

T.C.
BOZOK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
BİYOSİSTEM MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Yüksek Lisans Tezi

**VERMİKOMPOST KULLANILARAK SULU
ÇÖZELTİLERDEN METHYLENE BLUE BOYAR
MADDESİNİN GİDERİLMESİ**

Halil KAYAALP

Tez Danışmanı

Yrd. Doç. Dr. Serpil SAVCI

Yozgat 2017

T.C.
BOZOK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TEZ ONAYI

Enstitümüzün Biyosistem Mühendisliği Anabilim Dalı Tezli Yüksek Lisans Programı 70112515002 numaralı öğrencisi Halil KAYAALP'in hazırladığı "Vermikompost Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Methylene Blue Boyar Maddesinin Giderilmesi" başlıklı tezi ile ilgili tez savunma sınavı, Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği'nin ilgili maddeleri gereğince 05/12/2017 Salı günü saat 13:00'da yapılmış, tezin onayına oy birliği ile karar verilmiştir.

Başkan : Yrd. Doç. Dr. Tanzer BRYILMAZ



Jüri Üyesi (Danışman) : Yrd. Doç. Dr. Serpil SAVCI



Jüri Üyesi : Yrd. Doç. Dr. Osman GÖKDOĞAN



ONAY:

Bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulu'nun 13/12/2017 tarih ve 34. sayılı Enstitü Yönetim Kurulu Kararı ile onaylanmıştır.

13 / 12 / 2017



Doç. Dr. Fual KÖKSAL
Enstitü Müdürü

T.C.

BOZOK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİYOSİSTEM MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Yüksek Lisans Tezi

**VERMİKOMPOST KULLANILARAK SULU
ÇÖZELTİLERDEN METHYLENE BLUE BOYAR
MADDESİNİN GİDERİLMESİ**

Halil KAYAALP

Tez Danışmanı

Yrd. Doç. Dr. Serpil SAVCI

**Bu çalışma, Bozok Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi (BAP)
tarafından 6601-FBE/17-64 kodu ile desteklenmiştir.**

Yozgat 2017

İÇİNDEKİLER TABLOSU

ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜRLER	v
TABLolar LİSTESİ	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	vii
1 GİRİŞ	1
2 GENEL BİLGİLER	2
2.1 Adsorpsiyon	2
2.1.1 Tanım	2
2.1.2 Adsorpsiyonun Oluşum Mekanizması	2
2.1.3 Adsorpsiyonun Türleri	3
2.1.3.1 Fiziksel Adsorpsiyon	3
2.1.3.2 Kimyasal Adsorpsiyon	4
2.1.3.3 İyonik Adsorpsiyon	5
2.1.4 Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler	5
2.1.4.1 pH	5
2.1.4.2 Sıcaklık	5
2.1.4.3 Adsorban Özellikleri	5
2.1.4.4 Adsorbat ve Çözücü Özellikleri	5

2.2	Adsorpsiyonun Kullanıldığı Prosesler	6
2.2.1	Adsorpsiyon İzotermi.....	6
2.2.1.1	Langmuir İzotermi.....	6
2.2.1.2	Freundlich İzotermi	8
2.2.2	Adsorpsiyon Kinetiği	11
2.2.3	Adsorpsiyon Termodinamiği.....	13
2.3	Vermikompost.....	15
2.3.1	Vermikompostun Oluşumunda Kullanılan Organik Atıklar	17
2.3.2	Vermikompostun Kullanım Alanları.....	18
2.4	Boyar Maddeler.....	18
3	ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	21
4	MATERYAL VE METOD	24
4.1	Deneyde Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Kullanım Amaçları	24
4.2	Deneyde Kullanılan Cihazlar	24
4.3	Adsorpsiyon Çalışmaları	26
4.4	Adsorpsiyona pH Etkisi	26
4.5	Adsorpsiyona Başlangıç İyon Değişiminin Etkisi	27
4.6	Uygunluk Analizleri.....	27
5	ARAŞTIRMA BULGULARI	28
5.1	Adsorbanın Hazırlanması.....	28
5.2	Karakterizasyon.....	28

5.2.1	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR)	28
5.2.2	Taramalı elektron Mikroskop Fotoğrafları (SEM).....	30
5.3	Adsorpsiyon Çalışmaları	31
5.3.1	Adsorpsiyona pH'ın Etkisi	31
5.3.2	Adsorpsiyona Başlangıç İyon Değişiminin Etkisi	33
5.3.3	Adsorpsiyona Sürenin Etkisi	34
5.4	Adsorpsiyon İzotermi.....	35
5.4.1	Langmuir İzotermi.....	35
5.4.2	Freundlich İzotermi	38
5.4.3	Dubinin-Radushkevich (D-R) İzotermi.....	39
5.5	Adsorpsiyon Kinetiği	41
5.5.1	Langrange 1. Dereceden Adsorpsiyon Kinetiğinin Değerlendirilmesi	41
5.5.2	Yalancı İkinci Dereceden Adsorpsiyon Kinetiğinin Değerlendirilmesi	43
5.5.3	Parçacık İçi (İntrapartikül) Difüzyon Kinetiği	46
5.6	Tekrar Kullanılabilirlik Çalışmaları	48
6	TARTIŞMA -SONUÇ VE ÖNERİLER.....	50
7	KAYNAKLAR.....	51
8	ÖZGEÇMİŞ	58

VERMİKOMPOST KULLANILARAK SULU ÇÖZELTİLERDEN METHYLENE BLUE BOYAR MADDESİNİN GİDERİLMESİ

Halil KAYAALP

Bozok Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Biyosistem Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

2017; Sayfa:58

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Serpil SAVCI

ÖZET

Bu çalışmada, sulu çözeltilerden adsorban olarak vermikompost kullanılarak Methylene blue boyar maddesinin giderimi araştırılmıştır. Adsorpsiyon çalışmaları boya konsantrasyonunun, alıkonma zamanının ve çözelti pH'sının bir fonksiyonu olarak yürütülmüştür. Kesikli adsorpsiyon deneylerindeki veriler, Langmuir İzotermine ve ikinci derece kinetik modele uyum sağlamıştır (pH=10). Maximum adsorpsiyon kapasitesi $256,66 \text{ mg g}^{-1}$ olarak tespit edilmiştir. Vermikompost ve boya yüklü Vermikompostun özellikleri FTIR ve SEM ile karakterize edilmiştir. Desorpsiyon çalışmaları da yapılmıştır. Beş defa tekrarlanan adsorpsiyon-desorpsiyon çalışmaları vermikompostun adsorpsiyon kapasitesinin değişmediğini göstermiştir. Sonuç olarak vermikompostun aktivitesini kaybetmediği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Vermikompost, Boya, FTIR, SEM

REMOVAL OF METHYLENE BLUE FROM AQUEOUS SOLUTION USING VERMICOMPOST

Halil KAYAALP

Bozok University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Biosystems Engineering

Master of Science Thesis

2017; Page:58

Thesis Supervisor: Assit. Prof. Dr. Serpil SAVCI

ABSTRACT

In this study, the removal of Methylene blue synthetic dye from aqueous environment was investigated by using vermicompost as an adsorbent. The adsorption studies were carried out as a function of dye concentration, contact time and pH of the solution. Batch adsorption experimental data were suitable for the Langmuir isotherm and a very good fit to the second order kinetic model (pH=10). The maximum adsorption capacity was found to be 256,66 mg g⁻¹. Both Vermicompost and the dye loaded vermicompost were characterized by FTIR and SEM. In addition to desorption studies were carried out for the system. The adsorption capacity of vermicompost did not change after five adsorption–desorption cycles. Hence, it was found that the vermicompost is stable without losing their activity.

Keywords: Adsorption, Vermicompost, Dye, FTIR, SEM.

TEŞEKKÜRLER

Yüksek lisans öğrenimim süresince tez çalışmamın hazırlanması, yürütülmesi ve tamamlanmasının her aşamasında mesleki bilgilerini benimle paylaşan ve hiçbir zaman hoşgörü ve anlayışını eksik etmeyen saygı değer hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Serpil SAVCI'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmayı destekleyen Bozok Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine çok teşekkür ederim.

Labaratuvar çalışmalarındaki yardımlarından dolayı sayın Doç. Dr. Ramazan COŞKUN'a şükranlarımı bir borç bilirim. Ayrıca Vermikompost temininde yardımlarını esirgemeyen sayın Yrd. Doç. Dr. Mutlu YALVAÇ'a teşekkürlerimi sunarım.

Eğitim hayatım boyunca bana her zaman destek olan canım annem Halime KAYAALP'e ve canım babam Şerafettin KAYAALP'e sonsuz sevgi ve teşekkürlerimi sunarım. Abim Sedat KAYAALP'e ikizim Fikret KAYAALP'e ve kardeşim Şeyma Nur KAYAALP'e ayrıca çok değerli arkadaşlarım Muhammed Samet YOZKATLI, Ramazan IRGIN, Huzeyfe YAŞAR, Mehmet KAVAS ve Halis SEÇME'ye desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 2.1 Kimyasal ve Fiziksel Adsorpsiyon Farkları.....	4
Tablo 2.2 R_L Değerleri için İzoterm Tipleri	8
Tablo 2.3 Kimyasal Yapılarına Göre Kromojen Gruplar.....	19
Tablo 3.1 Boyar Maddelerin ve Ağır Metallerin Gideriminde Kullanılan Çeşitli Adsorbanlar	23
Tablo 4.1 Deneyde Kullanılan Cihazlar	24
Tablo 5.1 Langmuir İzoterm Katsayıları	36
Tablo 5.2 Freundlich İzoterm Katsayıları.....	38
Tablo 5.3 D-R İzoterm Sabitleri.....	39
Tablo 5.4 Birinci Dereceden Hız Katsayıları (k_1, ad) (dakika-1) pH=4.....	41
Tablo 5.5 İkinci Dereceden Hız Sabitleri (k) (g/mg.dakika) (pH=4).....	42
Tablo 5.6 Yalancı İkinci Dereceden Hız Katsayılarının (k_2, ad) (g/mg.dakika) Değerleri (pH=4).....	44
Tablo 5.7 Yalancı İkinci Dereceden Hız Katsayılarının (k_2, ad) (g/mg.dakika) Değerleri (pH=10).....	44
Tablo 5.8 Parçacık İçi Difüzyon Sabitleri (pH=4)	46

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1	Adsorbanın Çözelti İçindeki Durumu.....	3
Şekil 2.2	Vermikompost Tesisinin Görüntüsü.....	16
Şekil 2.3	Solucanların Gübre Üretimi.....	16
Şekil 2.4	Solucanların Üretmiş Olduğu Gübre	17
Şekil 5.1	FTIR Spektrumları a) Boyasız Vermikompost.....	29
Şekil 5.2	FTIR Spektrumları b) Boya Yüklü Vermikompost.....	29
Şekil 5.3	Vermikompostun 1.000 Büyütmedeki SEM Görüntüsü.....	30
Şekil 5.4	Vermikompost Boya Yüklü SEM Görüntüsü.....	31
Şekil 5.5	Adsorpsiyona pH'ın Etkisi (T=25 °C, Adsorban miktarı: 0.1 g, t=5 saat, Ci = 100 ppm).....	32
Şekil 5.6	Metilen Blue Adsorpsiyonuna Başlangıç İyon Değişimi Etkisi (Adsorban miktarı: 0.1 g, t=5 saat)	33
Şekil 5.7	Metilen Blue Giderimine Sürenin Etkisi (T=25 °C, pH=4)	34
Şekil 5.8	Metilen Blue Adsorpsiyonuna Sürenin Etkisi (T= 25 °C, pH=10)	35
Şekil 5.9	Langmuir İzoterminin (pH=4; T=25 °C; t=5 saat)	37
Şekil 5.10	Langmuir İzoterminin (pH=10; T=25 °C; t=5 saat)	37
Şekil 5.11	Freundlich İzoterminin (pH=4; T=25 °C; t=5 saat).....	38
Şekil 5.12	Freundlich İzoterminin (pH=10; T=25 °C; t=5 saat)	39
Şekil 5.13	Dubinin-Raduskevici (D-R) İzoterminin (pH=4)	40

Şekil 5.14 Dubinin-Raduskevici (D-R) İzotermi (pH=10)	40
Şekil 5.15 Birinci Dereceden Adsorpsiyon Kinetiği (pH=4).....	42
Şekil 5.16 İkinci Dereceden Hız Grafiği (pH=4).....	43
Şekil 5.17 Yalancı İkinci Dereceden Adsorpsiyon Kinetiği (pH=4)	45
Şekil 5.18 Yalancı İkinci Dereceden Adsorpsiyon Kinetiği (pH=10	45
Şekil 5.19 Parçacık İçi difüzyon Etkisi (pH=4).....	47
Şekil 5.20 Parçacık İçi difüzyon Etkisi (pH=10).....	47
Şekil 5.21 Film Difüzyonu (pH=4).....	48
Şekil 5.22 Tekrar Kullanılabilirlik Çalışmaları ($C_i = 100$ ppm, $T=25$ °C, $t=5$ saat pH=10)	49
Şekil 5.23 Tekrar Kullanılabilirlik Çalışmaları ($C_i = 100$ ppm, $T=25$ °C, $t=5$ saat pH=4)	49

1 GİRİŞ

Tekstil endüstrisinde kullanılmakta olan boyar maddeler, organik ve inorganikler hemen hemen hepsi atık su arıtım tesislerinde işlem boyunca bazı parçalanmalar yaşansa bile çok fazla değişime uğramazlar. Örneğin boyar maddeler parçalandıklarında oluşan boyar madde parçaları daha zehirli(toksik) olabilir. Tekstil sanayisinde atık suların en fazla olduğu kısım kumaş boyama işlemlerinde gerçekleşir. Bu atıksularda katı maddeler çözünmüş organikler ve yüksek oranda renk içermektedir. Boya haricindeki kirleticilerin birçoğu fiziksel veya kimyasal yöntemlerle giderilebilmektedir[1,2,3]. Son yıllarda tekstil endüstrilerinde sadece toksik(zehirli) maddeler yüzünden atıksu arıtımı yapılmıyor bunun yanı sıra sudaki bulanıklığı giderme amaçlı da atıksu arıtım işlemi yapılmaktadır[4]. İçerisinde bazı kimyasallar organik ve inorganik maddeler ve boyar maddelerin bulunmasından dolayı atık suların arıtılması zor ve maliyeti oldukça fazladır. Tekstil ürünlerinin farklı özellikte olmasından dolayı kullanılan boyar maddeler farklı tiplerdedir. Asidik, bazik, pigment, azo, vb. olarak sınıflandırılan bu maddelerin kimyasal yapıları farklıdır [5]. Boyar maddelerdeki bu yapısal farklılık boyar maddelerin giderilmesini oldukça zorlaştırır bu yüzden atıksuların giderilmesinde farklı yöntemler aynı zamanda uygulanmasını mecburi kılmaktadır [6]. Adsorpsiyon kullanılan en önemli metotlardan biridir. Bunun başlıca sebebi organik içerikli atıksuların ve endüstriyel proseslerin ayrılmasında ve arıtılmasında kullanılmaktadır. Endüstriyel atıksulardaki arıtılacak olan organik renkli veya renksiz kirleticilerin giderilmesinde kullanılacak adsorpsiyon metodundan en yüksek verim almak için arıtma işleminde uygun adsorbanların kullanılması çok önemlidir. En iyi adsorban olarak bilinen aktif karbon ve reçinelerin maliyetlerinin fazlalığı ve geri yıkama ihtiyacı gibi dezavantajlarında vardır [7,8,9,10]. Araştırmacılar maliyeti daha az olan adsorbanlarla çalışmışlardır. Vermikompost/ bazik boyalar[11], Talaş/reaktif boyalar[12], ay çiçeği/ bazik boyalar [13], sepiyolit/Rhodamine [14], uçucu kül/azo boya [15], balık kılçığı/malachite green[16], doğal zeolit/ bazik boya [10], yapılan çalışmalardan bazılarıdır. Ayrıca atık portakal kabuğu [17], mısır koçanı [18], hurma

salkımı [19,20] ve sucul bitkiler [21] farklı boyar maddelerin giderimi için kullanılmaktadır.

2 GENEL BİLGİLER

2.1 Adsorpsiyon

2.1.1 Tanım

Ara yüzeydekirletici maddenin birikmesi ve derişiminin artması adsorpsiyon olarak tanımlanmaktadır.Bunlar katı-sıvı, sıvı-sıvı, sıvı-gaz ve katı-gaz olabilir.Adsorplayıcı adsorban olarak tanımlanan faz, adsorplanan adsorbat olarak adlandırılan faza verilen isimdir[22].

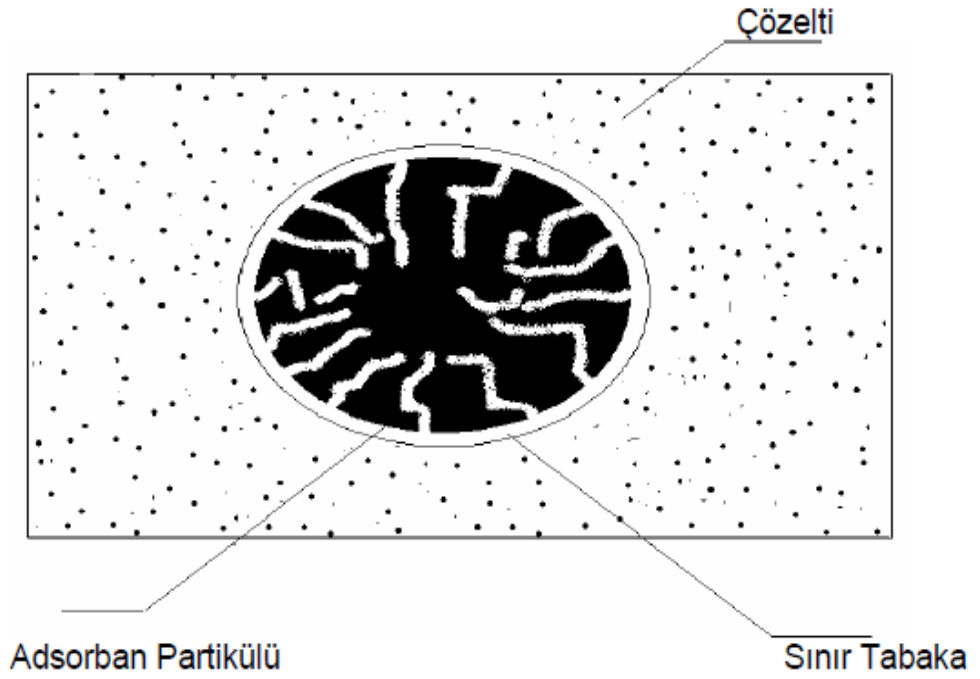
Katı yüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyon, sıvı ve gaz ortamlarındaki kirleticilerin giderilmesi bakımından yüksek çevresel öneme sahiptir.Yüksek oranlarda saflaştırma sağladığından arıtımın son basamağında çoğunluklaadsorpsiyon prosesi uygulanmaktadır.

2.1.2 Adsorpsiyonun Oluşum Mekanizması

Katı bir yüzeyde çözücüde çözünen maddenin veya gazın teması ile adsorpsiyon olayı gerçekleşmektedir. Bir molekül veya atom katı yüzeyinde dengelenmemiş kuvvetlerin etkisindedir. Atom veya molekülleri içe doğru çeken kuvvetler dışa doğru çeken kuvvetlerden daha büyük oldukları için daralma ve küçültme eğilimi molekülü aşağı çeken kuvvet yüzeyinde olmaktadır. Yüzeyde oluşan gelirim moleküllerin adsorpsiyonu ile küçültülecektir. Dolayısıyla sistemin yüzey enerjisi bu olayla kendiliğinden azalacaktır. Serbest enerjideki azalma adsorpsiyon olayının kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir[23].

2.1.3 Adsorpsiyonun Türleri

Adsorpsiyonda temel mekanizma, giderilecek adsorbatın katı yüzeyine duyduğu ilgiye dayanmaktadır. Adsorpsiyon verimi düşünüldüğünde, çözeltiden katı faza adsorpsiyon esnasında sıvı ve katı fazdaki maddelerin derişimleri arasındaki oran önem taşımaktadır. Şekil 2.1.'de bir adsorbanın çözelti içindeki durumu gösterilmektedir [24].



Şekil 2.1. Adsorbanın Çözelti İçindeki Durumu [24].

2.1.3.1 Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon genel olarak düşük sıcaklık aralıklarında gözlenen, fiziksel çekim kuvvetlerinin etkili olduğu kendiliğinden meydana gelen bir olaydır ve buna bağlı olarakda enerjisi düşük olan adsorpsiyon ile karakterize edilir. Yani sıcaklık

artarsa fiziksel adsorpsiyonda genellikle azalma gözlemlenir. Adsorplanan madde ile adsorplayıcı arasındaki bağı Van der Waals kuvvetleri sağlamaktadır.

2.1.3.2 Kimyasal Adsorpsiyon

Adsorplayan ile adsorplanan maddenin yüzeyi arasında kimyasal bağlanma olmaktadır. Adsorplayan ve adsorplanan maddeye göre kimyasal bağın uzunluğu değişebilmektedir. Kimyasal adsorpsiyon tersinmez ve tek tabakalıdır. Tablo 2.1.'de kimyasal ve fiziksel adsorpsiyon arasındaki farklar verilmiştir.

Tablo 2.1. Kimyasal ve Fiziksel Adsorpsiyon Farkları [23].

Parametre	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Adsorban	Katıların tamamı	Katıların bazıları
Adsorbat	Gazlar (Kritik Sıcak Altında)	Gazlar (Kimyasal Olarak Reaktif)
Sıcaklık	Düşük Sıcaklık	Yüksek Sıcaklık
Isı	Düşük	Yüksek
Aktivasyon Enerjisi	Düşük	Aktifleşmemiş : Düşük Aktifleşmiş: Yüksek
Yüzey Örtme	Çok Tabakalı	Tek Tabakalı
Tersinirlik	Tersinir (Yüksek Oranda)	Sıcaklıkla Tersinmez
Önem	Yüzey Alanı Tayini Gözenek Boyutu	Aktif Merkez Alan Tayini Yüzey Reaksiyon Kinetiklerinin Tanımlanması

2.1.3.3 İyonik Adsorpsiyon

İyonik adsorpsiyon, elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile açıklanmaktadır. Hem adsorbanın hem de adsorbatın zıt elektrik yüküne sahip olması yüzeylerin birbirini çekebilmesi açısından önem taşımaktadır[22,25].

2.1.4 Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Alt başlıklar halinde verilmiştir [26].

2.1.4.1 pH

Adsorpsiyonun büyüklüğünü ortamın pH'si etkileyebilir. Adsorpsiyon olayında çözeltinin pH değeri çok önemlidir; Hidronyum (H^+) ve Hidroksit (OH^-) iyonlarının kuvvetli adsorplanmalarından dolayı, çözeltinin pH'sındandığı iyonların adsorpsiyonu etkilenir. Adsorpsiyonu asidik ve bazik bileşiklerin iyonlaşma derecesinde etkili olur.

2.1.4.2 Sıcaklık

Genellikle adsorpsiyon işlemi ortama ısı aktaran (egzotermik) tepkimelerdir. Adsorpsiyon kapasitesi sıcaklığın azalmasıyla artar.

2.1.4.3 Adsorban Özellikleri

Adsorbanın yüzey alanı ve büyüklüğü önem taşımaktadır. Geniş bir yüzey alanına sahip olma adsorbanın istenen özellikleri arasında yer almaktadır.

2.1.4.4 Adsorbat ve Çözücü Özellikleri

Suda az çözünebilir (hidrofobik) yapılarından dolayı çok adsorplanır. Çözücü-çözünen bağı çözünürlük arttıkça kuvvetlenir, bundan dolayı adsorpsiyonun derecesi düşer. Suda çözünebilir (hidrofilik) yapıları nedeniyle inorganik bileşikler az adsorplanır, hidrofobik maddeler hidrofilik maddelere göre daha çok adsorplandığı için bu yüzden tercih olarak hidrofobik maddeler kullanılır.

2.2 Adsorpsiyonun Kullanıldığı Prosesler

Adsorpsiyon prosesi arıtımın en son basamağıdır.Çünkü yüksek oranda saflaştırma sağladığı için [22,25].Adsorpsiyonunkullanıldığı prosesler şunlardır,[23].

- Gazdan gazın ayrılması,
- Buharın gazdan ayrılması,
- Sıvının saydamlaştırılması ve renginin giderilmesi,
- Sularda sertliğin giderilmesi,
- Sıvılardan koloidal taneciklerin ve çözülmüş gazların ayrılması,

2.2.1 Adsorpsiyon İzotermi

Ortamın sıcaklığı ve adsorbatın derişimi adsorpsiyonda adsorplanan madde miktarını etkilemektedir. Genellikle derişimin fonksiyonu sabit sıcaklıkta adsorplanan madde miktarı olarak belirlenir. Birim adsorban kütlesinde çözünenin adsorplanan miktarının sabit sıcaklıkta ve denge durumunda çözültide adsorplanmadan kalan çözünen maddenin derişimine karşı grafiğe geçirilerek adsorpsiyon izotermi elde edilir [27]. Freundlich, Langmuir ve Dubinin-Radushkevich (D-R) Adsorpsiyon İzotermi en yaygın kullanılan modellerdir. Ayrıca BET (Brunauer, Emmett, Teller) her bir tabakaya Langmuir İzotermi'nin uygulanmış şekliyle birlikte çok tabakalı adsorpsiyonu açıklamaktadır [28].

2.2.1.1 Langmuir İzotermi

Tek tabaka adsorpsiyonun en basit modelidir. Bu izotermde,

- Bütün noktalar (katı yüzeyindeki) aynı adsorpsiyon aktivitesi göstermektedir.
- Birim yüzeyde adsorplanmış madde miktarı adsorpsiyon hızını etkilememektedir.
- Adsorpsiyon tek tabakalıdır.

Denklem 1.1-1.2 ve 1.3’de modelin matematiksel eşitliklerigösterilmiştir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \left(\frac{a_L}{K_L}\right)C_e \quad (1.1)$$

$$q_e = \frac{Q_{\max} a_L C_e}{1 + a_L C_e} \quad (1.2)$$

$$q_e = \frac{K_L C_e}{1 + a_L C_e} \quad (1.3)$$

Eşitliklerde;

q_e : Adsorbanın birim kütlesinde adsorplanan madde miktarı (mg/g adsorban),

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

a_L : Langmuir sabiti (L/mg),

K_L : Adsorbat’ ın adsorptivitesine bağlı olan sabit (L/g).

$Q_{\max}$: Maksimum adsorplama kapasitesi (mg/g).

C_e/q_e ‘nin, C_e ’ye karşı grafiğinden elde edilen doğrunun eğimi a_L/K_L değerini verirken kesim noktası da $1/K_L$ değerini verecektir. Özellikle adsorpsiyonun tek tabaka olarak meydana geldiği heterojen sistemlerde adsorpsiyonun elverişliliği için boyutsuz R_L (dağılma) sabitidenklem 1.4’ten hesaplanır.Elverişlilikdurumunun sağlandığını bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması ile belirlenir[29,30]. R_L değerleri için izoterm tipleriTablo 2. 2’de ifade edilmiştir:

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (1.4)$$

a_L : Langmuir sabiti (L/mg)

C_0 : Başlangıç çözünen derişimi (mg/l)

Tablo 2.2. R_L Değerleri İçin İzoterm Tipleri

R_L (Dağılma Sabiti)	İzoterm Tipi
$R_L > 1$	Uygun Olmayan
$R_L = 1$	Lineer
$0 < R_L < 1$	Uygun
$R_L = 0$	Tersinmez

2.2.1.2 Freundlich İzotermi

Heterojen yüzey enerjileri için özel bir durum ifade eden Freundlich denklem 1.5'te verilmiştir:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (1.5)$$

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/l)

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

K_F : Deneysel olarak hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi.

n : Adsorpsiyon yoğunluğu.

Bu eşitlikte K_F ve n sabitleri sıcaklığa, adsorban ve adsorbat maddeye bağlıdır. n 'nin değeri 1'den büyük olmalıdır. Bu durum ($n > 1$) adsorpsiyon işleminin elverişli olduğunu göstermektedir [24].

Denklem 1.5'te verilen eşitliğin her iki tarafının da logaritması alınarak doğrusal hale getirilmesiyle Denklem 1.6. elde edilmiştir.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (1.6)$$

$\log q_e$ 'nin $\log C_e$ 'ye karşı değişimi grafiğe geçirilirse K_F ve n sabitleri bulunur. Grafikten elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktası $\log K_F$ 'yi ve eğimi de $1/n$ 'i vermektedir [31].

Dubinin-Radushkevich (D-R) Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon enerjisi için D-R adsorpsiyon izotermi kullanılmaktadır. Enerjisi bu izotermilerin eğiminden bulunur. Hesaplanan değerler, adsorpsiyon mekanizması hakkında bilgi sunmaktadır. Dubinin-Radushkevich, adsorpsiyon potansiyeli A ile uyumlu olan ampirik bir eşitlik geliştirmiştir.

$$A = RT \ln \left(\frac{C_0}{C} \right) = -\Delta G \quad (1.7)$$

R: Gaz Sabiti

T: Mutlak sıcaklık $\frac{C_0}{C}$: Bağlı konsantrasyon

ΔG : Gibbs serbest enerjisi

Dubinin- Radushkevich (D-R) eşitliği şu şekildedir;

$$X = X_m e^{-\left(\frac{A}{\beta E}\right)^2} \quad (1.8)$$

X_m : 1 gram adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı (mol/g)

E: Adsorpsiyon enerjisi (kJ/mol)

β : Çözeltiye ait afinite katsayısı

Yukarıdaki eşitliğin doğrusal şekli;

$$\ln X = \ln X_m - \left(\frac{RT}{\beta E}\right)^2 \left(\frac{\ln^2 C_0}{C_d}\right) \quad (1.9)$$

olur. $\ln X$ ile $\ln^2 \frac{C_0}{C}$ arasında grafik çizildiğinde, belli konsantrasyon aralığında doğru elde edilebilir.

$$\ln X = \ln X_m - \left(\frac{1}{\beta E}\right)^2 \left(\frac{R^2 T^2 \ln^2 C_0}{C_d}\right) \quad (1.10)$$

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_d}\right) \quad (1.11)$$

$$K = X_m e^{-K\varepsilon^2} \quad (1.12)$$

Eşitliğin doğrusal şekli aşağıda verilmiştir;

$$(1.13)$$

$$\ln X = \ln X_m - K \varepsilon^2$$

olur. $\ln X$ ile ε^2 arasında grafik çizildiğinde elde edilen doğruların eğiminden ve kayma noktasından, X_m (adsorban kapasitesi) ve K (adsorpsiyon enerjisi sabiti) elde edilir [32,33,34].

2.2.2 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon hızına etki eden basamakların anlaşılması için adsorpsiyon kinetiğinin araştırılması gerekmektedir. Kinetiğin anlaşılması alıkonma süresinin (etkin adsorbat-adsorban temas süresi) anlaşılmasında önem taşımaktadır [35]. Adsorban tarafından adsorbatın adsorplanması işlemi 4 şekilde tanımlanır[36,37,38].

1. Sıvı ya da gaz halinde bulunan adsorbat, adsorbanı kapsayan bir filmtabakası sınırına doğru difüze olur. Bu basamak çoğunlukla ihmal edilir. Çünkü, adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik (karıştırma) vardır.
2. Adsorbat film tabakasına geldiği zaman burada bulunan durgun bölümden geçerek adsorban gözeneklerine doğru hareket eder (*sınır tabakası difüzyonu*).
3. Adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek ilerler (*parçacık içi difüzyon*).
4. Sonundaki letici adsorbanın gözenek yüzeyine tutunur (sorpsiyon).

Eğer adsorban hareketsiz bir fazda bulunuyorsa, adsorpsiyon hızını belirleyen basamak en yavaş olan birinci basamak olabilmektedir. Adsorpsiyon hızı akışkanın hareket ettirilmesiyle artacaktır. İlk basamakda iyi bir karıştırma olduğu düşünülerek, son basamakta da ölçülemeyecek kadar hızlı olduğundan ve adsorpsiyon hızına aksi bir etki yapmayacakları için hızı belirleyen 2. ve 3. basamaklardır denilebilir[30,37,39]. Adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında sınır tabakası difüzyonunun etkisinin olup olmadığını anlamak için (Denklemler 1.14) $-\log C_t/C_0$

değerinin zamana karşı grafiği çıkartılır. Çizilen eğrinin doğrusallığı ne kadar 1'e yakınsa sınır tabakası difüzyonunun etkisinin o kadar önemli olduğu söylenebilir. Adsorpsiyon işlemine parçacık içi difüzyonunun etkisinin bulunması için ise qt değerinin zamanın kareköküne (Denklem 1.15) karşı grafiği çıkartılarak anlaşılır. Eğim hız sabitini verir [40].

$$-kt = 2.303 \log \frac{C_t}{C_0} \quad (1.14)$$

C_t : Her bir temas zamanında çözeltide kalan adsorbat derişimi (mg/l).

C_0 : Başlangıçtaki adsorbat derişimi (mg/l)

k : Sınır tabakası difüzyonu sabiti (zaman-1)

$$k_p = \frac{q_t}{t^{0.5}} \quad (1.15)$$

q_t : t zamanında birim adsorban üzerine adsorplanan adsorbat miktarı (mg/g)

t : zaman (dakika)

k_p : Parçacık içi difüzyon hız sabiti (mg/g dakika^{0.5})

Adsorpsiyon hızını belirlemek için kullanılan eşitlikler şunlardır [30,38,39,41,42,43,44,45].

Birinci derece Lagergren eşitliği:

$$\log \frac{(q_e - q_t)}{q_e} = - \frac{k_{1,ad} t}{2.303} \quad (1.16)$$

Yalancı ikinci dereceden reaksiyon hız eşitliği:

$$\frac{t}{q_t} = \left[\frac{1}{k_{2,ad} q_{eq}^2} \right] + \frac{1}{q_{eq}} t \quad (1.17)$$

İkinci dereceden hız eşitliği:

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + kt \quad (1.18)$$

$k_{1,ad}$: Lagergren adsorpsiyon hız sabiti (dakika⁻¹)

$k_{2,ad}$: Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dakika)

k : İkinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dakika)

q_e : Denge meydana geldiği zaman adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)

q_{eq} : Hesaplanan, adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)

q_t : Herhangi bir zamandaki adsorbe edilmiş olan madde miktarı (mg/g)

$\log(q_e - q_t)$, t/q_t ve $1/(q_e - q_t)$ değerlerinin t değerine karşı ayrı ayrı grafiğekonulmalarıyla $k_{1,ad}$, $k_{2,ad}$ ve k değerleri hesaplanır.

Deneylerden elde edilen veriler, grafikler yardımıyla değerlendirilerek

adsorpsiyona en uygun izoterm ve adsorpsiyon hızının derecesi bulunur.

2.2.3 Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyonun kendiliğinden olabilme için Denklem1.19'da ΔH ve ΔG değerlerinin negatif (egzotermik) olması gerekir[46,47,48].

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (1.19)$$

ΔG^0 : Serbest enerji değişimi, Gibbs serbest enerjisi (kJ/mol)

ΔH^0 : Entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔS^0 : Entropi değişimi (kJ/mol K)

T: Mutlak sıcaklık (Kelvin)

Gibbs serbest enerjisinin bulunmak için belirli bir sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminin öncelikle denge sabiti olan K_c Denklem 1.20 yardımı ile hesaplanmaktadır[47,48,49].

$$K_c = \frac{C_a}{C_e} \quad (1.20)$$

K_c : Denge sabiti

C_a : Adsorban tarafından tutulan madde konsantrasyonu(mg/l)

C_e : Çözeltide kalan madde konsantrasyonu (mg/l)

Denklem 1.20 yardımı ile bulunan K_c 'nin C_e 'ye karşı grafiğe geçirilerek hesaplanan K_c^0 Denklem 1.21'deyereine konularak adsorpsiyonun Gibbs serbest enerjisi bulunur[47,48,49].

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c^0 \quad (1.21)$$

$$\ln K_c^0 = \frac{\Delta S^0 - \Delta H^0}{R} \times \frac{1}{T} \quad (1.22)$$

R: Gaz sabiti (8,314 J/mol K)

Denklem 1.22 kullanılarak, $\ln K_c^0$ değerinin $1/T$ değerine karşı grafiğe geçirilmesiyle oluşan doğrunun eğimi ve kesim noktası ile ΔH^0 ve ΔS^0 hesaplanmaktadır [47,48,49].

ΔH^0 'ın pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik, ΔG^0 'nin negatif değerleri adsorpsiyonun spontane olduğunu gösterir. ΔS^0 'nin pozitif değerleri katı-çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışıyla sonuçlanmaktadır.

2.3 Vermikompost

Vermikompost solucan gübresidir. Solucanların atık sebze ve meyvelerin veya hayvan atıklarının solucanlara besin olarak verilmesi ve solucanın belirli gün ve süre içerisinde bu besinleri sindirip dışkı olarak elde edilmesiyle oluşan organik gübredir. Solucanların yaşam alanları toprak altıdır. Solucanların yapısı gereği toprak altında oluşan patojenlere karşı oldukça etkili bağışıklık sistemleri vardır. Bu yüzden patojenlere karşı bağışıklık sistemi güçlü olan solucan gübresinde topraktaki patojenlere karşı dirençlidir. Solucanların yapısında bulunan patojenlere karşı etkin bir bağışıklık sisteminin en temel nedeni solucan üzerindeki ve sindirim sistemindeki sömürsüzdür. Ve bu sıvı solucanın ürettiği gübreye etki eder. Bu sebepten solucan gübresini topraktaki mikroplara karşı daha dayanıklıdır. Solucanların sindirim sistemlerinde bitkiye fayda sağlayacak birçok mikroorganizmalar, enzimler, doğal büyüme hormonları ve bitki besin elementleri vardır. Bu tür yararlı mikroorganizmalar, enzimler ve sömürsüzlü sayesinde solucan gübresini toprakta pH ve su tutma kapasitesini dengeler. Bitkide biyolojik ve fiziksel yapıların iyileşmesini sağlar [50]. Şekil 2.2, Şekil 2.3, Şekil 2.4 'te vermicompost solucan gübresini görsel olarak anlatmaktadır.



Şekil 2.2. Vermikompost Tesisinin Görüntüsü



Şekil 2.3. Solucanların Gübre Üretimi



Şekil 2.4. Solucanların Üretmiş Olduğu Gübre

Eisenia andrei, *Eisenia fetida*, *Lumbricus rubellus*, *Dendrobaena veneta*, *Perionyx excavatus* ve *Eudrilus eugeniae* vermikompostun oluşumunda görev alan solucan türleridir[51].

2.3.1 Vermikompostun Oluşumunda Kullanılan Organik Atıklar

Gerek evsel gerekse endüstriyel atıkların çoğalıyor olması sürdürülebilir bir yöntem olarak 1970'lerde vermikompost üretimi için solucanlara atıklar ve artıklar verilmiştir. Vermikompost elde etmek için birçok organik çöp kullanılmıştır bunlardan bazıları şunlardır. Mantar endüstrisi kâğıt endüstrisi gibi çeşitli işletmelerin atıkları, cafe, restoran ve süpermarketlerdeki atıklar, evsel meyve sebze atıkları yumurta kabukları, inek, keçi, koyun, at, tavşan ve tavuk, ördek, kaz gibi büyükbaşların ve küçükbaşların yetiştiriciliğinde meydana gelen hayvansal atıklar, tarımsal atıklar [51].

2.3.2 Vermikompostun Kullanım Alanları

Tarımda bitki yetiştirmede kullanılır. Toprağın yapısını güçlendirir. Bitkiye dayanıklılık sağlar vb. etkileri vardır. Bu Yüksek lisans tez çalışmasında vermikompostu tarımın dışında atık suların arıtma işleminde vermikompostla boyar madde gideriminde kullanılmıştır.

2.4 Boyar Maddeler

400nm 700 nm arasında görünür ışığı absorbe etme yeteneğine sahip maddeler boyar maddeler olarak adlandırılmaktadır. Bu bileşikler çeşitli sınıflara ayrılmaktadır. Renklendiriciler, inorganik ve organik olmak üzere iki büyük gruba ayrılırlar.

Renklendiriciler, boyalar ya da pigmentlerdir. Pigmentler su ortamında çözünmezler. Saç, tekstil materyalleri, deri ve tırnak gibi çeşitli maddelerin boyanmasında su ortamında tümüyle çözünebilir boyalar kullanılmaktadır [52].

Boyalar genellikle iki tane bileşenden oluşan küçük yapıli moleküllerdir. Boyaya rengini veren grup kromofor grubu, boyanın kumaşta sabit kalmasını ise fonksiyonel gruplar sağlamaktadır[53].

Normalde birçok hidrokarbon renksizdir. Fakat kromoforlar bağlanırsa renkli bir görüntü ortaya çıkmaktadır. Kromojenler, kromofor grup bağlanmış hidrokarbonlardır. Kimyasal yapılarına göre kromoforlar yedi farklı gruba ayrılmaktadır[52].

Tablo 2.3. Kimyasal Yapılarına Göre Kromojen Gruplar [52].

Kimyasal Yapı Grupları	İçerdikleri Bağlar
Nitroso Grubu	-NO (veya =N-OH)
Nitro Grubu	-NO ₂
Azo Grubu	-N=N-
Etilen Grubu	=C=C=
Karboksil Grubu	=C=O
Karbon-Azot Grubu	=C=NH ve -CH=N-
Kükürt Grubu	=C=S ve ≡C-S-S-

“Oksokrom” denilen ikinci seri grup moleküllerinin bileşiğe bağlanması ile kromojenlerin tam olarak boyar madde özelliğini kazanmasını sağlar. Bu ikinci seri grup molekülü olan oksokrom kromojene bağlanarak renk şiddetini ve renk derecesini arttırmaktadır. Aşağıda boyama özelliklerine göre boyar madde sınıfları verilmiştir [54,55].

- Suda Çözünen Küp (İndigosoller)
- Bazik
- Asit

- İnkışaf (Naftol)
- K p
- Mordan
- Dispersiyon
- Pigment
- Reaktif
- Substantif (Direkt)
- Diazolama
- Kükürt
- Ftalojen
- Oksidasyon

3 ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Adsorpsiyon işleminde çok sayıda doğal ve çeşitli ön işlemlerden geçen adsorbanlar kullanılmaktadır. Literatür araştırmaları incelendiğinde adsorpsiyon işlemlerinde kullanılan adsorbanların maliyetinin düşük ve kolay elde edilebilir olduğu görülmektedir. Bu tür adsorbanlar gerek boyar maddelerin gerekse de ağır metallerin gideriminde başarılı bir şekilde kullanılmıştır.

Sığır gübresinden elde edilen vermikompost ile hem endüstriyel atıksulardan hem de sentetik atık sulardan Zn (II)'nin adsorpsiyonla giderimini çalışmışlardır. Adsorpsiyon prosesi, çözelti pH'sı, alıkonma zamanı, partikül boyu, sıcaklık gibi çeşitli işletim parametrelerine bağlıdır. pH 2'de q_{max} 2,49 mg/g olarak tespit edilmiştir [56].

Portakal kabuğundan elde ettikleri ettikleri karbon ile sulu çözeltilerden Direct Yellow 12'nin giderimi üzerine bir çalışma yapmışlardır. Maksimum giderim 5 g/L karbon kullanılarak 125 mg/L boyar madde konsantrasyonunda % 96 olarak tespit etmişlerdir. $27 \pm 2^\circ\text{C}$ sıcaklıkta çalışmalar ve deney sonuçlarından elde ettikleri verileri Langmuir, Koble-Corrigan, Freundlich, Redlich-Peterson, Tempkin, Dubinin-Radushkevich izoterm modellerine uygulamışlardır. Çalışma sonucunda portakal kabuğundan elde edilen karbonun boya gideriminde etkili olduğu bulunmuştur [63].

Metilen blue'nun gideriminde antep fıstığı kabuklarını farklı deneysel şartlar altında kullanmışlardır. Deneysel parametreler pH (2-10), antep fıstığı miktarı (0.5-3 g/L) Metilen blue konsantrasyonu (100-400 mg/L) alıkonma süresi (1-70) ve çözelti sıcaklığı (20-50 °C) olarak belirlenmiştir. Deneysel sonuçlar göz önüne alındığında, maksimum metilen blue gideriminin pH 8'de meydana geldiğini göstermiştir [64].

Pomza taşı kullanarak Reaktif mavi 221'in adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Deneylerden elde edilen verilerin Langmuir izotermine uyduğu görülmüştür.

Adsorpsiyona sıcaklığın etkisi de araştırılmış ve adsorpsiyonun kendiliğinden olduğu bulunmuştur[65].

Limondan elde edilen bir malzemeye Bazik Mavi-3'ün giderimini incelemişlerdir. Çalışmada pH, sıcaklık, sorbent dozu ve sürenin etkisi araştırılmıştır. Sıcaklığın artışı ile adsorpsiyon kapasitesinin arttığını ileri sürmüşlerdir [66].

Methylene blue'nun diseriminde şarap fabrikasından çıkan üzüm atıkları kullanılmıştır. Adsorpsiyonda pH, başlangıç boya konsantrasyonu, sıcaklık ve adsorban dozunun etkisi araştırılmıştır. Üzüm atıklarının boya gideriminde etkili ve alternatif bir adsorban olduğunu belirtmişlerdir [67].

Yaptığı çalışmada, Metilen Blue boyar maddesinin gideriminde portakal kabuklarını kullanmıştır. Boya konsantrasyonu arttıkça, adsorpsiyonun azaldığını görmüşlerdir. $2.5 \cdot 10^{-5}$ mg/L başlangıç boya konsantrasyonuna sahip çözeltide 18 dakikada dengeye ulaşıldığı görülmüştür [68].

Basic Blue 3 boyar maddesinin gideriminde polimerik sorbentler kullanmıştır. 100, 500 ve 1000 mg/L konsantrasyonlarda ve 20-50 °C sıcaklıklarda çalışmıştır. Elde ettiği verileri Langmuir izoterm modeline uygulamıştır. Adsorpsiyon kapasitesini 560,7 mg/g olarak hesaplamıştır. Endüstriyel atık sulardan ve sulu çözeltilerden Lewatit MonoPlus SP 112 sorbentinin Basic Blue 3 boyar maddesinin gideriminde etkili olduğu sonucuna varmıştır [69].

Grayfurt kabuğu kullanarak sulu çözeltilerden Reactive Blue 114'ün giderimini çalışmışlardır. Sonuçlar Freundlich, Langmuir ve Temkin izoterm modellerine uygulanmıştır. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi pH 2'de ve 303 K sıcaklıkta 16 mg/g olarak bulunmuştur [70].

Portakal kabuğundan elde edilen aktif karbonu bazik boyaların gideriminde kullanmışlardır. Çalışmada methylene blue and rhodamine B boyar maddeleri kullanılmıştır. Langmuir ve Freundlich İzoterm modelleri denenmiştir. Rhodamine

B. İçin elde edilen adsorpsiyon kapasitesi methylene blue'dan % 11 daha yüksek olduğu tespit edilmiştir [71].

Bazık Mavi-16 boyar maddesinin kil üzerine adsorpsiyonunu çalışmıştır. Farklı başlangıç boya konsantrasyonları ve farklı pH'larda adsorpsiyon testleri uygulamış ve adsorpsiyonun elektrostatik etkileşimle olduğunu tespit etmişlerdir [72].

Kimyasal olarak HCHO (PP) ve H₂SO₄ (APP) ile aktive edilmiş patates kabuklarını Metilen green boyasının sulu çözeltilerden gideriminde kullanmışlardır. PP ve APP 2,5 g/L biosorbent miktarı ve pH 12.0 'da optimum adsorpsiyon şartları göstermiştir [73].

Tablo 3.1. Boyar Maddelerin ve Ağır Metallerin Gideriminde Kullanılan eşitli Adsorbanlar

Adsorban	Adsorbat	Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)	Referans
Vermikompost	Kristal viyolet Metilen blue	0,78 5,47	[74]
Vermikompost	Zn ⁺²	20,48	[56]
Vermikompost	Kongo red Metilen blue	11,63 174,22	[57]
Mikroorganizmalardan üretilen kompost	Malachite green	150,8	[58]
Vermikompost (kolon)	Kristal viyolet	0,78	[59]
Modifiye edilmiş buğday samanı	Metilen blue	205,4	[60]
Limon kabuğu	Metilen blue	227,3	[61]
Salatalık kabuğu	Metilen blue	111,1	[62]

4 MATERYAL VE METOD

4.1 Deneyde Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Kullanım Amaçları

Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasallar, analitik saflıkta olup, Merck Firması tarafından sağlanmıştır. Çalışmada adsorban olarak vermikompost kullanılmıştır. Methylene blue boyar maddesi ise Carlo Erba Reagent Firması'ndan satın alınmıştır. Adsorpsiyon çalışmalarında ortam pH'sını ayarlamak için tampon çözeltiler kullanılmıştır. Ayrıca deneysel çalışmalarda ultra saf su kullanılmıştır.

Adsorpsiyon deneylerinde tekstil endüstrisinde en fazla kullanılan boyar maddelerden Methylene blue seçilmiştir. Öncelikle stok çözeltiler hazırlanmıştır. Stok çözeltilerin seyreltilmesiyle de boyar madde çözeltileri hazırlanmıştır. Çeşitli konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltilerden yararlanılarak konsantrasyona karşı absorbans grafiği çizilmiştir. Adsorpsiyondan sonraki konsantrasyonlar çizilen grafikten elde edilmiştir.

4.2 Deneyde Kullanılan Cihazlar

Tablo 4.1. Deneyde Kullanılan Cihazlar

ADI	MARKASI	BULUNDUĞU YER
Terazi	Precisa XB 220 A 0,0001 g duyarlılıkta	Bozok Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Laboratuvarı
Etüv	Elektro.Mag. M 6040 P	Bozok Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Laboratuvarı

Buzdolabı	Altus	Bozok Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Laboratuvarı
SEM	FEI Quanta 450 FEG	Bozok Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Laboratuvarı
ATR-FTIR	Perkin Elmer Spektrum Two	Bozok Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Laboratuvarı
UV-Vis Spektrofotometre	Shimadzu 1208	Bozok Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Laboratuvarı
Çalkalayıcı	VWR	Bozok Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Laboratuvarı
pH Metre	WTW 82362 Weilheim	Bozok Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Laboratuvarı
Santrifüj	Elektro.Mag. M 815 M	Bozok Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Laboratuvarı

4.3 Adsorpsiyon Çalışmaları

100, 200, 300, 400, 500 mg/L konsantrasyonlarda hazırlanan boyar madde çözeltilerinden 30 mL alınarak 250 mL 'lik erlenlere konulmuştur. Erlenlere 0,1 g vermikompost eklenmiştir. Adsorpsiyon işlemleri madde miktarı aynı olacak şekilde ayarlanarak çalkalayıcı yardımıyla (150 rpm) ile sürekli karışımla 20 °C sabit sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir.

Çeşitli başlangıç boyar madde konsantrasyonları (50, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 ve 1000 mg/L)Langmuir ve Freundlich izoterm sabitlerinin elde edilmesi amacıyla uygulanmıştır. Karışımın santrifüjlenerek (6000 rpm, 10 dakika) duru fazın spektrofotometrede ölçülmesiyle işlem sonrası kalan boyar madde miktarı bulunmuştur.

4.4 Adsorpsiyona pH Etkisi

Adsorban olarak kullanılan vermikompost methylene blue adsorpsiyonu için en uygun pH değerini bulmak için, farklı pH değerlerinde adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. 100 mL'lik erlenlere toplam 30 mL olacak şekilde 100 ppm'lik methylene blue konsantrasyonu ve çözeltilerin pH'ları 2.6, 3, 4, 5, 8 ve 10 olacak şekilde ayarlanmıştır. pH'ları ayarlamak için tampon çözeltiler kullanılmıştır. Her bir erlene 0,1 g vermikompost ilave edilmiştir. Daha sonra erlenlerin ağızları kapatılarak çalkalayıcıda 24 h çalkalanmıştır. Bütün deneysel çalışmalar oda sıcaklığında yapılmıştır. Adsorpsiyon sonunda çözeltiler santrifüjlenerek, duru fazın spektrofotometrede absorbansları okunarak, konsantrasyonları hesaplanmıştır.

4.5 Adsorpsiyona Başlangıç İyon Derişiminin Etkisi

Başlangıç iyon derişimini hesaplayabilmek için önceden hazırlanan 1000 ppm’lik stok çözeltiden farklı konsantrasyonlarda 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000 ppm’lik methylene blue çözeltileri toplam 30 mL’lik olacak şekilde hazırlanmıştır. Çözeltilerin pH’sı 10’a ayarlandıktan sonra toplam hacim 30 mL’ye tamamlanacak şekilde hazırlanmıştır. Her bir erlene 0,1 g vermikompost ilave edilmiştir. Daha sonra erlenlerin ağızları kapatılarak çalkalayıcıda 24 h çalkalanmıştır. Bütün deney çalışmaları oda sıcaklığında yapılmıştır. Adsorpsiyon sonunda çözeltiler santrifüjlenerek, duru fazın spektrofotometrede absorbansları okunarak, konsantrasyonları hesaplanmıştır.

4.6 Uygunluk Analizleri

Adsorpsiyon çalışmalarında uygunluk analizleri, izoterm, kinetik ve diğer matematiksel modeller için en düşük kareler regresyonu metodu (R^2) (lineer) uygulanmıştır.

5 ARAŞTIRMA BULGULARI

5.1 Adsorbanın Hazırlanması

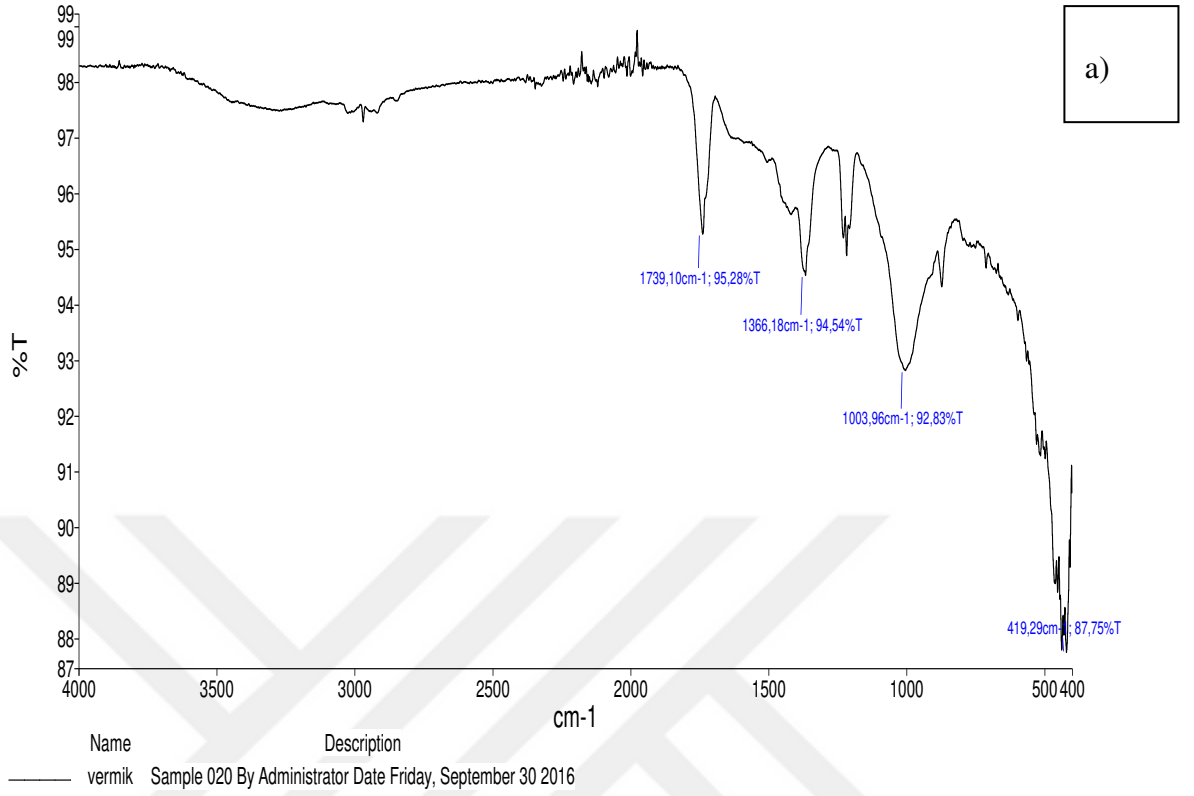
Çalışmada muz kabuklarını tüketen *Eisenia foetida* (Red of California) solucanı kullanılarak üretilen vermikompost kullanılmıştır. Vermikompost saf su ile yıkanmış, 50 °C’de etüvde kurutulmuş ve 60 meshlektengeçirilerek homojen hale getirildikten sonra kullanılmıştır.

5.2 Karakterizasyon

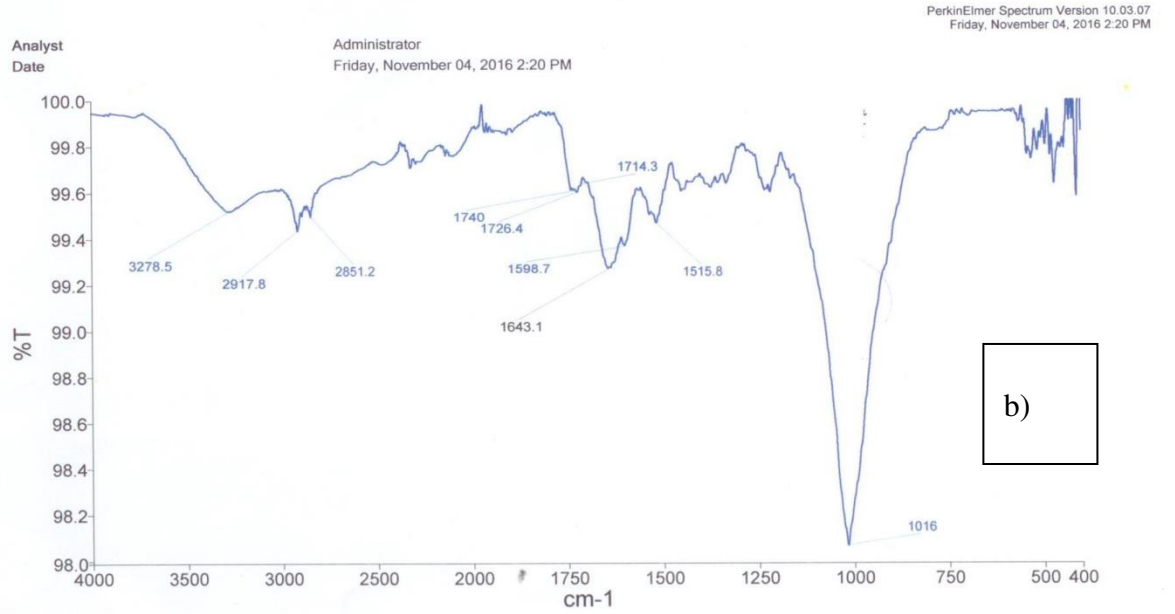
Hazırlanan adsorbanın fonksiyonel grupları FTIR, yüzey morfolojisi SEM (taramalı elektron mikroskopu) analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Her iki spectrum karşılaştırıldığında Methylene blue’nun adsorpsiyonundan sonra vermikompostun orjinal spekturumunda gözlenmeyen yeni piklerin olduğu görülmektedir. Bu durum Methyene blue’nun vermikompost tarafından adsorplandığını göstermektedir.

5.2.1 Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR)

Methylene blue yüklü ve methylene blue yüksüz vermikompostun spektrumları Şekil 5.1,5.2’de verilmiştir. Methylene blue yüklü vermikompostun spektrumu incelendiğinde farklı pikler görülmektedir. Farklı pikler, vermikompost tarafından methylene blue’nun adsorplandığını göstermektedir [75].Hindistan cevizi atıklarıyla methylene blue’nun adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Asorpsiyondan önce ve sonra elde edilen FTIR spektrumunlarını incelemişler ve adsorpsiyondan sonra spektrumda gözlenen değişiklikleri, adsorpsiyon işleminde adsorphanın yüzeyi üzerinde fonksiyonel grupların yer alması şeklinde açıklamışlardır.



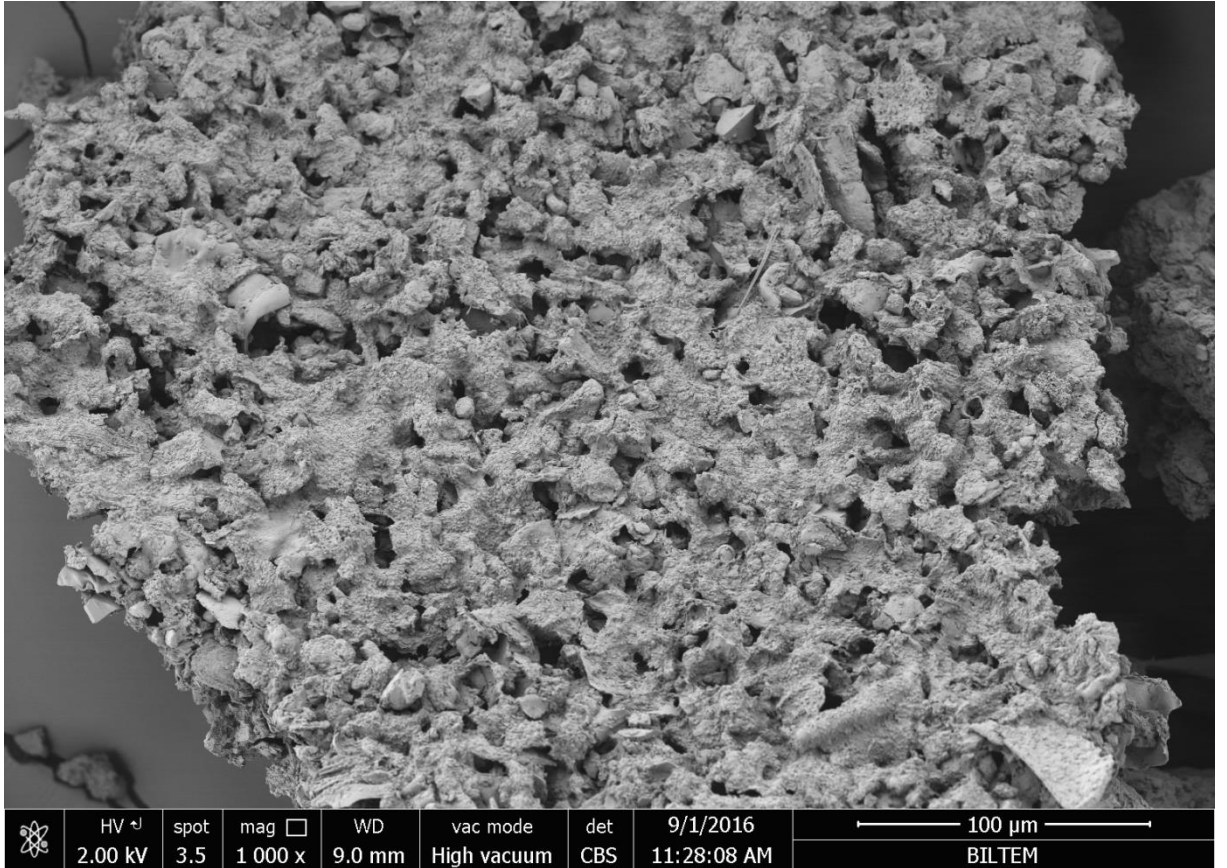
Şekil 5.1. FTIR Spektrumları a) Boyasız Vermikompost



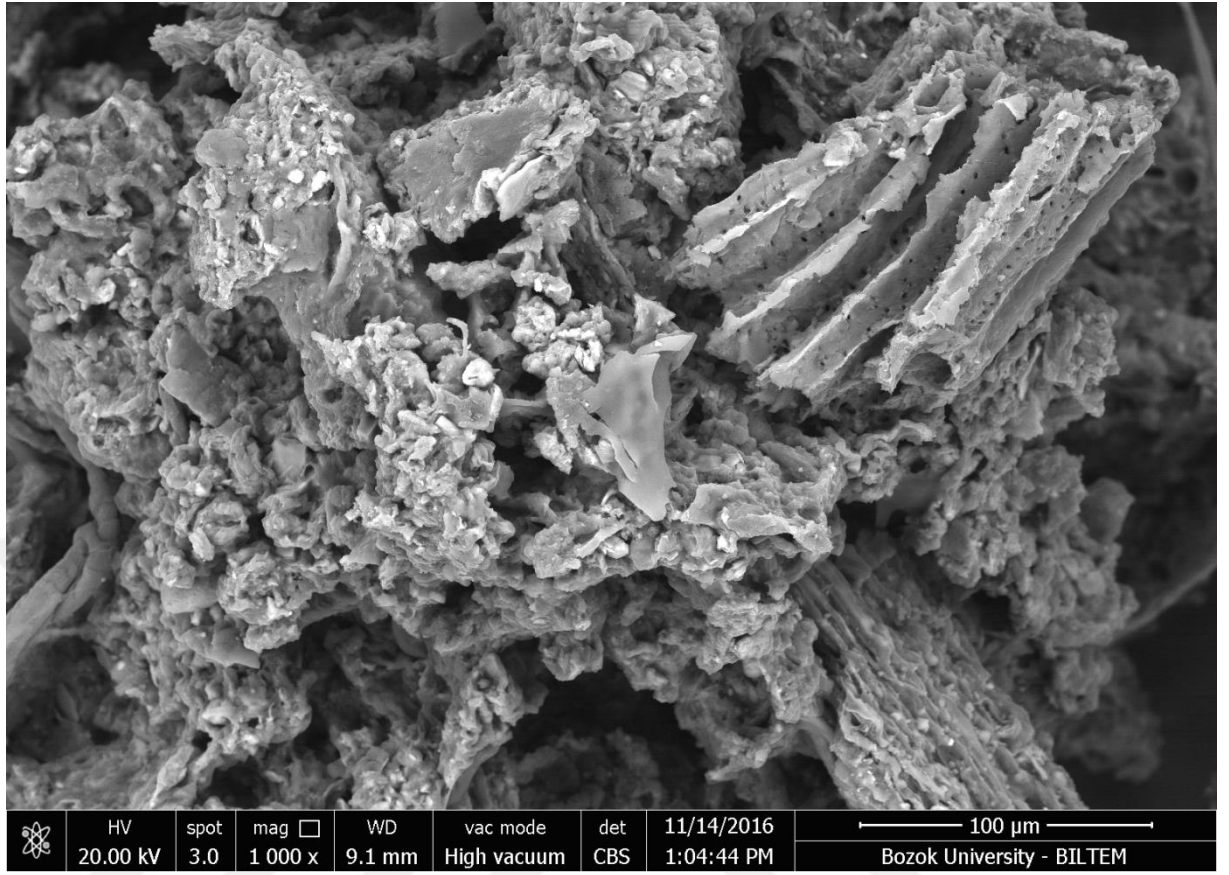
Şekil 5.2. FTIR Spektrumları b) Boya Yüklü Vermikompost

5.2.2 Taramalı elektron Mikroskop Fotoğrafları (SEM)

Adsorbanın yüzey morfolojisindeki değişimleri araştırmak için adsorbanın farklı büyütmelerdeki yüzey görüntüleri taramalı elektron mikroskopu ile incelenmiş ve görüntüleri Şekil 5.3’de verilmiştir. Vermikompostun yüzey yapısının gözenekli ve pürüzlü olduğu görülmektedir. Methylene blue adsorpsiyonundan sonra SEM görüntüleri incelendiğinde (Şekil 5.3,5.4).Önemli değişimler gözlemlendiği tespit edilmiştir. Çünkü gözenekli yapı kısmen boya molekülleri ile kaplanmıştır. Benzer sonuçlar. Muz ve portakal kabuklarını adsorban olarak kullanarak, methylene blue, methyl orange, Rhodamine B., Congo red (CR), methyl violet ve amido black gideriminde yaptıkları çalışmada da görülmüştür [76].



Şekil 5.3. Vermikompostun 1.000 Büyütmedeki SEM Görüntüsü



Şekil 5.4. Vermikompost Boya Yüklü SEM Görüntüsü

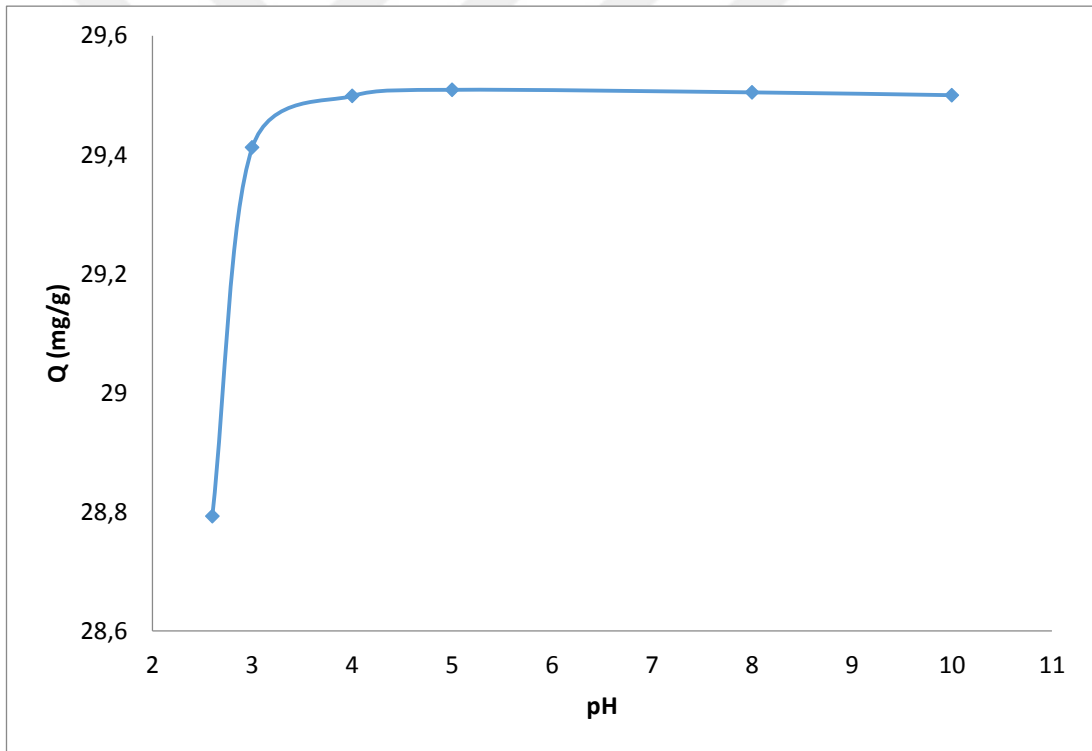
5.3 Adsorpsiyon Çalışmaları

Adsorpsiyona etki eden faktörlerin optimizasyonu için yapılan çalışmalar aşağıdaki alt başlıklarda verilmiştir.

5.3.1 Adsorpsiyona pH'ın Etkisi

Ortam pH'sı hem adsorban yüzeyini hem de adsorban türünü etkileyen en önemli parametrelerden birisidir. Adsorpsiyona pH'ın etkisini araştırmak için diğer değişkenler sabit tutularak 2.6, 3, 4, 5, 8, 10 aralığında değişik pH değerlerinde vermikompost kullanılarak adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. 100 ppm boya konsantrasyonunda, 25 °C sıcaklıkta, 0,1 g adsorban ilave edilerek, 5 saat süren adsorpsiyon çalışmaları sonunda elde edilen değerler Şekil 5.5'te verilmiştir. Vermikompostun adsorpsiyon kapasitesi pH 10'da en yüksek iken, pH 4'ün

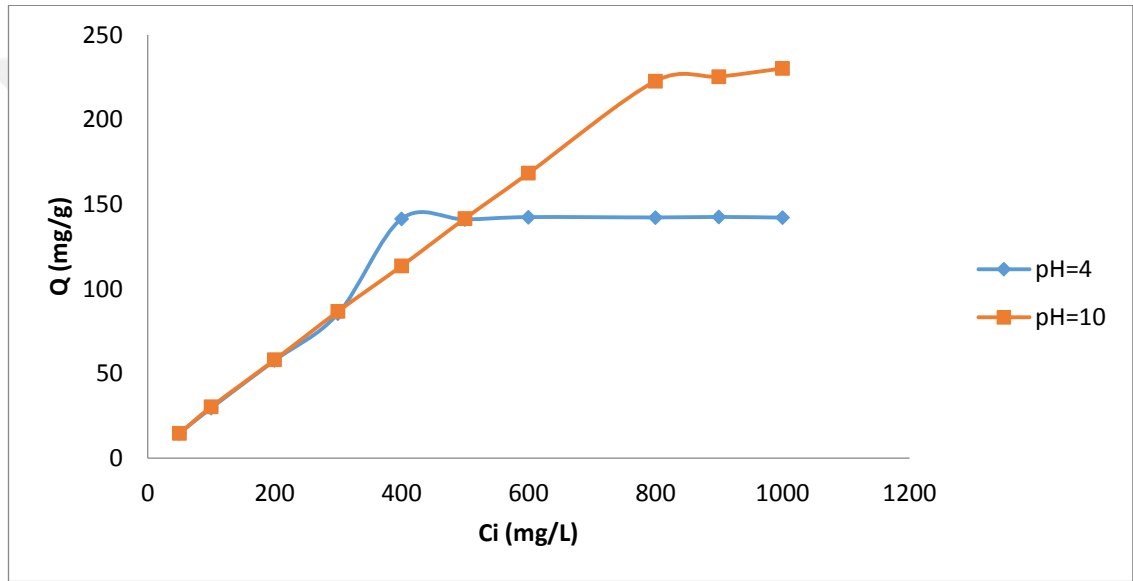
üstündeki pH artışlarında ise sabit kaldığı gözlenmiştir. Katyonik boyar madde olan metilen blue'nun elektrostatik etkileşim yoluyla yüzeyi negatif yüklü olan vermikompostu çektiği düşünülebilir [77]. Benzer sonuçlar [78]. Metilen blue'nun poly(4-VPy/CrA)-Noxide üzerine adsorpsiyon çalışmalarında da rastlanmıştır [78]. Methylene blue'nun maximum gideriminin pH 9'da olduğunu tespit etmiştir. Bu durumu ise boyar maddenin çözeltide pozitif yüklere sahip olduğu ve adsorbanın ise negatif yüklü olduğu şeklinde açıklanmıştır [75]. Metilen blue adsorpsiyonunda hindistan cevizi atığı kullanarak, en düşük adsorpsiyon kapasitesine pH 2'de ulaşmışlardır (13 mg/g). Metilen blue'nun asidik pH'da adsorpsiyon kapasitesinin düşük olmasını adsorpsiyon bölgelerinde boya üzerinde katyonik gruplarla rekabet eden aşırı H^+ iyonlarının varlığına bağlamışlardır.



Şekil 5.5. Adsorpsiyona pH'ın Etkisi (T=25 °C, Adsorban miktarı: 0,1 g, t=5 saat, C_i =100 ppm)

5.3.2 Adsorpsiyona Başlangıç İyon Derişiminin Etkisi

Vermikompost üzerine metilen blue adsorpsiyonuna başlangıç iyon derişimi etkisini incelemek için farklı derişimlerde bir önceki basamakta optimize edilen ortam pH'sına göre bir asit bir de baz ortam olmak üzere pH 4'de ve pH 10'da çalışmalar yapılmıştır. Elde edilen deneysel veriler birim adsorban başına adsorplanan madde miktarına karşı başlangıç iyon derişimi olarak Şekil5.6'da gösterilmiştir.

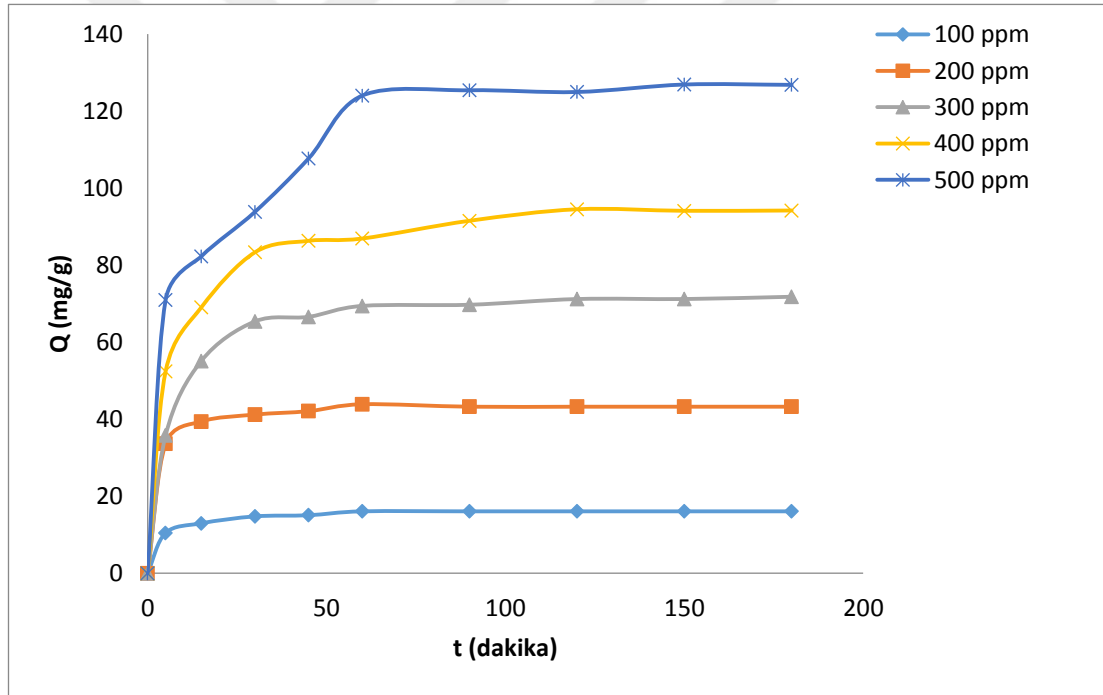


Şekil 5.6. Metilen Blue Adsorpsiyonuna Başlangıç İyon Derişimi Etkisi (Adsorban miktarı: 0,1 g, t=5 saat)

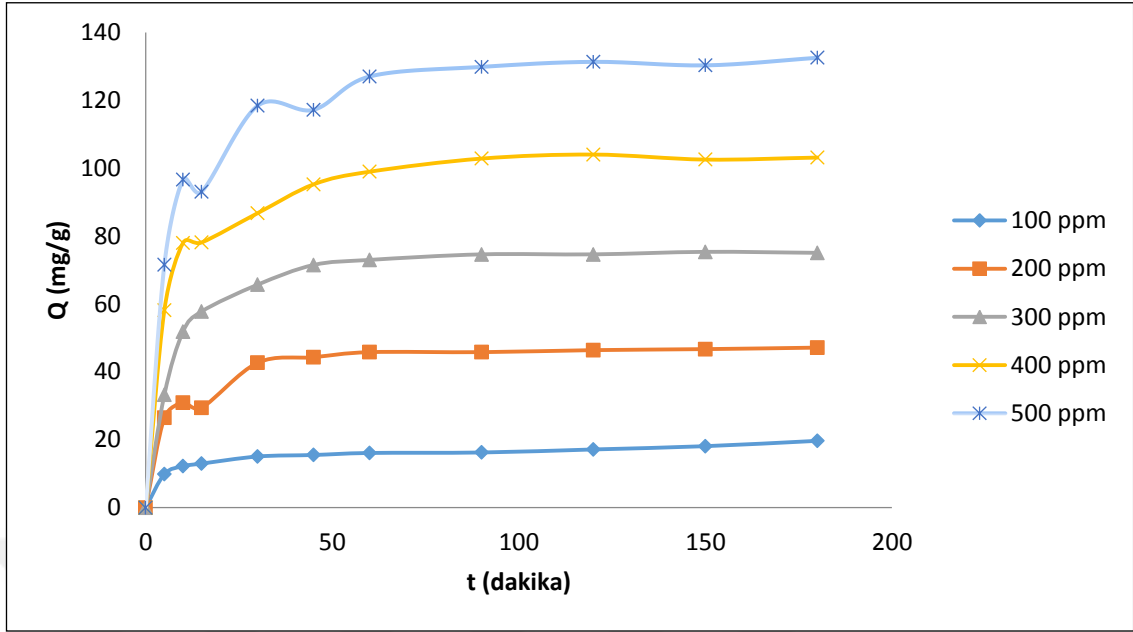
Şekil 5.6'da görüldüğü gibi başlangıç iyon derişimi arttıkça vermikompostun adsorpsiyonu da artmaktadır. Vermikompost belirli bir iyon derişiminde doygunluğa geldiğinde (pH=4'te 400 ppm; pH=10'da 800 ppm) adsorpsiyon sabit kalmıştır. İyon derişiminin artmasıyla adsorpsiyonun hızlı olmasının nedeni aynı yüklü iyonların birbirini itmesinden kaynaklanabilir. Ayrıca adsorpsiyonun belli bir değerden sonra sabit kalması ise vermikompostun fonksiyonel gruplarının doygunluğa erişmesi ile açıklanabilir[79].

5.3.3 Adsorpsiyona Sürenin Etkisi

Adsorpsiyon işleminde önemli parametrelerden birisi de sürenin etkisinin araştırılmasıdır. Sürenin etkisini araştırmak için pH'nın etkisinden elde ettiğimiz adsorpsiyonun maksimum olduğu pH 10'da başlangıç iyon derişimini 100 ppm'de sabit tutarak, 25 °C sıcaklıkta adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.7'de metilen blue adsorpsiyonuna sürenin etkisi verilmiştir. Şekil 5.8'de görüldüğü gibi adsorpsiyonun yaklaşık 60 dakikada dengeye ulaştığı (pH=4, pH=10) ve daha sonra adsorpsiyon işleminin durduğu belirlenmiştir. Benzer sonuçlar çok sayıda araştırmacı tarafından da bulunmuştur [80].



Şekil 5.7. Metilen Blue Giderimine Sürenin Etkisi (T=25 °C, pH=4)



Şekil 5.8. Metilen Blue Adsorpsiyonuna Sürenin Etkisi (T= 25 °C, pH=10)

5.4 Adsorpsiyon İzotermi

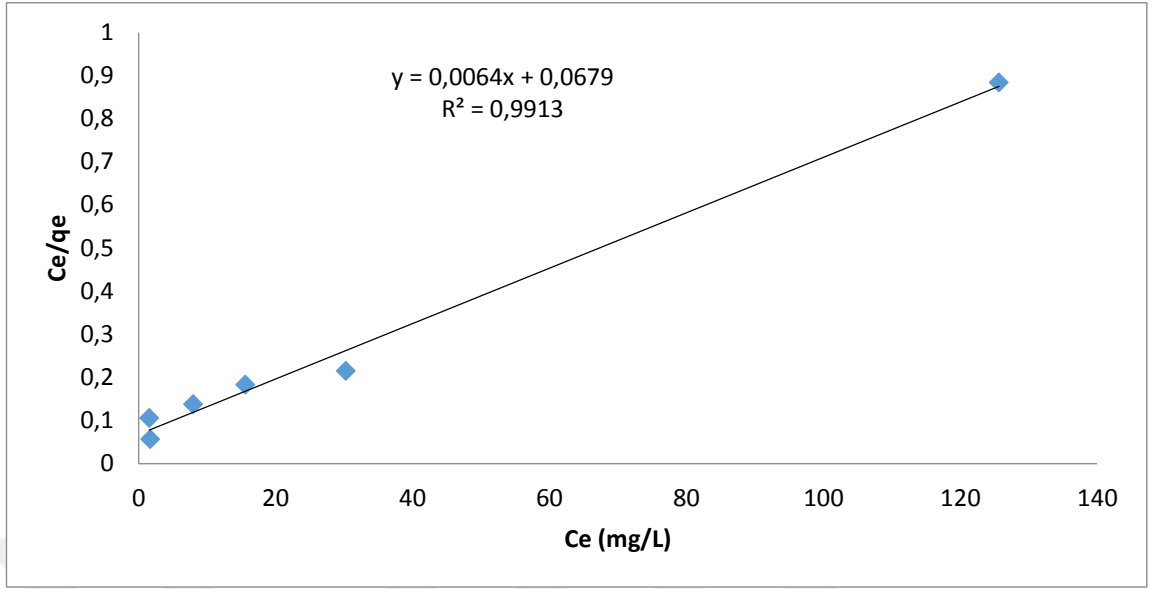
Adsorpsiyon mekanizmasını tespit etmek ve adsorpsiyonun karakteristik özelliklerini yorumlamak için Langmuir ve Freundlich İzoterm Modelleri denenmiştir.

5.4.1 Langmuir İzotermi

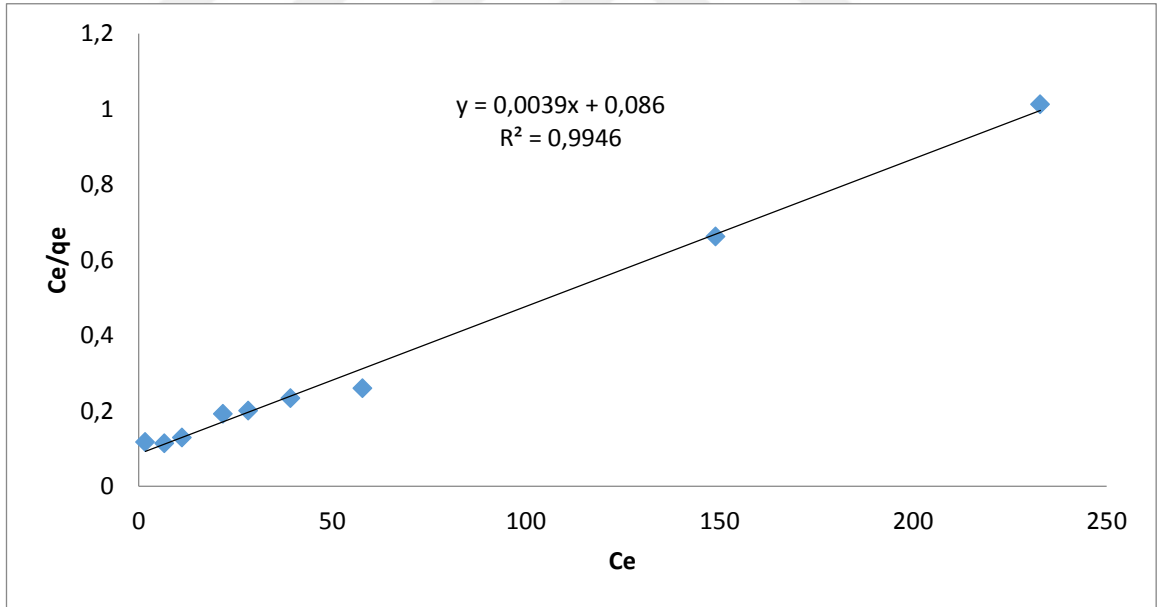
Langmuir İzotermi deneylerden elde edilen verilerin C_e/Q_e 'ye karşı C_e grafiğe geçirilerek hesaplanmasından elde edilmiştir. Tablo 5.1'de bazı adsorbanların Metilen blue üzerine adsorpsiyon kapasiteleri literatür değerleriyle karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Tablo 5.1. Langmuir İzoterm Katsayıları

Adsorban	Boyar Madde	K_L (L/g)	a_L (L/mg)	Q_{max} (mg/g)	R^2	Referans
Vermikompost (pH=4)	Metilen Blue	14,727	0,942	15,625	0,9913	Ölçülen
Vermikompost (pH=10)	Metilen Blue	11,627	0,0453	256,666	0,9946	Ölçülen
Vermikompost	Crystal violet			0,78		[59]
Modifiye edilmiş buğday samani	Methylene blue			205,4		[60]
Salatalık kabukları	Methylene blue			111,1		[62]
Kompost	Malachite green			150,8		[58]
Hindistan cevizi tozu	Methylene blue			29,50		[35]
Kitosan	Crystal violet			0,269	0,998	[81]



Şekil 5.9. Langmuir İzotermi (pH=4; T=25 °C; t=5 saat)



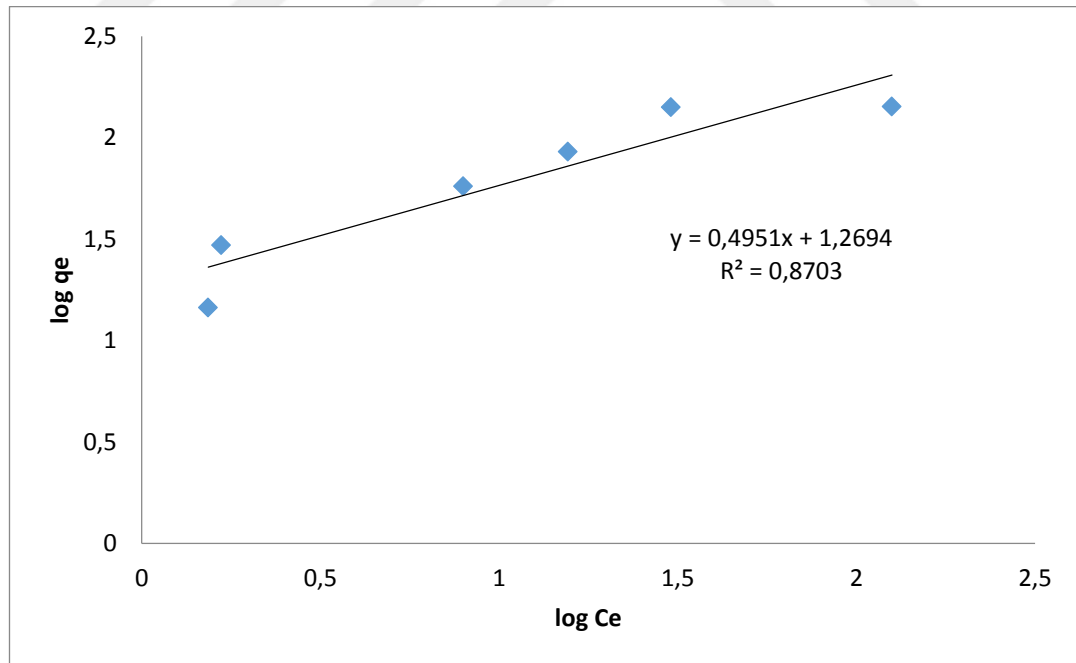
Şekil 5.10. Langmuir İzotermi (pH=10; T=25 °C; t=5 saat)

5.4.2 Freundlich İzotermi

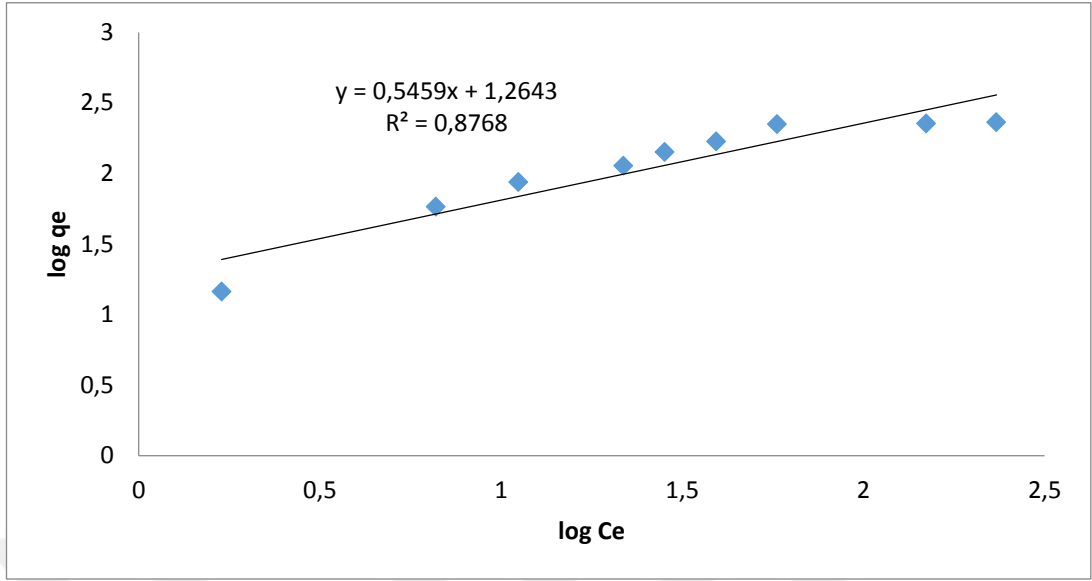
Adsorpsiyona başlangıç iyon derişiminin etkisinden elde edilen verilerin Freundlich denklemi kullanılarak $\log q_e$ 'ye karşı $\log C_e$ grafiğı çizilmiş ve Şekil 5.11,5.12'de gösterilmiştir. Freundlich izoterm katsayıları da Tablo 5.2'de verilmiştir.

Tablo 5.2. Freundlich İzoterm Katsayıları

Adsorban	Boyar Madde	n_F	K_F	R^2
Vermikompost (pH=4)	Metilen Blue	2,019	18,595	0,8703
Vermikompost (pH=10)	Metilen Blue	1,831	18,378	0,8768



Şekil 5.11. Freundlich İzotermi (pH=4; T=25 °C; t=5 saat)



Şekil 5.12. Freundlich İzotermi (pH=10; T=25 °C; t=5 saat)

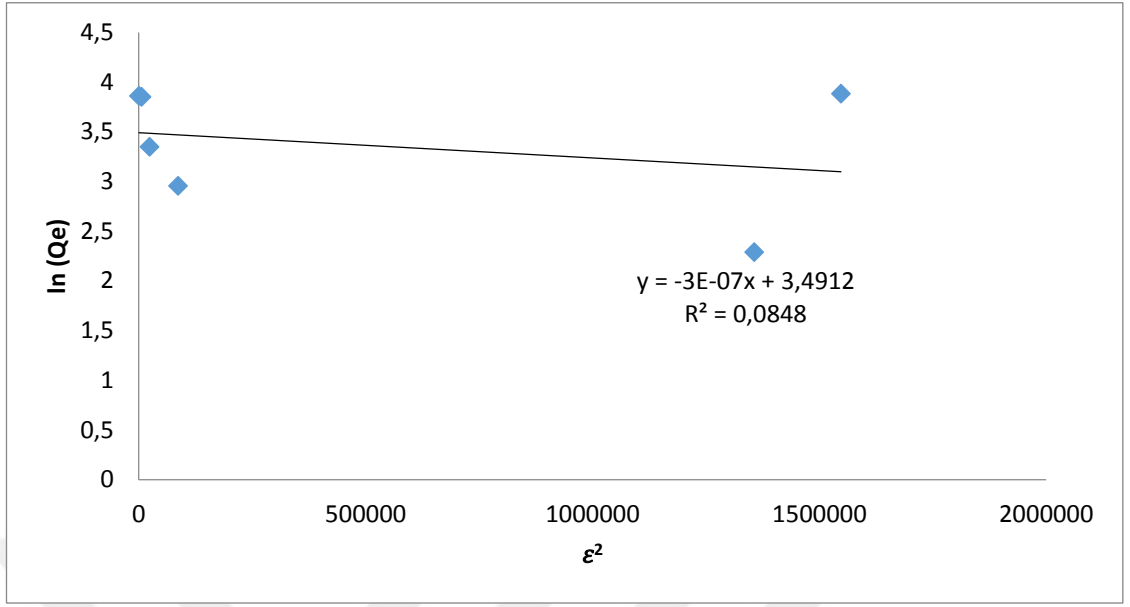
5.4.3 Dubinin-Radushkevich (D-R) İzotermi

Adsorpsiyonun tipnin anlaşılmasında Dubinin-Radushkevich (D-R) İzotermi kullanılmaktadır. Vermikompost üzerine methylene blue'nun adsorpsiyon mekanizmasını belirlemek için $\ln Q_e$ 'ye karşı ε^2 grafiğe geçirilerek D-R izotermi çizilmiş, Şekil5.13,5.14'te gösterilmiştir. Grafiklerden elde edilen veriler Tablo 5.3'de verilmiştir.

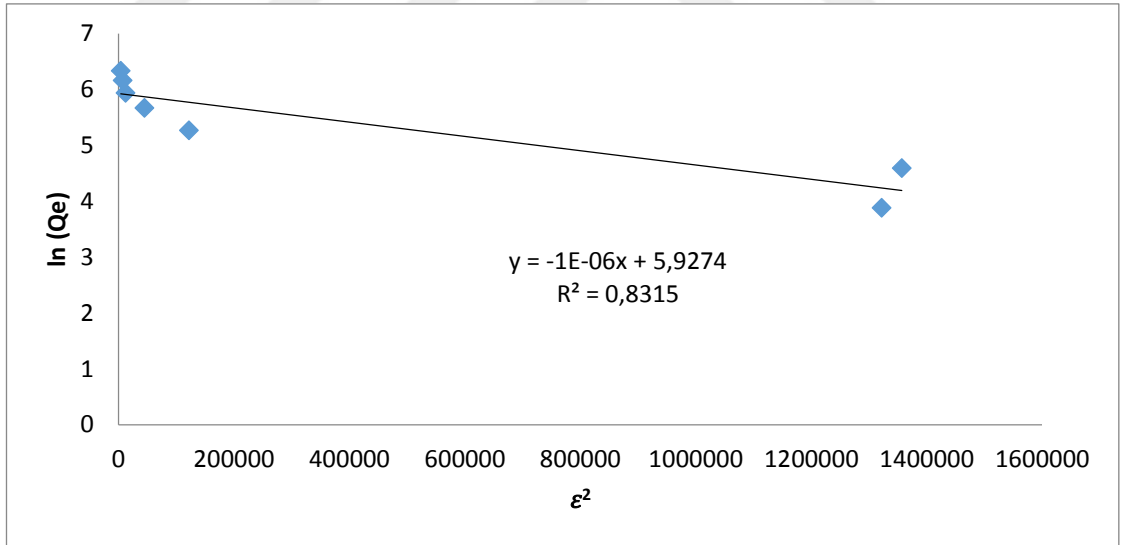
E değerini 8-16 kJ/mol aralığı iyon değişim mekanizmasına; 8 kJ/mol'den daha düşük seviyelerde Van der Waals kuvvetlerinin etkili olduğu fiziksel adsorpsiyona, 16 kJ/mol'den daha büyük seviyelerde kimyasal adsorpsiyonu ifade etmektedir.

Tablo 5.3. D-R İzoterm Sabitleri

Adsorban	Boyar Madde	q_m	E	R^2
Vermikompost (pH=10)	Metilen Blue	375,177	0,707	0,8315



Şekil 5.13. Dubinin-Raduskevici (D-R) İzoterminin (pH=4)



Şekil 5.14. Dubinin-Raduskevici (D-R) İzoterminin (pH=10)

Tablo 5.3.'te görüldüğü gibi Metilen blue'nun vermikompost üzerine adsorpsiyonunun en iyi uyan izotermin Langmuir İzoterminin olduğu görülmüştür. Bu vermikompostun homojen yüzeye sahip olduğunu göstermektedir. D-R İzoterminin için

ξ^2 'ye karşı $\ln Q_e$ değerlerinin grafiği çizilmiştir. Kesim noktasından Q_{max} eğimden de k değeri bulunmuştur. Daha sonra eşitlik 2. Eşitliği yazılmış eşitliği kullanılmış e değeri hesaplanmıştır. Bulunan izoterm sabitleri tablodan hesaplanmıştır. D-R izotermine göre E değerinden adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyon olduğu belirlenmiştir.

5.5 Adsorpsiyon Kinetiği

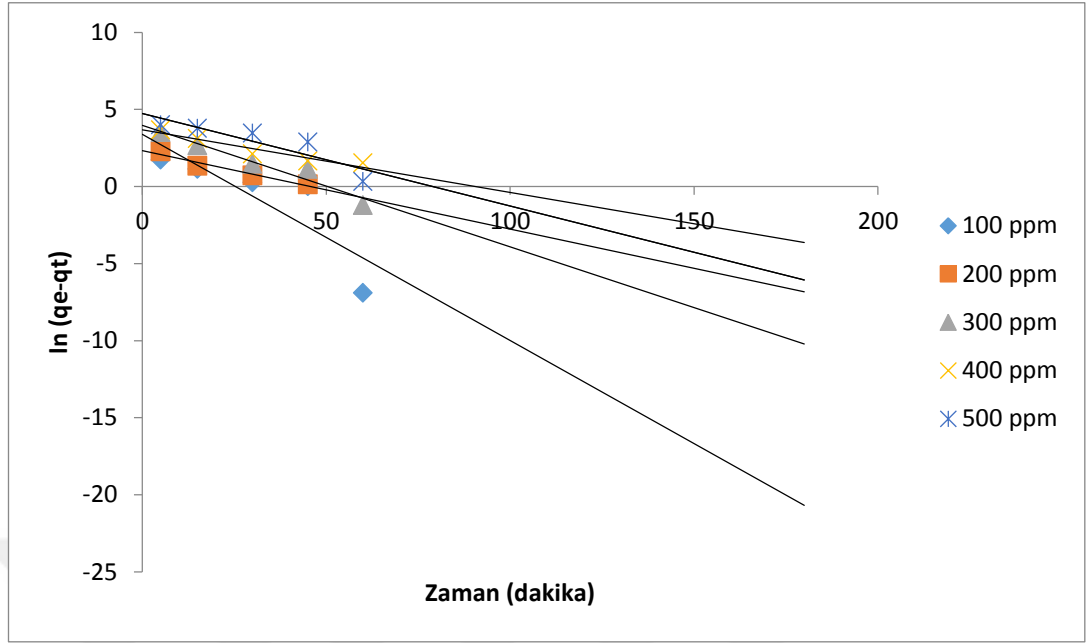
Bir adsorpsiyon sisteminin kinetiği incelenirken Langrange birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve parçacık içi difüzyon hız kinetiği modeline uygunluğuna bakılmaktadır.

5.5.1 Langrange 1. Dereceden Adsorpsiyon Kinetiğinin Değerlendirilmesi

Langrange birinci dereceden hız etkisinin saptanması için $\log (q_e - q_t)$ değerlerinin zamana karşı grafikleri çizilmiştir. Elde edilen grafikler Şekil 5.15, 5.16'da verilmiştir.

Tablo 5.4. Birinci Dereceden Hız Katsayıları ($k_{1,ad}$) (dakika⁻¹) pH=4

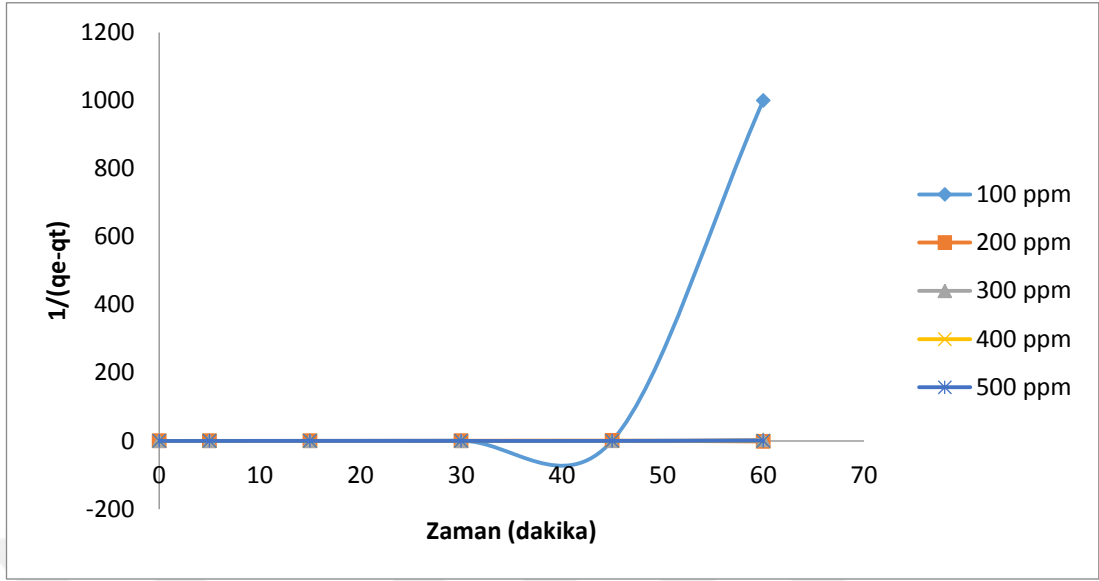
Vermikompost İçin Başlangıç Boya Konsantrasyonu (mg/L)	q_e	$k_{1,ad}$	R^2
100	2463,769	0,307	0,7159
200	211,154	0,117	0,9581
300	9124,309	0,181	0,9421
400	4654,789	0,0932	0,9179
500	55093,453	0,138	0,7944



Şekil 5.15. Birinci Dereceden Adsorpsiyon Kinetiği (pH=4)

Tablo 5.5. İkinci Derecen Hız Sabitleri (k) (g/mg.dakika) (pH=4)

Vermikompost İçin Başlangıç Boya Konsantrasyonu (mg/L)	q_e	k	R^2
100	0,0065	12,336	0,5065
200	2,506	0,0145	0,1641
300	2,198	0,0435	0,598
400	666,666	0,0038	0,9804
500	10,559	0,0092	0,5668



Şekil 5.16. İkinci Dereceden Hız Grafiği (pH=4)

5.5.2 Yalancı İkinci Dereceden Adsorpsiyon Kinetiğinin Değerlendirilmesi

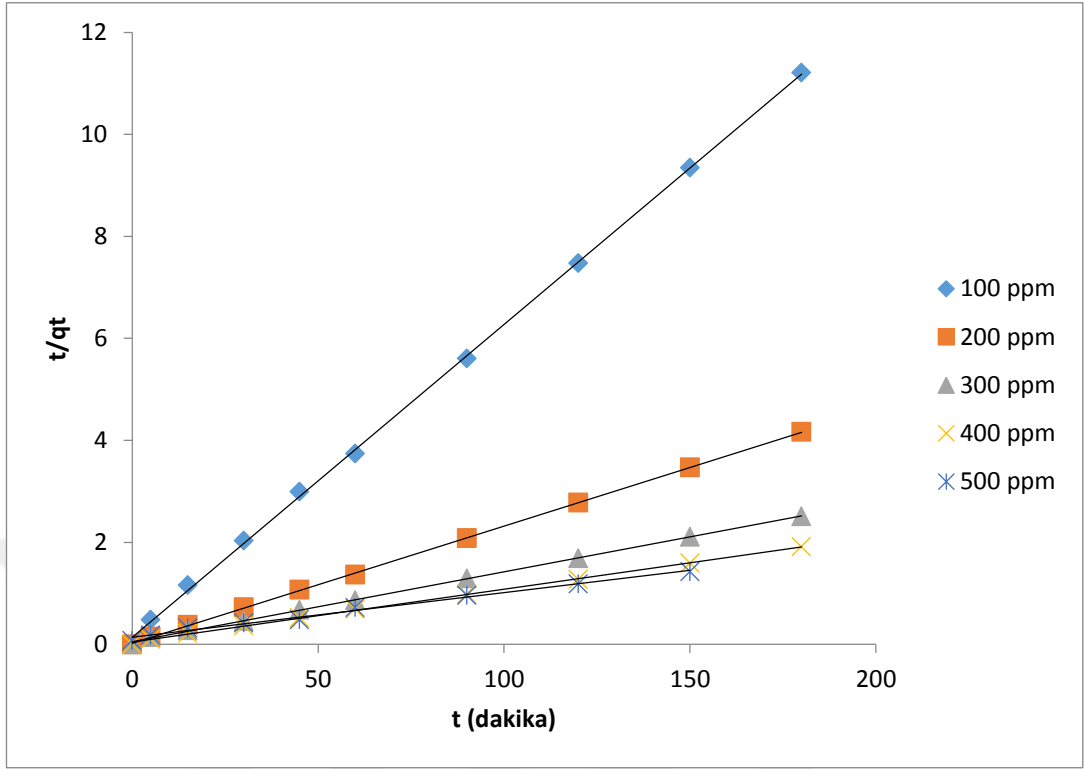
Yalancı ikinci dereceden hız etkisinin saptanabilmesi için t/qt değerinin zamana karşı grafiği çizilmiştir. Elde edilen grafik Şekil 5.17,5.18’de verilmiştir. Tablo 5.6,5.7’de yalancı ikinci dereceden hız etkisi grafiklerine ait korelasyon katsayıları verilmiş ve yalancı ikinci dereceden hız sabitleri gösterilmiştir.

Tablo 5.6. Yalancı İkinci Dereceden Hız Katsayılarının ($k_{2,ad}$) (g/mg,dakika) Değerleri (pH=4)

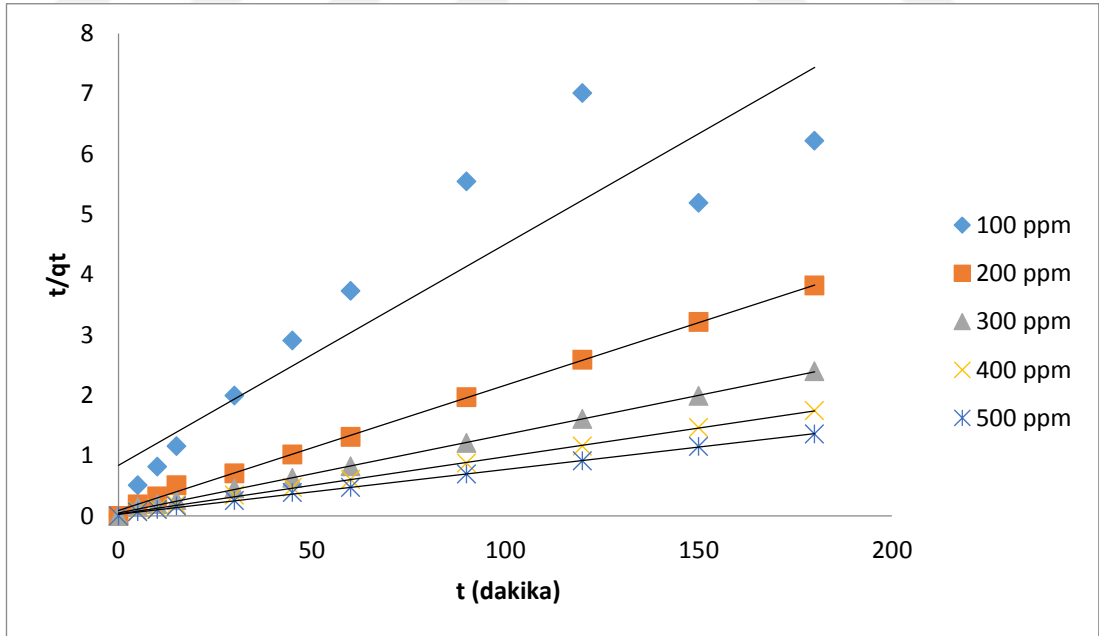
Vermikompost İçin Başlangıç Boya Konsantrasyonu (mg/L)	q_e	$k_{2,ad}$	R^2
100	16,313	0,0266	0,999
200	43,478	0,0237	0,999
300	72,992	0,00391	0,999
400	96,153	0,00250	0,999
500	11,494	0,0544	0,991

Tablo 5.7. Yalancı İkinci Dereceden Hız Katsayılarının ($k_{2,ad}$) (g/mg,dakika) Değerleri (pH=10)

Vermikompost İçin Başlangıç Boya Konsantrasyonu (mg/L)	q_e	$k_{2,ad}$	R^2
100	27,322	0,00159	0,8435
200	48,076	0,0517	0,9987
300	76,923	0,0130	0,9993
400	105,263	0,00256	0,9992
500	135,135	0,00180	0,9991



Şekil 5.17. Yalancı İkinci Dereceden Adsorpsiyon Kinetiği (pH=4)



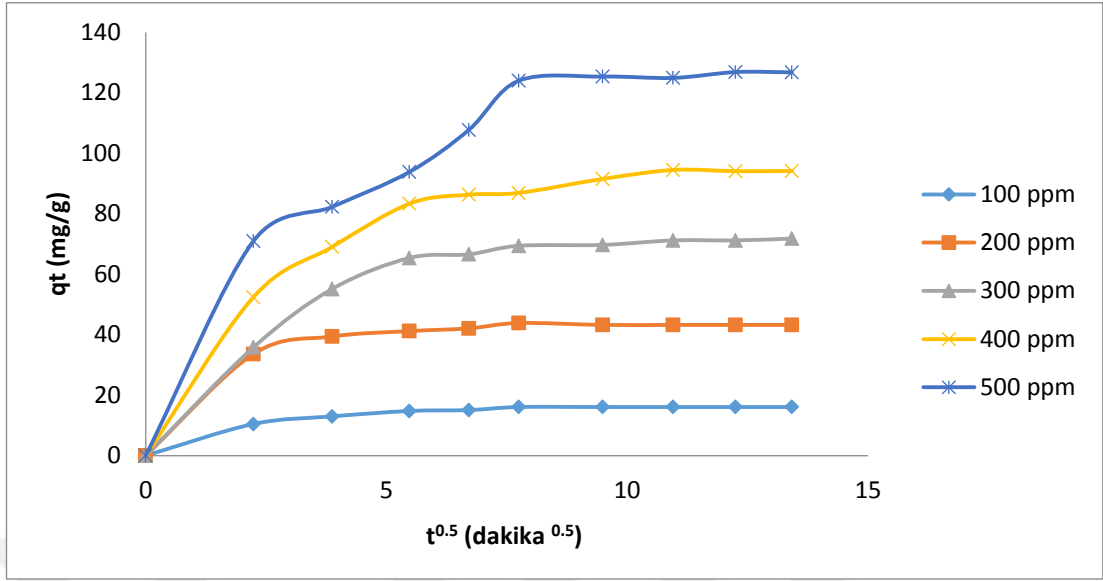
Şekil 5.18. Yalancı İkinci Dereceden Adsorpsiyon Kinetiği (pH=10)

5.5.3 Parçacık İçi (İntrapartikül) Difüzyon Kinetiği

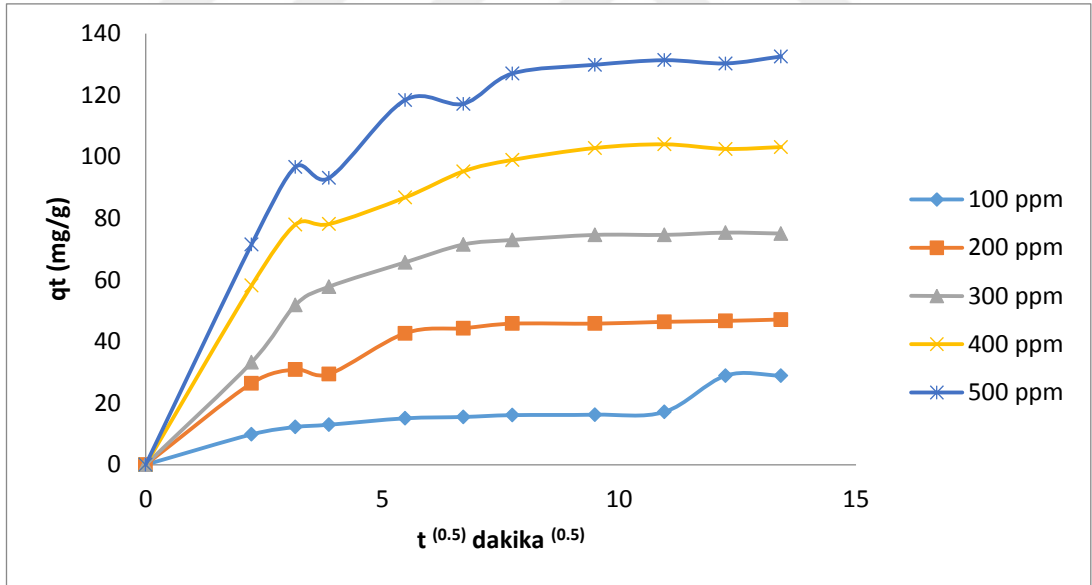
Parçacık içi difüzyonun etkisinin bulunması amacıyla herhangi bir andaki birim adsorban üzerine adsorplanan adsorbat miktarı değerlerinin (q_t) zamanın kareköküne karşı farklı derişimler için grafiğe aktarılmıştır Şekil 5.19,5.20’den elde edilen grafiklerin eğiminden parçacık içi difüzyon hız katsayıları hesaplanmış ve hesaplanan hız sabitleri Tablo5.8’de verilmiştir.

Tablo 5.8. Parçacık İçi Difüzyon Sabitleri (pH=4)

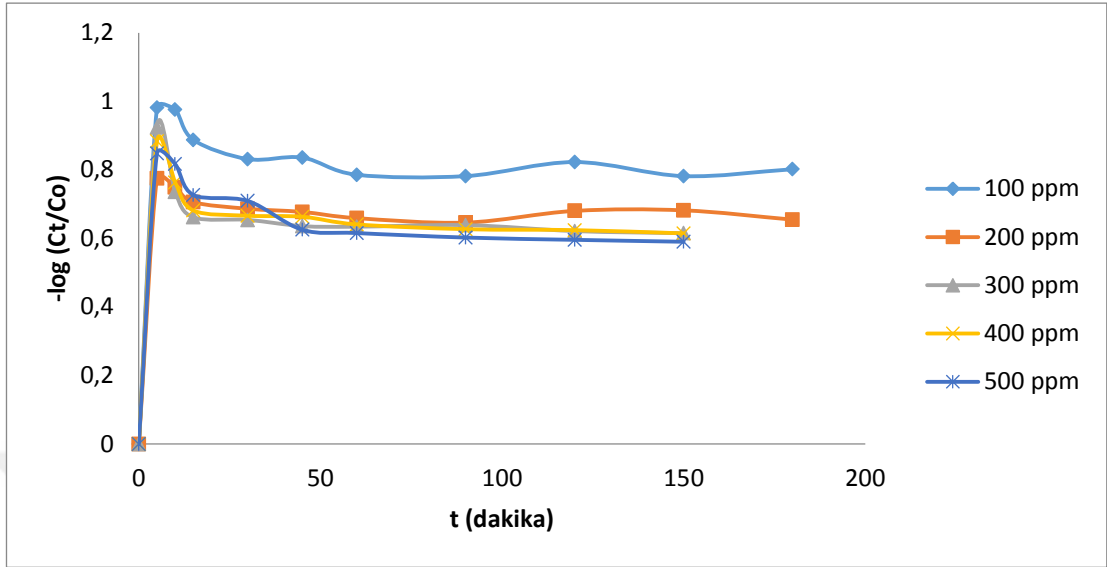
Vermikompost İçin Başlangıç Boya Konsantrasyonu (mg/L)	k_{id} (mg g ⁻¹ dk ^{-1/2})	R ²
100	0,9795	0,9496
200	1,7068	0,9102
300	5,8673	0,8784
400	6,4293	0,9058
500	9,3366	0,9689



Şekil 5.19. Parçacık İçi difüzyon Etkisi (pH=4)



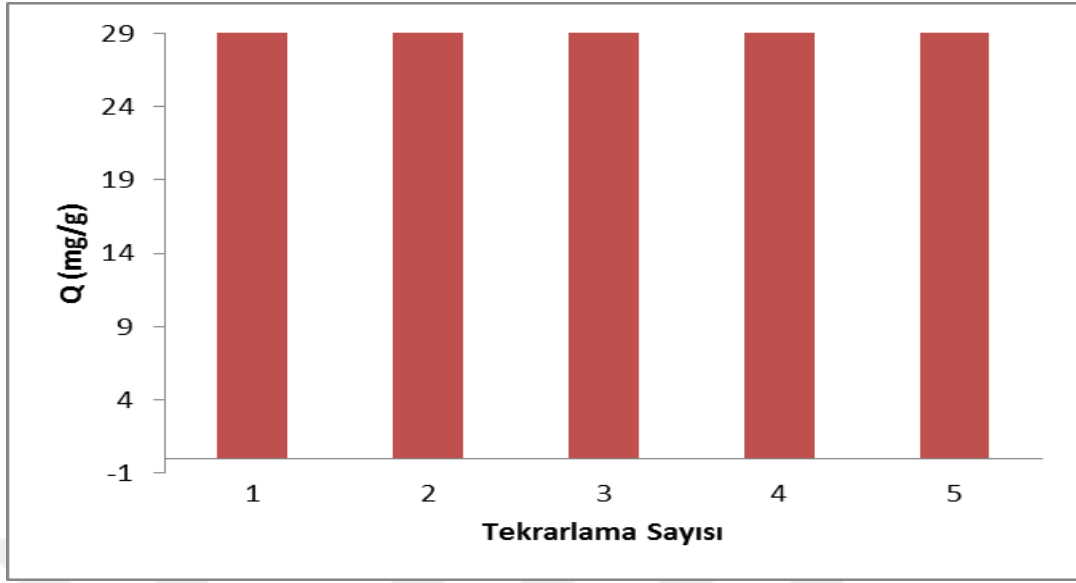
Şekil 5.20. Parçacık İçi difüzyon Etkisi (pH=10)



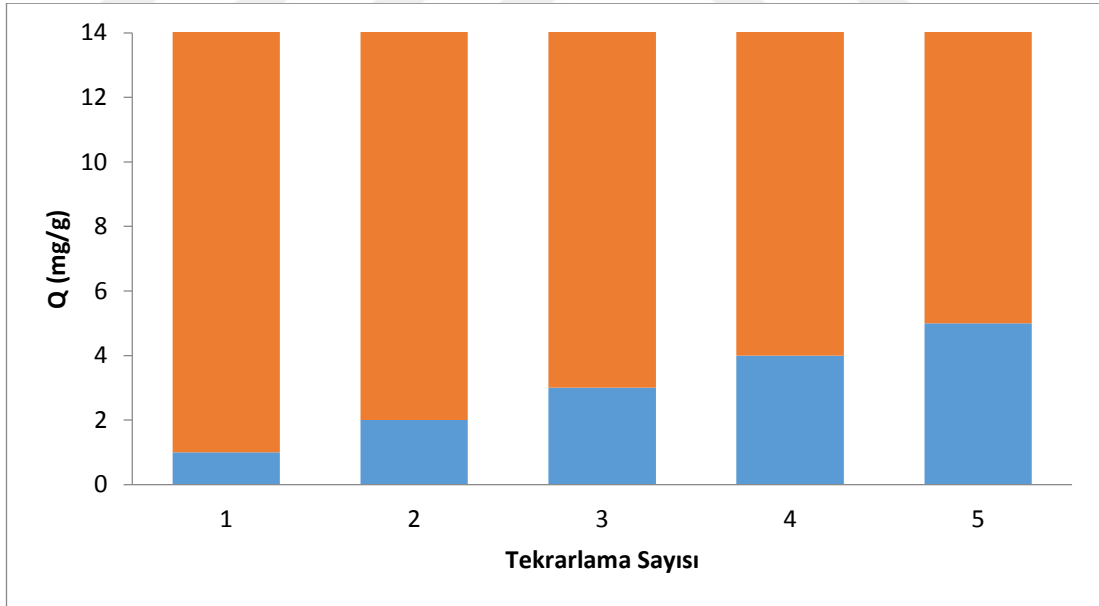
Şekil 5.21. Film Difüzyonu (pH=4)

5.6 Tekrar Kullanılabilirlik Çalışmaları

Vermikompostun tekrar kullanılabilirliğini araştırmak için, 5 M HNO₃ ile desorbe edilen vermikompostun adsorpsiyon işlemlerinde anlatıldığı şekilde adsorpsiyon çalışmaları 5 defa tekrarlanmıştır. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen veriler Şekil 5.22,5.23’de gösterilmiştir. Vermikompost kullanılarak yapılan adsorpsiyon desorpsiyon çalışmasında tekrar kullanılabilirlik sonucunda adsorpsiyon kapasitesinin genel olarak değişmediği gözlenmiştir. Vermikompostun Metilen blue gideriminde adsorban olarak kullanılabileceği görülmüştür.



Şekil 5.22. Tekrar Kullanılabilirlik Çalışmaları ($C_i = 100$ ppm, $T=25$ °C, $t=5$ saat $pH=10$)



Şekil 5.23. Tekrar Kullanılabilirlik Çalışmaları ($C_i = 100$ ppm, $T=25$ °C, $t=5$ saat $pH=4$)

6 TARTIŞMA -SONUÇ VE ÖNERİLER

Çalışma sonunda elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir:

1. Çalışmada vermikompost adsorban olarak kullanılmış ve Methylene blue boyar maddesinin giderimi hem asidik (pH=4) hem de bazik (pH=10) ortamda araştırılmıştır. Vermikompostun gideriminin bazik (pH=10) ortamda daha iyi olduğu bulunmuştur.
2. Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich İzoterm Modelleri denenmiş, Methylene blue'nun vermikompost üzerine bazik ortamda (pH=10) adsorpsiyon kapasitesi 256.66 mg g^{-1} olarak hesaplanmıştır.
3. Methylene blue boyar maddesinin vermikompost tarafından adsorpsiyonunun hızları yalancı ikinci dereceden hız denklemine uyum sağladığı görülmüştür.
4. Vermikompostun tekrar kullanılabilirliğini araştırmak için, 5 M HNO_3 ile desorbe edilen vermikompostun adsorpsiyon işlemlerinde anlatıldığı şekilde adsorpsiyon çalışmaları 5 defa tekrarlanmıştır. Vermikompost kullanılarak yapılan adsorpsiyon desorpsiyon çalışmasında tekrar kullanılabilirlik sonucunda adsorpsiyon kapasitesinin genel olarak değişmediği gözlenmiştir.

Vermikompostun Methylene blue boyar maddesinin gideriminde etkili bir adsorban olduğu tespit edilmiştir. Tekstil endüstrisi atıksularının arıtımında alternatif bir adsorban olarak kullanılabileceği belirlenmiştir.

7 KAYNAKLAR

1. Chern, J.M., Huang, S.N. 1998. Study Of Nonlinear Wave Propagation Theory.Dye Adsorption By Activated Carbon. Industrial Chemical Reasch, 37:253-257.
2. Al-Degs, Y., Khraisheh, M.A.M., Allen, S.J, Ahmad, M.N., 2000. EffectOf Carbon Surface Chemistry On The Removal Of Reactive Dyes From TextileEffluent. Water Researce, 34 (3):927-935.
3. Yoo, E.S., Libra, J., Adrian, L., 2001. Mechanism Of Decolorization Of AzoDyes In Anaerobic Mixed Culture. J. Environ. Engrg 127(9): 844-849.
4. İcİ Watercare 1991. Color In The Textile Effluent Environmental Brief No.1Introduction To The Environmental Brief, İcİ Colors Textile DyesTechnology Group.
5. Işık, M., Sponza, D., 2001. Tekstil Atıksularının Oluşumu, Karakterizasyonu VeArıtım Yöntemleri. İv. Ulusal Ekoloji Ve Çevre Kongresi, 5-8 Ekim,Bodrum.
6. Correia, V.M., Stephenson, T., Judd, S.J.,1994. Characterization Of TextileWastewaters-A Review, Environmental Technology, 15 :917-929.
7. Mckay, G., 1981. Design Models For Adsorption System In WastewaterTreatment. J. Chem. Tech. Biotechnol., 31: 717-772.
8. Mckay, G., 1982. Adsorption Of Dyestuffs From Aqueous Solutions WithActivated Carbon I : Equilibrium And Batch Contact-Time Studies. J. Chem.Tech. Biotechnol., 32: 759-731.
9. Blum, D.J.W., Suffet, I.H., Duguet, J.P. 1993. Estimating The ActivatedCarbon Adsorption Of Organic Chemicals In Water. Crit. Rev. Environ. Sci.Technol., 23:121-136.
10. Meshko, V., Markovska, L., Mincheva, M., Rodrigues, A.E., 2001.Adsorption Of Basic Dyes On Granular Acivated Carbon And Natural Zeolite.Water Research, 35 (14): 3357-3366.
11. Yang G., Wu, L., Xian, Q., Shen, F., Wu, J., Zhang Y., 2015. Removal of Congo Red and Methylene Blue from Aqueous Solutions by VermicompostDerived Biochars. Plos One. 11:5:1-18.

12. Chakraborty, S., Basu, J. K., De, S., DasGupta, S., 2006. Adsorption of Reactive Dyes from a Textile Effluent Using Sawdust as the Adsorbent. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45 (13), 4732–4741.
13. Sun, G., Xu, X., 1997. Sunflower Stalks As Adsorbents For Color Removal From Textile Wastewater. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36:808-812.
14. Arbeloa, F.L., Arbeloa, T.L., Arbeloa, I.L., 1997. Spectroscopy Of Rhodamine 6g Adsorbed On Sepiolite Aqueous Suspensions. *J. Colloid Interface Sci*, 187:1:105-112.
15. Al-Qudah, Z., 2000. Adsorption Of Dyes Using Shale Oil Ash. *Water Research*, 34 (3): 4295-4303.
16. Savcı S., Kemiklioğlu E., 2017. Removal of Malachite Green A Cationic Dye From Wastewater via Adsorption on Fish Bones, *Fresenius Environmental Bulletin*. 4:3078-3084.
17. Navasivayam, C., Muniasamy, N., Gayathri, K., Rani, M., Ranganathan, K., 1996. Removal Of Dyes From Aqueous Solutions By Cellulosic Waste Orange Peel. *Bioresource Technology*, 57:37-43.
18. Nassar, M.M., El-Geundi, M.S., 1991. Comparative Cost Of Colour Removal From Textile Effluents Using Natural Adsorbents. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 50:257-264.
19. Nassar, M.M., Hamoda, M.F., Radwan, G.H., 1995. Adsorption Equilibria Of Basic Dyestuff Onto Palm-Fruit Bunch Particles. *Water Science Technology*, 32: 27-32.
20. Nassar, M.M., 1999. Intraparticle Diffusion Of Basic Red And Basic Yellow Dyes On Palm Fruit Bunch. *Water Science Technology*, 40:133-139.
21. Low, K.S., Lee, C.K., Heng, L.L., 1993. Sorption Of Basic Dyes By *Hydrilla Verticillata*, *Environmental Technology*, 14:115-124.
22. Noll, K.E., Gounaris, V., Hou, W., 1992. Adsorption Technology For Air And Water Pollution Control. Lewis Publishers Inc, Michigan, 347s.
23. Özer, A., 2004. Mersin Üniversitesi Fen- Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Adsorpsiyon Kinetikleri Ders Notları.
24. McKay, G., 1996. Use Of Adsorbents For The Removal Of Pollutants From Wastewater. Crc Press, New York, 186s.
25. Weber, J.R. Physicochemical Processes For Water Quality Control. Wiley-Interscience, Usa, 1972.

26. Özer, A.,1994. Atıksulardaki Ağır Metal İyonlarının *Rhizopus Arrhizus* Ve *Schizomeris Leibleinii* Kütle Adsorpsiyonunun Farklı Reaktör Tiplerindeİncelenmesi, Doktora Tezi, F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 269s.
27. Lin, C.C., Liu, H.S., 2000. “Adsorption In A Centrifugal Field: Basic Dye Adsorption By Activated Carbon”, Ind. Eng. Chem. Res., 39(1):161-167.
28. Sawyer, C. N., Mccarty P. L., 1978, Chemistry For Environmental Engineering. Mcgraw Hill Inc., Singapore, 519s.
29. Aksu, Z., Yener, J., 2001. A Comparative Adsorption/Biosorption Study Of Mono-Chlorinated Phenols Onto Various Sorbents. Waste Management, 21:695-702.
30. Basıbuyuk, M. And Forster, C. F, 2003. An Examination Of Adsorption Characteristics Of A Basic Dye (Maxilon Red BI-N) On To Live Activated Sludge System. Process Biochem., 38:1311-1316.
31. Chlou, M.S., Ya-Li, H., 2002. Equilibrium And Kinetic Modeling Of Adsorption Of Reactive Dye On Cross-Linked Chitosan Beads. Journal Of Hazardous Materials, B93:233-248
32. Polanyi M., 1914, Verb. Deutsch. Physik Ges., 16, 1012.
33. Dubinin M.M, And Radushkevich, L. V., 1947, Proc. Acad. Sci. Ussr, 55, 331.
34. Aksoyoğlu S., (1990), Cesium Sorption On Mylonite, Journal Of Radioanal. And Nucl. Chem., Articles, Vol. 140, No.2, 301-313.
35. Ho, Y. S., Mckay, G., 1999. Pseudo-Second Order Model For Sorption Processes. Process Biochem., 34:451-465.
36. Sawyer, C. N., Mccarty P. L., 1978, Chemistry For Environmental Engineering. Mcgraw Hill Inc., Singapore, 519s.
37. Chu, H. C. And Chen, K. M., 2002a. Reuse Of Activated Sludge Biomass: I. Removal Of Basic Dyes From Wastewater By Biomass. Process Bio., 37:595-600. 2002b. Reuse Of Activated Sludge Biomass: II. The Rate Processes For The Adsorption Of Basic Dyes On Biomass. Process Bio., 37 : 1129-1134.
38. Keskinan, O., Goksu, M. Z. L., Yuceer, A., Basıbuyuk, M., Forster, C. F., 2003. Heavy Metal Adsorption Characteristics Of A Submerged Aquatic Plant (*Myriophyllum Spicatum*). Process Biochem., 39(2):179-183.

39. Keskinan, O., Goksu, M. Z. L., Basıbuyuk, M., Forster, C. F., 2004. Heavy Metal Adsorption Properties Of A Submerged Aquatic Plant (*Ceratophyllum Demersum*). *Bioresource Technology*, 92(2):197-200.
40. Waranusantigul, P., Pokethitiyook, P., Kruatrachue, M., Upatham, E. S., 2003. Kinetics Of Basic Dye (Methylene Blue) Biosorption By Giant Duckweed (*Spirodela Polyrrhiza*). *Environmental Pollution*, 125:385-392.
41. Ho, Ys., Wase, Daj., Forster, Cf., 1996. Kinetic Studies Of Competitive Heavy Metal Adsorption By Sphagnum Moss Peat. *Environmental Technol*, 17:71-7.
42. Benguella, B. And Benaissa, H., 2002. Cadmium Removal From Aqueous Solutions By Chitin: Kinetic And Equilibrium Studies. *Water Res.*, 36:2463-74.
43. Raji, C., Anirudhan, T. S., 1998. Batch Cr(VI) Removal By Polyacrylamide-Grafted Sawdust: Kinetics And Thermodynamics. *Water Res.*, 32(12):3772-3780.
44. Zhang, L., Zhao, L., Yu, Y., Chen, C., 1998. Removal Of Lead From Aqueous Solution By Non-Living *Rhizopus Nigricans*, *Water Res.*, 32(5):1437-44.
45. Kapoor, A., Viraraghavan, T., Cullimore, D. R., 1999. Removal Of Heavy Metals Using The Fungus *Aspergillus Niger*, *Bioresource Techno.*, 70:95-104.
46. Tünay, O. Ve Kabdaşlı, 1996. I. Fiziksel Kimya, İ.T.Ü. Yayınları, İstanbul, 168s.
47. Nollet, H., Roels, M., Lutgen, P., Van Der Meeren, P., Verstraete, W., 2003. Removal Of Pcb's From Wastewater Using Fly Ash, *Chemosphere*, 53:655-665.
48. Dakiky, M., Khamis, M., Manassra, A., Mer'eb, M., 2002. Selective Adsorption Of Chromium(VI) In Industrial Wastewater Using Low-Cost Abundantly Available Adsorbents. *Advances In Environ. Res.*, 6:533-540.
49. Aksu, Z., 2002. Determination Of The Equilibrium, Kinetic And Thermodynamic Parameters Of The Batch Biosorption Of Nickel(II) Ions Onto *Chlorella Vulgaris*. *Process Biochemistry*, 38:89-99.
50. <http://Www.İlpasol.Com.Tr/Solucan-Gubresi/> 15.02.2017 18:35
51. http://Ziraatdergi.Gop.Edu.Tr/Makaleler/875375022_99-107.Pdf 15.02.2017 18:50.
52. Zollinger, H., 1991. *Color Chemistry* Vch, Weinheim, Germany, 496s

53. Correia, V.M., Stephenson, T., Judd, S.J.,1994. Characterization Of TextileWastewaters-A Review, *Environmental Technology*, 15 :917-929.
54. Shreve, R.N., Bring, J.A.,1977. Chemical Process Industries, McGraw-HillBook Company, 867s.
55. Seventekin, N., 1988. Boyar Madde Kimyasına Giriş. E.Ü. Mühendislik Fakültesi Çoğaltma Yayın, Bornova, 129.
56. Pereira Jordão, C. P., Braganc, R., Fernandes, A., Ribeiro, K. L., Nascimento, B. S., Barros, P. M., Zn(II) adsorption from synthetic solution and kaolin wastewater onto vermicompost, *Journal of Hazardous Materials*, 162, 804–811, 2009.
57. Yang, G., Wu, L., Xian, Q., Shen, F., Wu, J., Zhang, Y., Removal of Congo Red and Methylene Blue from Aqueous Solutions by Vermicompost-Derived Biochars, *Plus one*, 1-18, 2016.
58. Pushpa, T. B., Vijayaraghavan, J., Sardhar Basha, S. J., Sekaran, V., Vijayaraghavan, K., Jegan, J., (2015) Investigation on removal of malachitegreen using EM based compost as adsorbent. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 118: 177.
59. Pereira, M. D. G., Korn, M., Santos, B. B., Ramos M. G., 2009. Vermicompost for Tinted Organic Cationic Dyes Retention. *Water Air Soil Pollution*200: 227.
60. You, H., Chena, J., Chao Yang, C., Xua, L., (2016) Selective removal of cationic dye from aqueous solution by low-cost adsorbent using phytic acid modified wheat straw. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 509: 91.
61. Shakoor, S., Nasar, A., (2016), Removal of methylene blue dye from artificially contaminated water using citrus limetta peel waste as a very low cost adsorbent. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 66: 154.
62. Akkaya G, Guzel F. (2014) Application of some domestic wastes as new low-cost biosorbents for removal of methylene blue: kinetic and equilibrium studies. *Chem Eng Commun* 201: 557.
63. Khaled, A., Nemr, A. E., El-Sikaily, A., Abdelwahab, O., 2009. Treatment of artificial textile dye effluent containing Direct Yellow 12 by orange peel carbon. *Desalination. Volume 238, Issues 1–3*, March 2009, Pages 210–232.
64. Moussavi, G., Khosravi R., 2011. The removal of cationic dyes from aqueous solutions by adsorption onto pistachio hull waste. *Chemical Engineering Research and Design. Volume 89, Issue 10*, October 2011, Pages 2182–2189.

65. Ayb ke Aksu , Atilla Murathan , Hasan Ko yigit Reaktif Mavi 221'in Pomza İle Adsorpsiyonu ve Kinetiği. Gazi  niv. M h. Mim. Fak. Dergisi, Cilt 26, No 4, 807-812, 2011
66. Arslanoğlu H., Altundoğan, S. H., T men, F., Limondan Elde Edilen Sorbent Kullanılarak Sulu   zeltiilerden Bazik Mavi-3 Giderilmesi  zerine  alışmalar. Onuncu Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, 3-6 Eylül 2012, Koç Üniversitesi, İstanbul.
67. Polat, S., Kılı a, M., P t na, A. E., P t nb, E., 2012. şarap Fabrikası  z m Atıkları İle Metilen Mavisini Giderimi. Onuncu Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, 3-6 Eylül 2012, Koç Üniversitesi, İstanbul.
68. Khatod, I., Removal of Methylene Blue dye from aqueous solutions by neem leaf and orange peel powder, Int. J. Chem. Technol. Res. 5 (2013) 572–577.
69. Wawrzkieicz, Monika. "Removal of CI Basic Blue 3 dye by sorption onto cation exchange resin, functionalized and non-functionalized polymeric sorbents from aqueous solutions and wastewaters." *Chemical engineering journal* 217 (2013): 414-425.
70. Argun, M. E., G  l , B., Karatas, M., Adsorption of Reactive Blue 114 dye by using a new adsorbent: Pomelo peel. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 20 (2014) 1079–1084.
71. Fernandez, M. E., Nunell, G. V., Bonelli, P. R., Cukierman, A. L., Activated carbon developed from orange peels: Batch and dynamic competitive adsorption of basic dyes. *Industrial Crops and Products* Volume 62, December 2014, Pages 437–445.
72. G nay, A., Dikmen, S., Ersoy, B., ve Evcin, A., 2014. Bazik Mavi-16 Boyar maddesinin Kil  zerine Adsorpsiyonu, Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi, 1:2 pp:29-38.
73. Sharma, N., Tiwari, D. P., Singh, S. K., The efficiency appraisal for removal of Malachite Green by potato peel and neem bark: isotherm and kinetic studies, Int. J. Chem. Environ. Eng. 5 (2014) 84–88.
74. Madson de Godoi Pereira, M. G., Korn, M., Santos, B. B., Ramos, M.G., Vermicompost for Tinted Organic Cationic Dyes Retention, Water Air Soil Pollution, 200:227–235, 2009.
75. B.H. Hameed , D.K. Mahmoud, A.L. Ahmad, Equilibrium modeling and kinetic studies on the adsorption of basic dye by a low-cost adsorbent: Coconut (Cocos nucifera) bunch waste. Journal of Hazardous Materials 158 (2008) 65–72.

76. Gurusamy Annadurai , Ruey-Shin Juang, Duu-Jong Lee, Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials B92* (2002) 263–274.
77. A.K. Bayraktar, Doğal Aktifleştirilmiş Kızılağaç Talaşı İle Sulardan Kurşun, Nikel, Metilen Mavisi ve Rodamin B'nin Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi Trabzon, 2012.
78. Coşkun, R., (2011). Removal of cationic dye from aqueous solution by adsorption onto crosslinked poly(4-vinylpyridine/ crotonic acid) and its N-oxide derivative. *Polym. Bull.* (2011) 67:125–140.
79. E. Er, Karbamotiyolilimidamit İçeren Reçine Hazırlanması ve Sulu Çözeltilerden Metal İyonlarının Uzaklaştırılması İçin Kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, Yozgat, 2016.
80. Mckay, G., 1998. Application of surface diffusion model to adsorption of dyes on bagasse pith. *Adsorption* 4 (3&4), 361– 372.
81. H. Jayasanth Kumari , P. Krishnamoorthyc, T.K. Arumugamc, S. Radhakrishnand, D. Vasudevan, An efficient removal of crystal violet dye from waste water by adsorption onto TLAC/Chitosan composite: A novel low cost adsorbent. *International Journal of Biological Macromolecules* 96 (2017) 324–333.

8 ÖZGEÇMİŞ

1994 yılında Akdağmadeni Yozgat’da doğan Halil KAYAALP, ilk, orta ve lise öğrenimini Akdağmadeni’nde tamamlamıştır. 2011 yılında kazandığı Bozok Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Biyosistem Mühendisliği Bölümünü 2015 yılında başarıyla bitirmiştir.

2015 yılında yüksek lisans eğitimine Bozok Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyosistem Mühendisliği Anabilim Dalında başlamıştır. Yrd. Doç.Dr. Serpil SAVCI danışmanlığında **“Vermikompost Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Methylene Blue Boyar Maddesinin Giderilmesi ”** başlıklı teziyle 2017 yılında mezun olmuştur.

İletişim Bilgileri

Adres : Akdağmadeni Pazarcık Köyü YOZGAT

Telefon: 0 (531) 882 58 40

E-posta: halil.kayaalp.hk@gmail.com