppm	y = -0,00168x+0,67475	0,97191	3,87x10 ⁻³	4,73
40 ppm	y = -0,00448x+1,31531	0,88432	1,03x10 ⁻²	20,67
80 ppm	y= -0,00142x+1,39136	0,99817	3,27x10 ⁻³	24,62
100 ppm	y= -0,00153x+1,51714	0,94794	3,52x10 ⁻³	32,90
200 ppm	y = -0,00239x+1,62089	0,94627	5,50x10 ⁻³	41,77

Çizelge 3.15 incelendiğinde 40 ppm hariç diğer derişimler için korelasyon katsayısı değerleri 1,0'e yakın olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon ve biyosorpsiyon çalışmalarında kinetik modellerin uygunluğu incelenirken eşitlik yardımıyla ile hesaplanan q_e değeri ve deneysel olarak bulunan q_e değeri kıyaslanır. Hesaplanan q_e değeri ve deneysel olarak bulunan q_e değeri birbirine oldukça yakın ise incelenen kinetik modele uygunluk söz konusudur. Çizelge 3.15'den de görüldüğü gibi 20 ppm için eşitlik yardımı ile hesaplanan q_e değeri 4,73 iken deneysel q_e değeri 18,76; 40 ppm için hesaplanan q_e değeri 20,67 iken deneysel q_e değeri 36,92; ve 200 ppm için hesaplanan q_e değeri 41,77 iken deneysel q_e değeri 117,58 olarak hesaplanmıştır. Korelasyon katsayıları yüksek olmasına rağmen deneysel q_e ile denklemden elde edilen q_e değerleri birbirlerinden oldukça uzaktır. Bu değerlendirmeler neticesinde, Eriochrome Black T'nin aktif karbon üzerine adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetik modeline uygun olmadığı görülmektedir.

Eriochrome Black T'nin *Rhizopus arrhizus* ile biyosorpsiyonunda 80, 100, 200, 400 ve 800 ppm için zamana karşı log(q_e-q_t) değerleri grafiğe geçirilmiştir ve elde edilen doğrular Şekil 3.20'de verilmektedir.



Şekil 3.20. Farklı derişimlerde Eriochrome Black T'nin *Rhizopus arrhizus* ile biyosorpsiyonunda yalancı birinci dereceden kinetik grafikleri.

Elde edilen eşitliklerin eğiminden $-k_1/2,303$ değeri ile k_1 sabiti ve kesim noktasından q_e değeri hesaplanmış Çizelge 3.16'da verilmiştir.

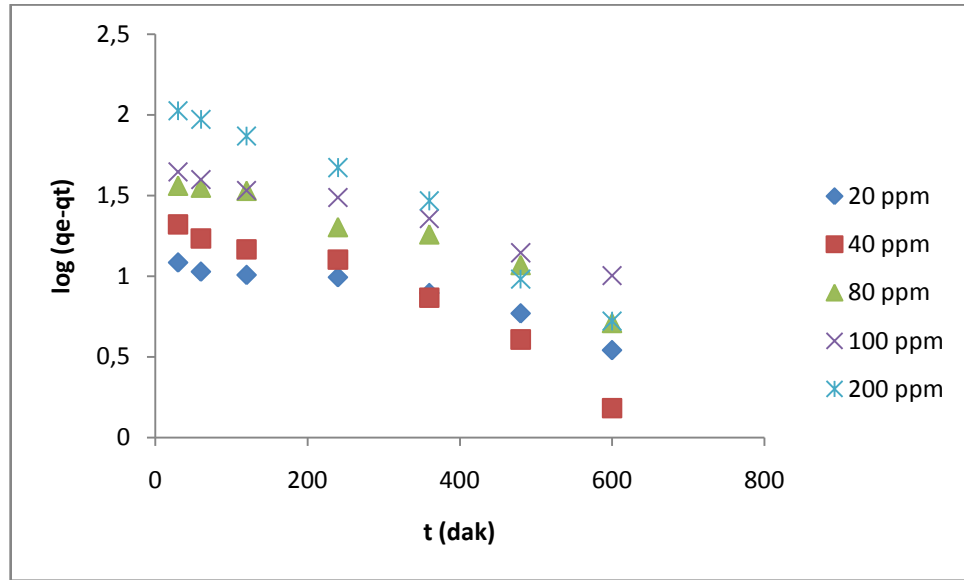
Çizelge 3.16. Farklı derişimlerde Eriochrome Black T'nin *Rhizopus arrhizus* ile biyosorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetik değerleri.

Derişim	Kinetik eşitliği	R^2	k_1 (dak ⁻¹)	q_e (mg/g)
80 ppm	$y = -0,00262x + 1,48424$	0,85417	$6,03 \times 10^{-3}$	30,50
100 ppm	$y = -0,00244x + 1,76770$	0,82186	$5,62 \times 10^{-3}$	58,57
200 ppm	$y = -0,00176x + 1,96897$	0,84335	$4,05 \times 10^{-3}$	93,10
400 ppm	$y = -0,00168x + 2,21925$	0,88347	$3,87 \times 10^{-3}$	165,67
800 ppm	$y = -0,00158x + 2,50431$	0,69014	$3,64 \times 10^{-3}$	319,38

Çizelge 3.16'dan da görüldüğü gibi 100 ppm için eşitlik yardımı ile hesaplanan q_e değeri 58,57 iken deneysel q_e değeri 89,90; 200 ppm için hesaplanan q_e değeri 93,10 iken deneysel q_e değeri 172,90; 800 ppm için hesaplanan q_e değeri 319,38 iken deneysel q_e değeri 385,92'dir.

Deneysel q_e değerleri ile denklemden elde edilen q_e değerleri karşılaştırıldığında değerler birbirinden oldukça uzaktır. Bu sonuçlar Eriochrome Black T'nin *Rhizopus arrhizus* ile biyosorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetik modeline uygun olmadığını göstermektedir.

Eriochrome Black T'nin Amberlyst A21 ile adsorpsiyonunda 20, 40, 80, 100 ve 200 ppm için zamana karşı $\log (q_e - q_t)$ değerleri grafiğe geçirilmiş ve elde edilen doğrular Şekil 3.21'de verilmiştir.



Şekil 3.21. Farklı derişimlerde Eriochrome Black T'nin Amberlyst A21 ile adsorpsiyonunda yalancı birinci dereceden kinetik grafikleri.

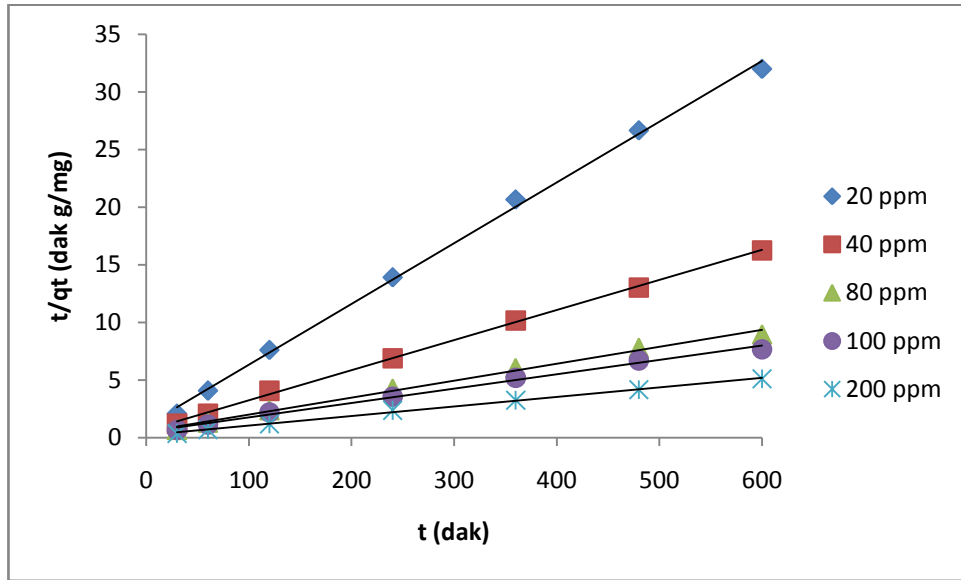
Çizelge 3.17. Farklı derişimlerde Eriochrome Black T'nin Amberlyst A21 ile adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetik değerleri.

Derişim	Kinetik eşitliği	R^2	k_1 (dak ⁻¹)	q_e (mg/g)
20 ppm	$y = -0,00083x + 1,12571$	0,90186	$1,91 \times 10^{-3}$	13,36
40 ppm	$y = -0,00181x + 1,41470$	0,94142	$4,17 \times 10^{-3}$	25,98
80 ppm	$y = -0,00139x + 1,65737$	0,93998	$3,20 \times 10^{-3}$	45,43
100 ppm	$y = -0,00109x + 1,68950$	0,97156	$2,51 \times 10^{-3}$	48,92
200 ppm	$y = -0,00229x + 2,14569$	0,97539	$5,27 \times 10^{-3}$	139,86

Çizelge 3.17'den de görüldüğü gibi 20,40 ve 80 ppm için eşitlikler yardımı ile hesaplanan q_e değerleri ile deneysel olarak elde edilen q_e değerleri birbirine yakın olarak bulunmuştur.

3.5.2. Yalancı ikinci dereceden kinetik model

Eriochrome Black T'nin aktif karbon ile adsorpsiyonunda $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$ eşitliğinden yararlanılarak 20, 40, 80, 100 ve 200 ppm için zamana karşı t/q_t değerleri grafiğe geçirilmiştir. Elde edilen doğrular Şekil 3.22'de verilmektedir.



Şekil 3.22. Farklı derişimlerde Eriochrome Black T'nin aktif karbon ile adsorpsiyonunda yalancı ikinci dereceden kinetik grafikleri.

Elde edilen eşitliklerin eğiminden $1/q_e$ değeri ve kesim noktasından k_2 değeri hesaplanmış, sonuçlar Çizelge 3.18'de verilmiştir.

Çizelge 3.18. Farklı derişimlerde Eriochrome Black T'nin aktif karbon ile adsorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden kinetik eşitlikleri ve sabitleri.

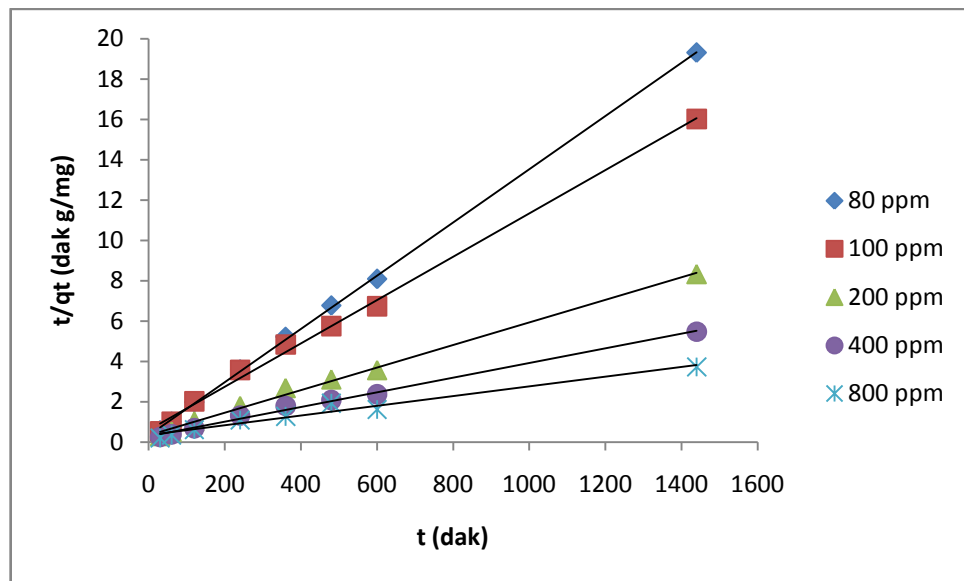
Derişim	Kinetik Eşitliği	R^2	k_2 (g/mg dak)	q_e (mg/g)
20 ppm	$y = 0,05276x + 1,03242$	0,99826	$2,70 \times 10^{-3}$	18,95
40 ppm	$y = 0,02611x + 0,61719$	0,99904	$1,10 \times 10^{-3}$	38,30
80 ppm	$y = 0,01474x + 0,51311$	0,99360	$4,23 \times 10^{-4}$	67,84
100 ppm	$y = 0,01247x + 0,50301$	0,99338	$3,09 \times 10^{-4}$	80,19
200 ppm	$y = 0,00828x + 0,20811$	0,99755	$3,29 \times 10^{-4}$	120,77

Çizelge 3.18'den de görüldüğü gibi elde edilen eşitlikler için korelasyon katsayısı değerleri 1,0'e oldukça yakındır. Adsorpsiyon ve biyosorpsiyon çalışmalarında kinetik modellerin uygunluğu incelenirken eşitlik yardımı ile hesaplanan q_e değeri ve

deneysel olarak bulunan q_e değeri kıyaslanır. Hesaplanan q_e değeri ile deneysel q_e değeri birbirine oldukça yakın ise incelenen kinetik modele uygunluk söz konusudur.

Çizilen grafikler için elde edilen doğru denkleminde 20 ppm için hesaplanan q_e değeri 18,95 iken deneysel q_e değeri 18,76; 40 ppm için hesaplanan q_e değeri 38,30 iken deneysel q_e değeri 36,92 ve 200 ppm için hesaplanan q_e değeri 120,77 iken deneysel q_e değeri 117,58'dir. Deneysel q_e değeri ile doğru denkleminde hesaplanan q_e değerlerinin birbirine oldukça yakın olmasından dolayı; Eriochrome Black T'nin aktif karbon ile adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetik modeline uygun olduğu söylenebilir.

Eriochrome Black T'nin *Rhizopus arrhizus* ile biyosorpsiyonunun incelenmesi amacıyla 80, 100, 200, 400 ve 800 ppm'lik başlangıç derişimleri için elde edilen verilerden zamana karşı t/q_t değerleri grafiğe geçirilmiştir ve elde edilen doğrular Şekil 3.23'de, doğru denklemlerinin eğim ve kesim noktasından hesaplanan sabitler ise Çizelge 3.19'da verilmektedir.



Şekil 3.23. Farklı derişimlerde Eriochrome Black T'nin *Rhizopus arrhizus* ile biyosorpsiyonunda yalancı ikinci dereceden kinetik grafikleri.

Çizelge 3.19. Farklı derişimlerde Eriochrome Black T'nin *Rhizopus arrhizus* ile biyosorpsiyonunda yalancı ikinci dereceden kinetik eşitlikleri ve sabitleri.

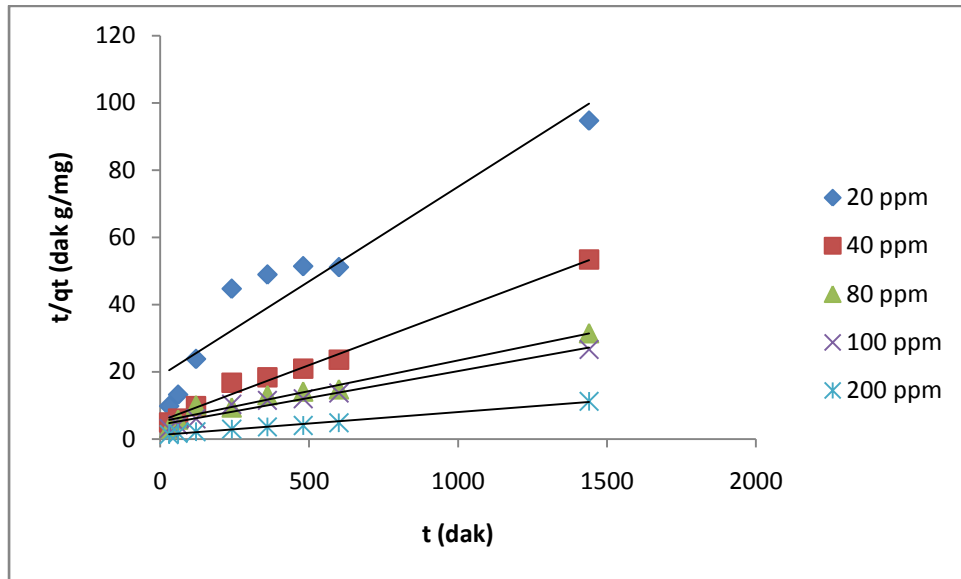
Derişim	Kinetik Eşitliği	R ²	k ₂ (g/mg dak)	q _e (mg/g)
80 ppm	y = 0,01319x+0,32817	0,99960	5,30x10 ⁻⁴	75,82
100 ppm	y = 0,01074x+0,59095	0,99645	1,95x10 ⁻⁴	93,11
200 ppm	y = 0,00560x+0,33399	0,99546	9,39x10 ⁻⁵	178,57
400 ppm	y = 0,00364x+0,28037	0,99409	4,72x10 ⁻⁵	274,72
800 ppm	y = 0,00242x+0,34619	0,96548	1,69x10 ⁻⁵	413,22

Rhizopus arrhizus ile yapılan çalışmalar sonucu tüm derişimler için elde edilen eşitliklerin korelasyon katsayıları 1,0'e yakın olarak bulunmuştur. Doğru denklemlerinin eğim değerinden 100 ppm için hesaplanan q_e değeri 93,11 iken deneysel q_e değeri 89,90; 200 ppm için hesaplanan q_e değeri 178,57 iken deneysel q_e değeri 172,90; 400 ppm için hesaplanan q_e değeri 274,72 iken deneysel q_e değeri 263,28'dir.

Deneysel q_e değerleri ile denklemden hesaplanan q_e değerleri karşılaştırıldığında değerlerin birbirine yakın olduğu görülmektedir. Bu durum *Rhizopus arrhizus* ile Eriochrome Black T'nin biyosorpsiyonun yalancı ikinci dereceden kinetik modeline uygun olduğunu göstermektedir.

Eriochrome Black T'nin aktif karbon ve *Rhizopus arrhizus* ile gerçekleştirilen giderim çalışmalarında elde edilen verilerin yalancı ikinci dereceden kinetik modeli ile uyumlu olması; boyanın adsorpsiyon/biyosorpsiyon hızının büyük ölçüde kemisorpsiyon işlemi ile kontrol edildiğini göstermektedir (Eren ve Acar, 2006).

Literatürde yer alan önceki çalışmalar incelendiğinde Barka ve arkadaşları (2011) tarafından *Scolymus hispanicus* L bitkisi ile Eriochrome Black T'nin biyosorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyduğu belirtilmiştir. Onu ve Nwabanne (2014) tarafından gerçekleştirilen çalışmada ise Eriochrome Black T'nin kil üzerindeki adsorpsiyonu yalancı ikinci dereceden kinetik modele uymaktadır. Tez çalışması kapsamında elde edilen sonuçlar literatürde yer alan sonuçlar ile uyumludur.



Şekil 3.24. Farklı derişimlerde Eriochrome Black T'nin Amberlyst A21 ile adsorpsiyonunda yalancı ikinci dereceden kinetik grafikleri.

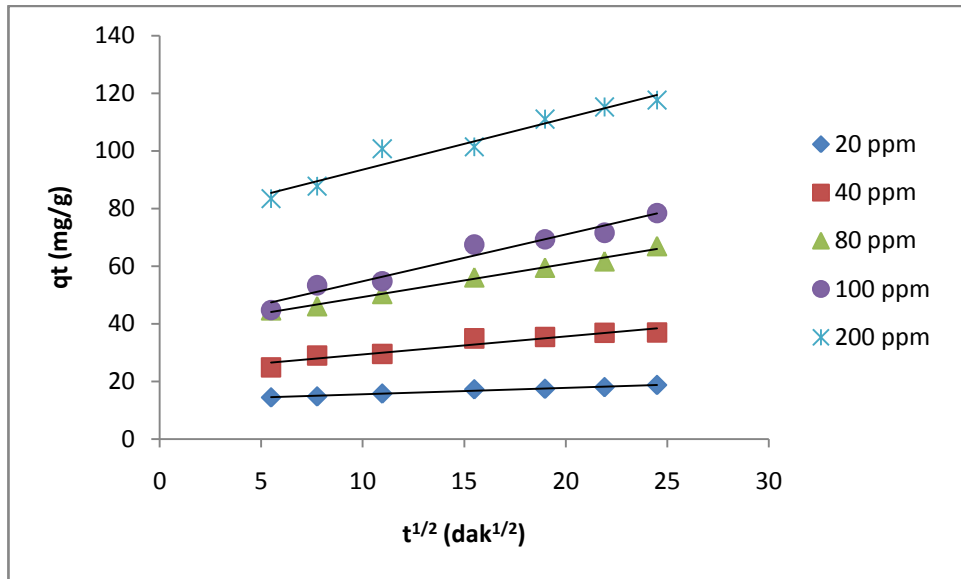
Çizelge 3.20. Farklı derişimlerde Eriochrome Black T'nin Amberlyst A21 ile adsorpsiyonunda yalancı ikinci dereceden kinetik eşitlikleri ve sabitleri.

Derişim	Kinetik Eşitliği	R^2	k_2 (g/mg dak)	q_e (mg/g)
20 ppm	$y = 0,05622x + 18,79761$	0,90219	$1,68 \times 10^{-4}$	17,79
40 ppm	$y = 0,03324x + 5,36271$	0,98824	$2,06 \times 10^{-4}$	30,08
80 ppm	$y = 0,01829x + 5,08551$	0,96634	$6,58 \times 10^{-5}$	54,67
100 ppm	$y = 0,01593x + 4,28348$	0,97107	$5,92 \times 10^{-5}$	62,77
200 ppm	$y = 0,00684x + 1,15142$	0,99356	$4,06 \times 10^{-5}$	146,20

Eriochrome Black T'nin Amberlyst A21 ile adsorpsiyonu için gerçekleştirilen kinetik incelemeler; yalancı birinci dereceden model ile hesaplanan q_e değerlerinin yalancı ikinci dereceden model ile hesaplanan q_e değerlerine nazaran deneysel q_e değerlerine daha yakın olduğunu göstermektedir.

3.5.3. Partikül içi difüzyon modeli incelemesi

Eriochrome Black T'nin aktif karbon ile adsorpsiyonunun partikül içi difüzyon modeli ile incelenmesi için $q_t = k_1 t^{1/2} + C$ eşitliğinden yararlanılarak $t^{1/2}$ değerlerine karşı q_t değerleri grafiğe geçirilmiş elde edilen grafikler Şekil 3.25'de, hesaplanan değerler ise Çizelge 3.21'de verilmiştir.



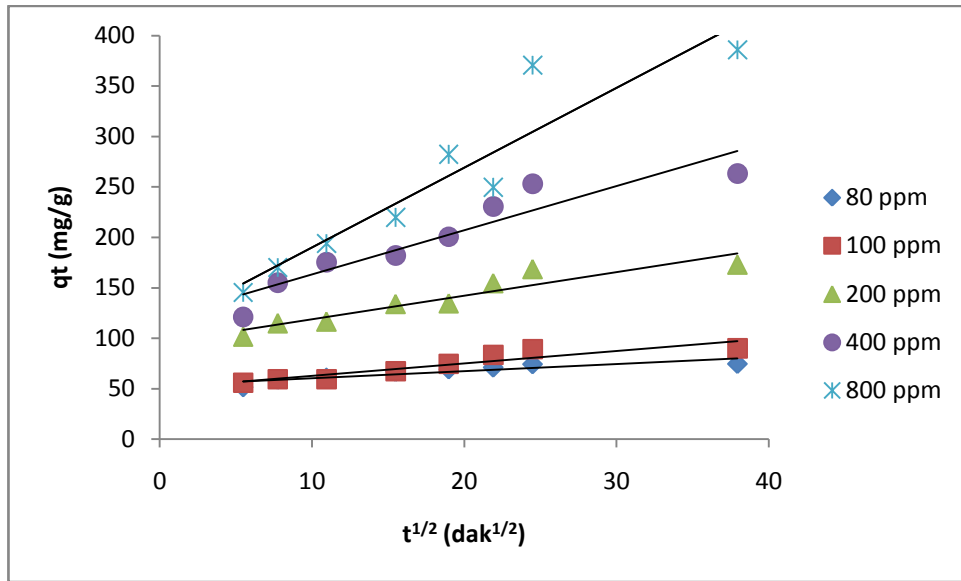
Şekil 3.25. Farklı derişimlerde Eriochrome Black T'nin aktif karbon ile adsorpsiyonunda partikül içi difüzyon modeli için elde edilen grafikler.

Çizelge 3.21. Farklı derişimlerde Eriochrome Black T'nin aktif karbon ile adsorpsiyonunda partikül içi difüzyon modeli için elde edilen eşitlikler ve sabitler.

Derişim	Kinetik eşitliği	R^2	k_i	C
20 ppm	$y = 0,22665 x + 13,23307$	0,97785	0,23	13,23
40 ppm	$y = 0,62283 x + 23,14332$	0,91877	0,62	23,14
80 ppm	$y = 1,14670 x + 37,81036$	0,99125	1,15	37,81
100 ppm	$y = 1,62321 x + 38,46948$	0,95909	1,62	38,47
200 ppm	$y = 1,78692x + 75,61848$	0,95501	1,79	75,62

Çizelge 3.21'de yer alan veriler incelendiğinde tüm derişimler için korelasyon katsayıları oldukça yüksek bulunmuştur. Bu nedenle Eriochrome Black T'nin aktif karbon ile adsorpsiyonunun partikül içi difüzyon modeli ile uyumlu olduğu görülmektedir.

Eriochrome Black T'nin *Rhizopus arrhizus* ile biyosorpsiyonu için partikül içi difüzyon modeline ait grafikler ve eşitlikler Şekil 3.26 ve Çizelge 3.22'de verilmiştir.

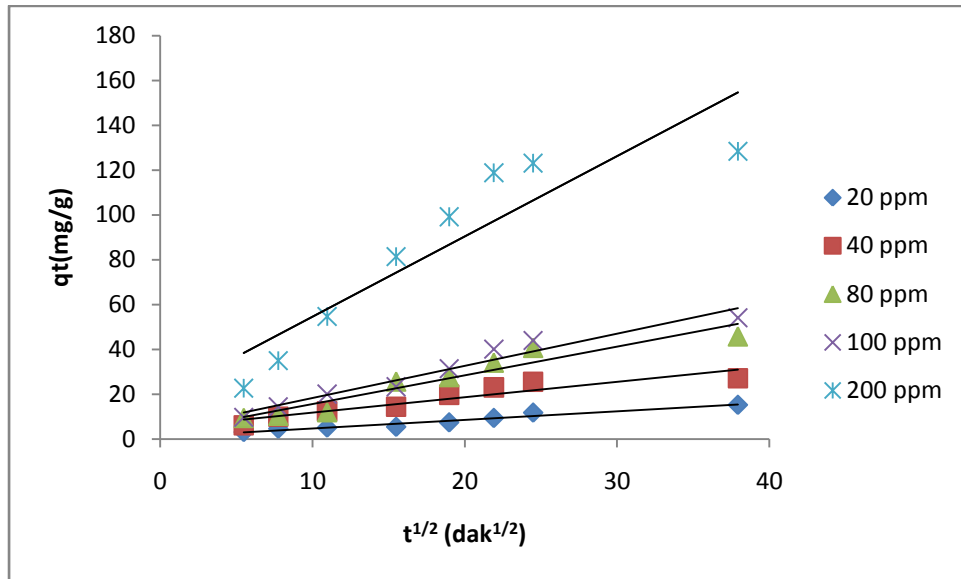


Şekil 3.26. Farklı derişimlerde Eriochrome Black T'nin *Rhizopus arrhizus* ile biyosorpsiyonu için partikül içi difüzyon modeli grafikleri.

Çizelge 3.22. Farklı derişimlerde Eriochrome Black T'nin *Rhizopus arrhizus* ile biyosorpsiyonu için elde edilen partikül içi difüzyon eşitlikleri ve sabitleri.

Derişim	Kinetik eşitliği	R^2	k_i	C
80 ppm	$y = 0,69638x + 53,35264$	0,79952	0,70	53,35
100 ppm	$y = 1,22742x + 50,37953$	0,85934	1,23	50,38
200 ppm	$y = 2,34102x + 95,29589$	0,88765	2,34	95,30
400 ppm	$y = 4,38547x + 119,20776$	0,88040	4,38	119,21
800 ppm	$y = 7,91645x + 110,69908$	0,87501	7,92	110,70

Çizelge 3.22'de yer alan verilerden görüldüğü gibi korelasyon katsayısının oldukça düşük olması Eriochrome Black T'nin *Rhizopus arrhizus* ile biyosorpsiyonunun partikül içi difüzyon modeline uymadığını göstermektedir. Eriochrome Black T'nin Amberlyst A21 üzerine adsorpsiyonu için partikül içi difüzyon modeline ait grafikler ve eşitlikler Şekil 3.27 ve Çizelge 3.23'de verilmiştir.



Şekil 3.27. Farklı derişimlerde Eriochrome Black T'nin Amberlyst A21 ile adsorpsiyonu için elde edilen partikül içi difüzyon modeli grafikleri.

Çizelge 3.23. Farklı derişimlerde Eriochrome Black T'nin Amberlyst A21 ile adsorpsiyonu için elde edilen partikül içi difüzyon eşitlikleri ve sabitleri.

Derişim	Kinetik eşitliği	R^2	k_i	C
20 ppm	$y = 0,38384x + 0,84784$	0,95452	0,38	0,85
40 ppm	$y = 0,68481x + 4,97331$	0,87889	0,68	4,97
80 ppm	$y = 1,28052x + 2,82793$	0,91171	1,28	2,83
100 ppm	$y = 1,43633x + 3,92910$	0,95356	1,44	3,93
200 ppm	$y = 3,58137x + 18,79552$	0,83030	3,58	18,80

Eriochrome Black T'nin Amberlyst A21 ile adsorpsiyonunda partikül içi difüzyon modeli için elde edilen grafiklerin korelasyon katsayılarının yüksek olması adsorpsiyonun partikül içi difüzyon modeli ile uyumlu olduğunu göstermektedir.

3.6. Adsorpsiyon Termodinamik İncelenmesi

Adsorpsiyon sırasında meydana gelen Gibbs serbest enerjisi değişimi aşağıdaki eşitlikler yardımı ile hesaplanmıştır.

$$\text{Adsorpsiyon denge sabiti} \quad K_c = \frac{C_{ads}}{C_e}$$

Gibbs serbest enerjisi değişimi $\Delta G^\circ = - R T \ln K_c$ Gibbs serbest enerjisi hesaplanır.

Eriochrome Black T'nin *Rhizopus arrhizus* ile biyosorpsiyonu, Amberlyst A21 ve aktif karbon ile adsorpsiyonu için farklı derişimlerde hesaplanan K_c ve ΔG° değerleri aşağıda verilmiştir.

Çizelge 3.24. Aktif Karbon için farklı derişimlerde ΔG° değeri.

Derişim	ΔG° (j/mol)
20 ppm	-6734
40 ppm	-6157
80 ppm	-4046
100 ppm	-3196
200 ppm	-881

Çizelge 3.25. *Rhizopus arrhizus* için farklı derişimlerde ΔG° değeri.

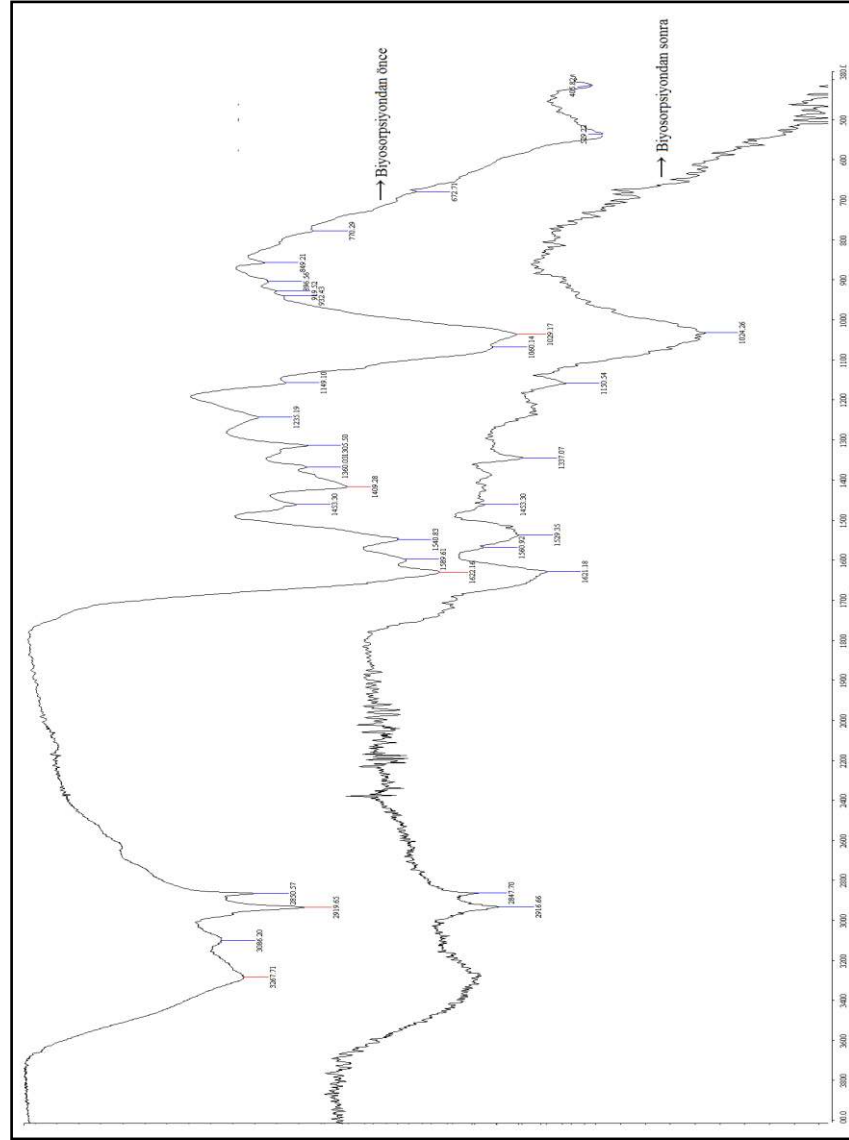
Derişim	ΔG° (j/mol)
80 ppm	-6509
100 ppm	-5419
200 ppm	-4594
400 ppm	-1624

Çizelge 3.26. Amberlyst A21 için farklı derişimlerde ΔG° değeri.

Derişim	ΔG° (j/mol)
20 ppm	-2864
40 ppm	-1812
80 ppm	-726
100 ppm	-400
200 ppm	-1441

Tüm adsorbentler için serbest enerji değışimi değerinin negatif olarak hesaplanması adsorpsiyon olayının kendiliğinden gerçekleştiğini gösterir.

3.7. FT-IR Analizi Değerlendirilmesi



Şekil 3.28. Biyosorpsiyondan önce ve sonra *Rhizopus arrhizus*'a ait FT-IR spektrumları.

Boya molekülünün biyosorpsiyonundan sorumlu olan karakteristik fonksiyonel grupların tanımlanması için FT-IR analizi önemlidir. *Rhizopus arrhizus* biyokütlesinin biyosorpsiyondan önceki ve sonraki FT-IR spektrumları Şekil 3.28'de verilmiştir. FT-IR spektrum sonuçları kuru *Rhizopus arrhizus*'un hücre duvarında farklı fonksiyonel grupların bulunduğunu göstermektedir. Mikrobiyal biyokütlenin hücre duvarı kirliliklerin biyosorpsiyonu için önemli bölgeleri içerir. Mantarın kuru kütlesinin yaklaşık % 30'unu veya daha fazlasını fungal hücre duvarı oluşturur. Fungal hücre duvarının ise % 80'i polisakkaritlerden % 3-20'si proteinlerden oluşmaktadır. FT-IR sonuçları *Rhizopus arrhizus* biyokütlesinin; sulu çözeltideki boyar madde molekülünün fonksiyonel grubu ile etkileşime girebilecek olan proteinler, lipitler, polimerik bileşikler ve karboksilli asit gruplarının karakteristik bandlarına sahip olduğunu göstermektedir. IR spektrumu analizi çok sayıda fonksiyonel grubun varlığını gösterir. Özellikle 3267 cm^{-1} ve 3068 cm^{-1} 'de yer alan pikler karboksil fonksiyonel grubunda yer alan $-\text{OH}$ gerilme titreşimlerini ve yaklaşık olarak 1620 cm^{-1} 'de yer alan pik ise $\text{C}=\text{O}$ grubuna ait titreşimleri göstermektedir. Spektrumda yaklaşık olarak 1589 ve 1453 cm^{-1} 'de gözlenen bantlar ise kitosan gibi polimerlerde yer alan amin bantlarına aittir. Eriochrome Black T'nin *Rhizopus arrhizus* tarafından biyosorpsiyonundan sonra biyosorbente ait piklerin dalga sayısındaki kayma molekülün biyosorbent yüzeyindeki fonksiyonel gruplar ile etkileşimini göstermektedir.

SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında Eriochrome Black T 'nin sulu çözelti ortamından gideriminde ucuz bir biyosorbent kaynağı olan *Rhizopus arrhizus* fungusu ile ticari olarak elde edilen aktif karbon ve Amberlyst A21 adsorbentlerinin kullanılabilirliği araştırılmıştır. Deneysel çalışmalar kapsamında pH, adsorbent miktarı, temas süresi ve başlangıç derişiminin adsorpsiyon üzerine etkisi incelenmiş ve elde edilen sonuçlar literatürde yer alan sonuçlar ile karşılaştırılmıştır.

- Yapılan pH çalışması sonucunda elde edilen deneysel veriler incelendiğinde aktif karbon ile Eriochrome Black T'nin uzaklaştırılması için en yüksek giderimin 10 saat sonunda pH 2'de (%95,24) en düşük giderimin ise pH 10'da (%45,72) gerçekleştiği görülmektedir. Gerçekleştirilen bu çalışma aktif karbon ile Eriochrome Black T'nin sulu çözeltiden gideriminin artan pH değeri ile birlikte azaldığını göstermektedir. Temas süresinin artması ve pH'nın azalmasıyla birlikte % giderim değerlerinin arttığı görülmüştür. pH ile adsorpsiyon değerlerinin değişimi şu şekilde açıklanabilir: Taşıdığı $-SO_3$ grupları nedeniyle Eriochrome Black T anyonik bir yapıdadır ve sulu çözeltilerinde negatif yüklüdür. Asidik pH'larda aktif karbonun temel olarak karboksilik ve fenolik gibi fonksiyonel grupları protonlanır. Asidik pH'larda aktif karbonun yüzeyi pozitif Eriochrome Black T ise negatif yüklü olduğu için aralarında elektrostatik bir çekim kuvveti oluşacaktır (Luna vd., 2013).
- Mikroorganizma kullanılarak yapılan çalışmada en yüksek giderimin 24 saat sonunda pH 2'de (%89,14) gerçekleştiği görülmektedir. Yapılan çalışmalarda pH arttıkça % giderim değerlerinin düştüğü görülmektedir. *Rhizopus arrhizus* fungusunun yer aldığı biyosorpsiyon çalışmaları için dengeye varma süresi 24 saat olarak belirlenmiştir.
- Amberlyst A21 kullanılan çalışmalarda çözelti pH'ının değişimi ile % giderim değerlerinin önemli ölçüde değişmediği görülmektedir. % giderim değerleri tüm pH değerlerinde birbirine çok yakın olduğu için daha sonraki adsorpsiyon çalışmalarında kullanılacak olan pH 2 olarak seçilmiştir. Amberlyst A21 kullanılarak elde edilen bu sonuç literatürde yer alan diğer çalışmalar ile de uyum göstermektedir. Greluk ve Hubicki (2013) tarafından yapılan bir

çalışmada Acid Orange 7 ve Acid Orange 10 boya larının giderimi Amberlite-IRA 900, Amberlite-IRA 910 ve Amberlyst A21 kullanılarak incelenmiş ve pH 2-12 arasında yapılan çalışmalarda adsorpsiyon değerlerinin pH değişiminden etkilenmediği görülmüştür.

- Adsorbent miktarı önemli bir deneysel parametredir. Genellikle adsorbent miktarının artması ile birlikte adsorbent yüzeyindeki sorpsiyon birimleride artacağı için giderim yüzdesi de artmaktadır (Yagub vd., 2014). Deneysel çalışmalarda biyosorbent ve adsorbent miktarı arttıkça % giderim değerleri de artmıştır. Elde edilen sonuçlar literatürde yer alan sonuçlar ile uyum göstermektedir (Eren ve Acar, 2006; Dave vd., 2011; Barka vd., 2011).
- Aktif karbon ile adsorpsiyon çalışmalarında Eriochrome Black T'nin başlangıç derişimi 20 ppm'den 200 ppm'e kadar değiştirildiğinde % giderim değerleri % 93,78'den % 58,79'a düşmektedir. % giderim değerlerinin Eriochrome Black T'nin artan başlangıç derişimi ile birlikte azalması; aktif karbon yüzeyindeki adsorpsiyon birimlerinin doyması ile açıklanabilir (Eren ve Acar, 2006).
- *Rhizopus arrhizus* ile yapılan çalışmalarda 20 ve 40 ppm için 8. saate yaklaşık olarak %100 giderim gerçekleştiği görülmektedir. 80, 100 ve 200 ppm'lik Eriochrome Black T'nin *Rhizopus arrhizus* ile biyosorpsiyonunda ise ilk 30 dakikalık süre içinde boya derişiminin yaklaşık % 50'sinin giderildiği görülmektedir.
- Başlangıç derişiminin etkisinin incelenmesi için Amberlyst A21 kullanılarak yapılan adsorpsiyon deneylerinde diğer sorbentlerde olduğu gibi başlangıç boya madde derişiminin artması ile % giderim değerlerinin azaldığı ve Amberlyst A21 için dengeye varma süresinin 24 saat olduğu görülmektedir.
- Eriochrome Black T'nin aktif karbon ile adsorpsiyonu için Langmuir, Freundlich ve Temkin modellerine göre elde edilen izoterm grafiklerinin korelasyon katsayılarının oldukça yüksek ve 1,0'e yakın olması adsorpsiyonun her üç izoterm modeli ile de uyumlu olduğunu göstermektedir. Freundlich izotermi için $1/n$ değerinin sıfıra yakın olması aktif karbonun yüzeyinin heterojenliğini, Temkin izotermine uyum ise aktif karbon ve Eriochrome Black T arasındaki etkileşimlerden dolayı tabakadaki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısının yüzey kaplandıkça doğrusal olarak azaldığını göstermektedir.

- Eriochrome Black T'nin *Rhizopus arrhizus* ile biyosorpsiyonu için Langmuir, Freundlich ve Temkin modellerine göre elde edilen izoterm grafiklerinin korelasyon katsayılarının oldukça yüksek ve 1,0'e yakın olması biyosorpsiyonun her üç izoterm modeli ile de uyumlu olduğunu göstermektedir.
- Literatür değerleri ile kıyaslandığında ucuz ve kolay bir şekilde elde edilen *Rhizopus arrhizus*'un Eriochrome Black T için çok iyi ve etkin bir biyosorbent olarak kullanılabileceği açıktır. Freundlich izoterm sabiti olan K_F adsorbentin adsorpsiyon kapasitesinin önemli bir göstergesidir. Freundlich izotermine göre *Rhizopus arrhizus* için K_F değeri 40,73 olarak hesaplanmıştır. *Scolymus hispanicus* L bitkisinin kullanıldığı çalışmada ise K_F değeri 9,40 olarak verilmiştir. Elde edilen bu sonuçta *Rhizopus arrhizus*'un Eriochrome Black T için çok iyi ve etkin bir biyosorbent olduğunu göstermektedir.
- Tüm derişimler için hesaplanan R_L değerlerinin 0 ile 1 arasında değişmesi elverişlilik durumunun sağlandığını ve Eriochrome Black T'nin giderimi için aktif karbonun uygun bir adsorbent, *Rhizopus arrhizus*'un ise uygun bir biosorbent olduğunu göstermektedir.
- Amberlyst A21 kullanılarak yapılan çalışmalarda izoterm denklemlerinin korelasyon katsayıları incelendiğinde Freundlich izotermi için R^2 değeri 0,92107; Langmuir izotermi için 0,29254 ve Temkin izotermi için 0,67300 olarak bulunmuştur. Langmuir ve Temkin izotermi için korelasyon katsayıları oldukça düşüktür. Freundlich izotermi için korelasyon katsayısının yüksek ve 1,0'e yakın olması Amberlyst A21 ile elde edilen verilerin sadece Freundlich izotermine uyduğunu göstermektedir.
- Adsorpsiyon kapasitesinin önemli bir göstergesi olan Freundlich izoterm sabiti (K_F) değerleri, *Rhizopus arrhizus* için 40,73; aktif karbon için 20,10 ve Amberlyst A21 için ise 4,55 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen değerlere bakıldığında *Rhizopus arrhizus* biyosorbenti en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Bu sonuç ticari olarak elde edilen ve maliyeti yüksek olan diğer iki adsorbente göre atıklardan elde edilen ve ucuz bir biyosorbent olan *Rhizopus arrhizus*'un çok daha iyi ve etkin olduğunu göstermektedir.
- Eriochrome Black T'nin aktif karbon ile adsorpsiyonu ve *Rhizopus arrhizus* ile biyosorpsiyonu için deneysel q_e değeri ile doğru denklemden hesaplanan q_e

değerlerinin birbirlerine oldukça yakın olmasından dolayı; yalancı ikinci dereceden kinetik modeline uygun olduğunu söylenebilir.

- Eriochrome Black T'nin aktif karbon ve *Rhizopus arrhizus* ile gerçekleştirilen giderim çalışmalarında elde edilen verilerin yalancı ikinci dereceden kinetik modeli ile uyumlu olması; Eriochrome Black T'nin adsorpsiyon/biyosorpsiyon hızının büyük ölçüde kemisorpsiyon işlemi ile kontrol edildiğini göstermektedir (Eren ve Acar, 2006).
- Literatürde yer alan önceki çalışmalar incelendiğinde Barka ve arkadaşları (2011) tarafından *Scolymus hispanicus L* bitkisi ile Eriochrome Black T'nin biyosorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyduğu belirtilmiştir. Onu ve Nwabanne (2014) tarafından gerçekleştirilen çalışmada ise Eriochrome Black T'nin kil üzerindeki adsorpsiyonu yalancı ikinci dereceden kinetik modele uymaktadır. Tez çalışması kapsamında elde edilen sonuçlar literatürde yer alan sonuçlar ile uyumludur.
- Tüm adsorbentler için serbest enerji değişimi değerinin negatif olarak bulunması adsorpsiyon olayının istemli olarak kendiliğinden gerçekleştiğini ifade etmektedir.

KAYNAKLAR

- Akar, T., Tunali, S., “Biosorption characteristics of *Aspergillus flavus* biomass for removal of Pb(II) and Cu(II) ions from an aqueous solution”, *Bioresource Technology*, 97: 1780–1787 (2006).
- Allen, S., Koumanova, B., “Decolourization of water/wastewater using adsorption”, *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 40(3): 175-192 (2005).
- Al-Qodah, Z., Shawabkha, R., “Production and characterization of granular activated carbon from activated sludge”, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 26(1): 127-136 (2009).
- Barka, N., Abdenouni, M., EL Makhfouk, M., “Removal of Methylene Blue and Eriochrome Black T from aqueous solutions by biosorption on *Scolymus hispanicus* L.: Kinetics, equilibrium and thermodynamics”, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 42: 320-326 (2011).
- Bayramoğlu, G., Çelik, G., Arica, M. Y., “Biosorption of Reactive Blue 4 dye by native and treated fungus *Phanerocheate chrysosporium*: Batch and continuous flow system studies”, *Journal of Hazardous Materials*, B137: 1689–1697 (2006).
- Berkün, M., “Atık Su Arıtma Ve Deniz Deşarjı Yapıları”, *Seçkin Yayınevi*, Ankara, 2006.
- Bratby, J., “Coagulation and Flocculation, with an emphasis on water and wastewater treatment”, *Uplands Press*, England, 1980.
- Campos-Takaki, G. M., “The Versatility on Copolymers Chitin and Chitosan Production”, In *Chitin and Chitosan Opportunities & Challenges*; Dutta, P.K., Ed.; *SSM International Publication*, Contai, Midnapore, India, 2005.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Crini, G., “Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review”, *Bioresource Technology*, 97: 1061-1085 (2006).
- Dabrowski, A., “Adsorption-from theory to practice”, *Advances in Colloid and Interface Science*, 93: 135-224 (2001).
- Dave, P. N., Kaur, S., Khosla, E., “Removal of Eriochrome black-T by adsorption on to eucalyptus bark using green technology”, *Indian Journal of Chemical Technology*, 18: 53-60 (2011).
- Demir, A., Kanat, G., Debik, E., “Atıksu Arıtımında Fiziksel, Kimyasal ve Biyolojik Yöntemler”, *Yıldız Teknik Üniversitesi Basım Yayın Merkezi Matbaası*, İstanbul, 2000.
- Eren, Z., Acar, F. N., “Adsorption of Reactive Black 5 from an aqueous solution: equilibrium and kinetic studies”, *Desalination*, 194: 1-10 (2006).
- Farkas, V., Felinger, A., Hegedűsova, A., Dékány, I., Pernyeszi, T., “Comparative study of the kinetics and equilibrium of phenol biosorption on immobilized white-rot fungus *Phanerochaete chrysosporium* from aqueous solution”, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 103: 381– 390 (2013).
- Forgacs, E., Cserhádi, T., Oros, G., “Removal of synthetic dyes from wastewater: A review”, *Environment International*, 30: 953-971 (2004).
- Freundlich, H., “Over the adsorption in solution”, *The Journal of Physical Chemistry*, 57: 385-470 (1906).
- Grassi, M., Kaykıoğlu, G., Belgiorno, V., Lofrano, G., “Removal of emerging contaminants from water and wastewater by adsorption process”, *Emerging compounds removal from wastewater*, Springer, New York, London, 15-37 (2012).

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Greluk, M., Hubucki, Z., "Sorption of SPADNS azo dye on polystyrene anion exchangers: Equilibrium and kinetic studies", *Journal of Hazardous Materials*, 172: 289-297 (2009).
- Greluk, M., Hubicki, Z., "Effect of basicity of anion exchangers and number and positions of sulfonic groups of acid dyes on dyes adsorption on macroporous anion exchangers with styrenic polymer matrix", *Chemical Engineering Journal*, 215-216: 731-739 (2013).
- Gündüz, T., "Çevre Kimyası", *Gazi Kitabevi*, Ankara, 2008.
- Ho, Y. S., McKay, G., "Pseudo-second order model for sorption process", *Process Biochemistry*, 34: 451-465 (1999).
- Kaushik, P., Malik, A., "Fungal dye decolourization: Recent advances and future potential", *Environment International*, 35: 127-141 (2009).
- Lagergren, S., "About the theory of so-called adsorption of soluble substances", *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar*, 24: 1-39 (1898).
- Langmuir, I., "The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum", *Journal of American Chemical Society*, 40(9): 1361-1403 (1918).
- Luna, M. D. G., Flores, E. D., Genuino, D. A. D., Futralan, C. M., Wan, M.-W., "Adsorption of Eriochrome Black T (EBT) dye using activated carbon prepared from waste rice hulls- Optimization, isotherm and kinetic studies", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44: 646-653 (2013).
- Mittal, A., Gupta, V. K., "Adsorptive removal and recovery of the azo dye Eriochrome Black T", *Toxicological & Environmental Chemistry*, 92(10): 1813–1823 (2010).

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Nagy, B., Maicaneanu, A., Indolean, C., Manzatu, C., Silaghi-Dumitrescu, L., Majdik, C., “Comparative study of Cd(II) biosorption on cultivated *Agaricus bisporus* and wild *Lactarius piperatus* based biocomposites. Linear and nonlinear equilibrium modelling and kinetics”, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45: 921–929 (2014).
- Njoku, V. O., “Biosorption potential of cocoa pod husk for the removal of Zn(II) from aqueous phase”, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2: 881–887 (2014).
- Onu, C. E., Nwabanne, J. T., “Adsorption studies on the removal of Eriochrome Black-T from aqueous solution using Nteje clay”, *SOP Transactions on Applied Chemistry*, 1(2): 14-25 (2014).
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., Nigam, P., “Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative”, *Bioresource Technology*, 77: 247-255 (2001).
- Safarik, I., Horska, K., Pospiskova, K., Safarikova, M., “Magnetically responsive activated carbons for bio-and environmental applications”, *International Review of Chemical Engineering*, 4(3): 346-352 (2012).
- Salleh, M. A. M., Mahmoud, D. K., Abdul Karim, W. A. W., Idris, A., “Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review”, *Desalination*, 280: 1–13 (2011).
- Samsunlu, A., “Atık Suların Arıtılması”, *Birsen Yayınevi*, İstanbul, 2006.
- Santos, S. C. R., Villar, V. J. P., Boaventura, R. A. R., “Waste metal hydroxide sludge as adsorbent for a reactive dye”, *Journal of Hazardous Materials*, 153: 999-1008 (2008).

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Saratale, R. G., Saratale, G. D., Chang, J. S., Govindwar, S. P., “Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: A review”, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 42: 138-157 (2011).
- Sarikaya, Y., “Fizikokimya”, *Gazi Kitabevi*, Ankara, 633-653 (2000).
- Solis, M., Solis, A., Perez, H. I., Manjarrez, N., Flores, M., “Microbial decolouration of azo dyes: A review”, *Process Biochemistry*, 47: 1723-1748 (2012).
- Sperling, M., “Activated sludge and aerobic biofilm reactors”, *Iwa Publishing*, London, 2007.
- “Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği”, Resmi Gazete Sayısı: 25687 (2004).
- Svecova, L., Spanelova, M., Kubal, M., Guibal E., “Cadmium, lead and mercury biosorption on waste fungal biomass issued from fermentation industry. I. Equilibrium studies”, *Separation and Purification Technology*, 52: 142–153 (2006).
- Taşdemir, T., Erdem, V., “Flokülasyon Yöntemi İle Atıksudan Askıda Tanelerin Giderimi”, *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, Cilt: XXIII, Sayı:1: 109-121 (2010).
- Temkin, M. I., Pyzhev, V., “Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst”, *Acta Physicochimica USSR* 12: 327-356 (1940).
- Topacık, D., “Atık Su Arıtma Tesisleri İşletme El Kitabı”, *İSKİ Genel Müdürlüğü*, Lale Ajans, İstanbul, 2000.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Tzoupanos, N. D., Zouboulis, A. I., “Coagulation-Flocculation processes in water/wastewater treatment: the application of new generation of chemical reagents” *6th IASME/WSEAS International Conference on Heat Transfer, Thermal Engineering and Environment*, Rhodes, Greece, 309-317 (2008).
- Vučurović, V. M., Razmovski, R. N., Miljić, U. D., Puškaš, V. S., “Removal of cationic and anionic azo dyes from aqueous solution by adsorption on maize stem tissue”, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45: 1700-1708 (2014).
- Wang, L. K., Hung, Y. T., Shamas, N. K., “Physicochemical Treatment Process”, *Humana Press*, Totowa, New Jersey, 2005.
- Weber, Jr., W. J., Morris, J. C., “Kinetics of adsorption on carbon from solution”, *Journal of the Sanitary Engineering Division - American Society of Civil Engineers* 89: 31-59 (1963).
- Xi, Y., Shen, Y.F., Yang, F., Yang G., Liu, C., Zhang, Z., Zhu, D., “Removal of azo dye from aqueous solution by a new biosorbent prepared with *Aspergillus nidulans* cultured in tobacco wastewater”, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44: 815–820 (2013).
- Yagub, M. T., Kanti Sen, T., Afroze, S., Ang, H.M., “Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review”, *Advances in Colloid and Interface Science*, 209: 172–184 (2014).
- Yalçın, H., Gürü, M., “Su Teknolojisi”, *Palme Yayıncılık*, Ankara, 2010.
- Yang, Y-Y., Li, Z-L., Wang, G., Zhao, X-P., Crowley, D. E., Zhao, Y-H., “Computational identification and analysis of the key biosorbent characteristics for the biosorption process of reactive black 5 onto fungal biomass.” *PLoS ONE*, 7 (3): e33551 (2012).

KAYNAKLAR (devam ediyor)

Yıldız, S., Yılmaz, H., Kılıç, E., “Fizikokimya ATKINS”, *Bilim Yayıncılık*, Ankara, 2001.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Kader ÇETİNBAS
Doğum Yeri ve Tarih : Tekirdağ -12/10/1979



Eğitim Durumu

Lisans Öğrenimi : Sakarya Üniversitesi 2006 (F.E.F Kimya)
Önlisans Öğrenimi : Trakya Üniversitesi 2002 (Gıda Teknolojisi M.Y.O)
İstanbul Üniversitesi 1998 (Hemşirelik M.Y.O)

İş Deneyimi

İ.Ü.C.T.F Yoğun Bakım Ünitesi
Kırklareli Devlet Hastanesi
Sakarya Devlet Hastanesi
T.H.S.K Bilecik Halk Sağlığı Laboratuvarı
Ankara Kamu Hastaneler Kurumu (Çevre Yönetim Birimi)
T.H.S.K Bilecik Çalışan Sağlığı ve Güvenliği Birimi

Sertifika

A Sınıfı İş Güvenliği Uzmanlığı Sertifikası

İletişim

Adres :Alp Sokak No: 7/2 BİLECİK
Tel :05055609276
E-Posta Adresi: kader.oz@hotmail.com

Tarih: 01/09/2014

İmza