

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KAYISI ÇEKİRDEĞİ KABUĞU İLE METİLEN MAVİSİ, MALAHİT YEŞİLİ
VE BAKIR (II) BİYOSORPSİYONU**

FATMA BİLİN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

HAZİRAN 2014

Tezin Başlığı :Kayısı çekirdeği kabuğu ile metilen mavisi, malahit yeşili ve bakır (II) biyosorpsiyonu
Tezi Hazırlayan :Fatma BİLİN
Sınav Tarihi :26.06.2014

Yukarıda adı geçen tez jürimizce değerlendirilerek Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Sınav Jüri Üyeleri

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Yunus ÖNAL
İnönü Üniversitesi

Doç. Dr. Canan AKMİL BAŞAR
İnönü Üniversitesi

Doç. Dr. Tolga DEPCİ
İnönü Üniversitesi

Prof. Dr. Mehmet ALPASLAN

Enstitü Müdürü

ONUR SÖZÜ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Kayısı çekirdeği kabuğu ile metilen mavisi, malahit yeşili ve bakır (II) biyosorpsiyonu” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların, hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

FATMA BİLİN

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KAYISI ÇEKİRDEĞİ KABUĞU İLE METİLEN MAVİSİ, MALAHİT YEŞİLİ VE BAKIR (II) BİYOSORPSİYONU

Fatma BİLİN

İnönü Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

106 +xiii sayfa

2014

Yrd. Doç. Dr. Yunus ÖNAL

Bu tezde, Malatya yöresine ait kayısı çekirdeği kabuğu; boyut küçültme ve yıkama işlemlerinden geçirilerek biyosorplayıcı olarak kullanılmıştır. Sulu çözeltiden metilen mavisi, malahit yeşili ve Cu (II) giderimi incelenmiştir. Zaman, başlangıç çözelti derişim miktarı, sıcaklık, biyosorban parçacık boyutu gibi çeşitli parametrelerin adsorpsiyon mekanizması üzerine olan etkileri incelenmiştir.

Adsorpsiyon kinetiği için değişik sıcaklıklarda kinetik ve izoterm çalışmaları yapıldı. Elde edilen kinetik veriler, yaygın olarak kullanılan yalancı birinci mertebe, yalancı ikinci mertebe ve partikül içi difüzyon kinetik modellerinin bağıntılarında değerlendirilerek hız parametreleri ve korelasyon katsayıları belirlendi. Korelasyon katsayılarından kinetik model tespiti yapıldı. İzoterm verileri ise yaygın olarak kullanılan Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinin bağıntılarında değerlendirilerek, adsorpsiyon denge sistemine ilişkin izoterm parametreleri ile korelasyon katsayıları belirlendi. Van't Hoff denkleminden yararlanarak adsorpsiyon serbest entalpi, entalpi ve entropi gibi termodinamik parametreler hesaplandı.

BET analizi ile kayısı çekirdeği kabuğunun yüzey alanı, gözenek yapısı ve dağılımı belirlenmiştir.

DeneySEL sonuçlar atık sulardan metilen mavisi ve malahit yeşili ve Cu (II) uzaklaştırılmasında kayısı çekirdeği kabuğunun düşük maliyetli adsorplayıcı olarak kullanılabileceğini göstermiştir.

Anahtar kelimeler: Biyosorpsiyon, Kayısı Çekirdeği Kabuğu, Metilen Mavisi, Malahit Yeşili, Bakır, Kinetik, Termodinamik.

ABSTRACT

Master Thesis

BIOSORPTION of METHYLENE'S BLUE, MALACHITE'S GREEN AND COPPER (II) With APRICOT KERNEL SHELL

Fatma BİLİN

Inönü University

Graduate School of Sciences

Department of Chemical Engineering

106+xiii pages

2014

Consultant: Assistant Professor Dr. Yunus ÖNAL

In this thesis, the apricot stones of Malatya region used as a bio-sorption that processed from size reduction and washing procedures. Removal of Copper (II), Methylene's Blue and Malachite's Green from an aqueous solution was analysed. Particularly, different parameters, which effect on the adsorption mechanism such as time, initial quantity of concentrated solution, heat, and particular dimensions of bio-sorption investigated.

Kinetic and isotherm studies carried out in various heats in order to model the kinetics of adsorption. Accumulated kinetic datum was used to determine the speed parameters and correlation coefficients by common methods such as pseudo first

order, pseudo second order and intra-particle diffusion models. Initially, correlation coefficients were used to define the kinetic model, and on the other hand, Isotherm datum taken into account at the relations of Langmuir and Freundlich isotherm models in order to find out the isotherm parameters of the adsorption equilibrium and correlation coefficients. Lastly, Van't Hoff equation was used to calculate the thermodynamic parameters such as free enthalpy, enthalpy and entropy.

BET analysis was performed to determine the surface area of the apricot kernel shell, pore structure and distribution.

Experimental studies indicated that, the biosorbent used in this study could be used as low cost adsorbents for removal of cationic dyes such as methylene blue, malachite green and heavy metals like copper.

Keywords: Biosorption, Apricot kernel shell, Methylene Blue, Malachite green, Copper, Kinetics, Thermodynamics.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım süresince beni yönlendiren, zamanını, ilgisini ve tecrübesini benden esirgemeyen danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Yunus Önal'a,

Tezin deney çalışmalarında ve yazılmasında her türlü yardımı gördüğüm Doç. Dr. Canan AKMİL BAŞAR ve Yrd. Doç. Dr. Çiğdem SARICI Özdemir'e,

Yaşamım boyunca bana her konuda güvenen, bugünlere gelmemde büyük emek sahibi olan, sevgi ve ilgilerini esirgemeyen babam, annem, kardeşlerim ve tüm BİLİN ailesi fertlerine,

Desteği ve sevgisi ile her zaman yanımda olan sevgili nişanlım Özgür TAŞ'a,

Tezin yazım aşamasında manevi destekleri ile motivasyonuma katkıda bulunan arkadaşlarım Suzan ALAN, Çiğdem KAYMAK, Seher YAKUT ve İrem Rojda YILDIZ'a,

Tez çalışmalarımın gerçekleştirilmesinde gerekli laboratuvar imkânlarının ve ekipmanlarının sağlanmasında yardımcı olan İnönü Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü hocalarıma, İnönü Üniversitesi Rektörlüğü'ne, 2011/08 No'lu Proje ile tezimi maddi olarak destekleyen Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi Başkanlığı'na, sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

FATMA BİLİN

Malatya, 2014

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	viii
ÇİZELGELER LİSTESİ.....	xii
ŞİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Amaç.....	2
1.2. Kapsam.....	2
2. KURAMSAL TEMELLER.....	3
2.1. Adsorpsiyon.....	3
2.1.1. Adsorpsiyon Türleri.....	4
2.1.1.1. Fiziksel adsorpsiyon.....	4
2.1.1.2. Kimyasal adsorpsiyon.....	4
2.1.2. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	4
2.1.3. Adsorpsiyon İzotermi.....	6
2.1.4. Adsorpsiyon İzoterm Denklemleri.....	7
2.1.4.1. Langmuir denklemi.....	8
2.1.4.2. Freundlich denklemi.....	9
2.1.5. Adsorpsiyon Kinetiğinde Kullanılan Denklemler.....	9
2.1.5.1. Yalancı-birinci dereceden hız denklemi.....	10
2.1.5.2. Yalancı-ikinci dereceden hız denklemi.....	11
2.1.5.3. İntrapartikül (Partikül içi) difüzyon modeli.....	12
2.1.6. Adsorpsiyonda Kütle Transferi.....	13
2.2. Biyosorpsiyon.....	16
2.4. Adsorpsiyonu (Biyosorpsiyonu) Etkileyen Faktörler.....	18
2.5. Biyosorpsiyonun Diğer Giderim Metotlarıyla Karşılaştırılması.....	19
2.6. Biyosorpsiyon Çalışması İçin Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	21
2.6.1. Metilen Mavisi.....	21
2.6.2. Malahit Yeşili.....	22
2.6.3. Bakır.....	23
2.7. Önceki Çalışmalar.....	25
3. MATERYAL VE METOT.....	32
3.1. Materyal.....	32
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	32
3.1.2. Kullanılan Biyosorbanın Hazırlanması.....	32
3.1.3. Kullanılan Alet ve Düzenekler.....	33
3.2. Yöntem.....	33
3.2.1. BET Yüzey Alanı Ölçümleri.....	33
3.2.2. Başlangıç Derişimi Etkisi.....	33
3.2.3. Adsorpsiyon (Biyosorpsiyon) Deneyleri.....	34
3.2.3.1. Boyar Madde Adsorpsiyonu.....	34
3.2.3.2. Cu (II) Adsorpsiyonu.....	35
3.2.4. Kinetik ve Termodinamik Çalışmalar.....	35
3.2.4.1. Boyar madde adsorpsiyonu kinetik ve termodinamik çalışmalar.....	35

3.2.4.2.	Cu (II) adsorpsiyonu kinetik ve termodinamik çalışmaları.....	36
3.2.5.	Kütle Transferi ve Difüzyon Çalışmaları.....	36
4.	ARAŞTIRMA BULGULARI VE DEĞERLENDİRME.....	37
4.1.	BET Yüzey Alanı.....	37
4.2.	Boya Adsorpsiyonu.....	37
4.2.1.	Boya Konsantrasyon Etkisi.....	37
4.2.2.	İzoterm Çalışmaları.....	39
4.2.2.1.	Langmuir İzoterm Çalışması.....	39
4.2.2.2.	Freundlich İzoterm Çalışması.....	41
4.2.3.	Kinetik Çalışmaları.....	45
4.2.3.1.	Yalancı-birinci mertebe kinetik çalışmaları.....	48
4.2.3.2.	Yalancı-ikinci mertebe kinetik çalışmalar.....	49
4.2.3.3.	Partikül İçi Difüzyon Kinetik Çalışmalar.....	59
4.2.4.	Kütle Transferi ve Difüzyon Çalışmaları.....	69
4.2.5.	Termodinamik Çalışmaları.....	76
4.3.	Cu (II) Adsorpsiyonu.....	81
4.3.1.	Cu (II) adsorpsiyonu için yalancı – birinci mertebe kinetik çalışması.....	82
4.3.2.	Cu (II) adsorpsiyonu için yalancı – ikinci mertebe kinetik çalışması.....	83
4.3.3.	Cu (II) adsorpsiyonu için partikül içi difüzyon kinetik çalışması.....	85
5.	SONUÇ VE ÖNERİLER.....	94
5.1.	Sonuçlar.....	94
5.2.	Öneriler.....	98
6.	KAYNAKLAR.....	99
	ÖZGEÇMİŞ.....	105

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil.2.1.	Adsorpsiyon izoterm tipleri.....	7
Şekil.2.2.	Gözenekli katılarda difüzyon.....	13
Şekil.2.3.	Metilen mavisinin kimyasal yapısı.....	21
Şekil.2.4.	Malahit yeşilinin kimyasal yapısı.....	22
Şekil.4.1	Elek üstü KÇK ile MM adsorpsiyonunda konsantrasyon- yüzde adsorpsiyon değişim grafiği.....	37
Şekil.4.2	Elek altı KÇK ile MM adsorpsiyonunda konsantrasyon- yüzde adsorpsiyon değişim grafiği.....	38
Şekil.4.3	Elek üstü KÇK ile MY adsorpsiyonunda konsantrasyon- yüzde adsorpsiyon değişim grafiği.....	38
Şekil.4.4	Elek altı KÇK ile MY adsorpsiyonunda konsantrasyon- yüzde adsorpsiyon değişim grafiği.....	38
Şekil.4.5.	298 K sıcaklığında elek altı KÇK ile MM adsorpsiyonu için Langmuir İzotermi.....	39
Şekil.4.6.	298 K sıcaklığında elek üstü KÇK ile MM adsorpsiyonu için Langmuir İzotermi.....	40
Şekil.4.7.	298 K sıcaklığında elek altı KÇK ile MY adsorpsiyonu için Langmuir İzotermi.....	40
Şekil.4.8.	298 K sıcaklığında elek üstü KÇK ile MY adsorpsiyonu için Langmuir İzotermi.....	41
Şekil.4.9.	298 K sıcaklığında elek üstü KÇK ile MM adsorpsiyonu için Freundlich İzotermi.....	42
Şekil.4.10.	298 K sıcaklığında elek üstü KÇK ile MM adsorpsiyonu için Freundlich İzotermi.....	42
Şekil.4.11.	298 K sıcaklığında elek üstü KÇK ile MY adsorpsiyonu için Freundlich İzotermi.....	42
Şekil.4.12.	298 K sıcaklığında elek altı KÇK ile MY adsorpsiyonu için Freundlich İzotermi.....	43
Şekil.4.13.	Elek altı KÇK ile farklı sıcaklıklarda MM adsorpsiyon yüzdesinin zamanla değişimi.....	45
Şekil.4.14.	Elek üstü KÇK ile farklı sıcaklıklarda MM adsorpsiyon yüzdesinin zamanla değişimi.....	46
Şekil.4.15.	Elek altı KÇK ile farklı sıcaklıklarda MY adsorpsiyon yüzdesinin zamanla değişimi.....	46
Şekil.4.16.	Elek üstü KÇK ile farklı sıcaklıklarda MY adsorpsiyon yüzdesinin zamanla değişimi.....	47
Şekil.4.17.	Farklı sıcaklıklar için elek altı KÇK ile MM adsorpsiyonunda yalancı-birinci mertebe grafiği.....	48
Şekil.4.18.	Farklı sıcaklıklar için elek üstü KÇK ile MM adsorpsiyonunda yalancı-birinci mertebe grafiği.....	48
Şekil.4.19.	Farklı sıcaklıklar için elek altı KÇK ile MY adsorpsiyonunda yalancı-birinci mertebe grafiği.....	49
Şekil.4.20.	Farklı sıcaklıklar için elek üstü KÇK ile MY adsorpsiyonunda yalancı-birinci mertebe grafiği.....	49

Şekil.4.21.	298 K için elek altı KÇK ile MM adsorpsiyonunda yalancı-ikinci mertebe grafiği.....	50
Şekil.4.22.	308 K için elek altı KÇK ile MM adsorpsiyonunda yalancı-ikinci mertebe grafiği.....	50
Şekil.4.23.	318 K için elek altı KÇK ile MM adsorpsiyonunda yalancı-ikinci mertebe grafiği.....	51
Şekil.4.24.	298 K için elek üstü KÇK ile MM adsorpsiyonunda yalancı-ikinci mertebe grafiği.....	51
Şekil.4.25.	308 K için elek üstü KÇK ile MM adsorpsiyonunda yalancı-ikinci mertebe grafiği.....	52
Şekil.4.26.	318 K için elek üstü KÇK ile MM adsorpsiyonunda yalancı-ikinci mertebe grafiği.....	52
Şekil.4.27.	298 K için elek altı KÇK ile MY adsorpsiyonunda yalancı-ikinci mertebe grafiği.....	53
Şekil.4.28.	308 K için elek altı KÇK ile MY adsorpsiyonunda yalancı-ikinci mertebe grafiği.....	53
Şekil.4.29.	318 K için elek altı KÇK ile MY adsorpsiyonunda yalancı-ikinci mertebe grafiği.....	54
Şekil.4.30.	298 K için elek üstü KÇK ile MY adsorpsiyonunda yalancı-ikinci mertebe grafiği.....	54
Şekil.4.31.	308 K için elek üstü KÇK ile MY adsorpsiyonunda yalancı-ikinci mertebe grafiği.....	55
Şekil.4.32.	318 K için elek üstü KÇK ile MY adsorpsiyonunda yalancı-ikinci mertebe grafiği.....	55
Şekil.4.33.	MM ve MY'nin elek altı KÇK ile adsorpsiyonunda Arrhenius grafiği.....	56
Şekil.4.34.	MM ve MY'nin elek üstü KÇK ile adsorpsiyonunda Arrhenius grafiği.....	56
Şekil.4.35.	Farklı sıcaklıklarda elek altı KÇK ile MM adsorpsiyonunda partikül içi difüzyon kinetik modeli grafiği.....	59
Şekil.4.36.	Farklı sıcaklıklarda elek altı KÇK ile MM adsorpsiyonunda MM'nin adsorban moleküllerinin katı yüzeyine adsorpsiyonu grafiği.....	60
Şekil.4.37.	Farklı sıcaklıklarda elek altı KÇK ile MM adsorpsiyonunda katı yüzeyinden iç kısımlara difüzyon grafiği.....	60
Şekil.4.38.	Farklı sıcaklıklarda elek altı KÇK ile MM adsorpsiyonunda denge difüzyonu bölgesi grafiği.....	61
Şekil.4.39.	Farklı sıcaklıklarda elek üstü KÇK ile MM adsorpsiyonunda partikül içi difüzyon kinetik modeli grafiği.....	61
Şekil.4.40.	Farklı sıcaklıklarda elek üstü KÇK ile MM adsorpsiyonunda MM'nin adsorban moleküllerinin katı yüzeyine adsorpsiyonu grafiği.....	62
Şekil.4.41.	Farklı sıcaklıklarda elek üstü KÇK ile MM adsorpsiyonunda katı yüzeyinden iç kısımlara difüzyon grafiği.....	62
Şekil.4.42.	Farklı sıcaklıklarda elek üstü KÇK ile MM adsorpsiyonunda denge difüzyon bölgesi grafiği.....	63
Şekil.4.43.	Farklı sıcaklıklarda elek altı KÇK ile MY adsorpsiyonunda partikül içi difüzyon kinetik modeli grafiği.....	63

Şekil.4.44.	Farklı sıcaklıklarda elek altı KÇK ile MY adsorpsiyonunda MY'nin adsorban moleküllerinin katı yüzeyine adsorpsiyonu grafiği.....	64
Şekil.4.45.	Farklı sıcaklıklarda elek altı KÇK ile MY adsorpsiyonunda katı yüzeyinden iç kısımlara difüzyon grafiği	64
Şekil.4.46.	Farklı sıcaklıklarda elek altı KÇK ile MY adsorpsiyonunda denge difüzyon bölgesi grafiği.....	65
Şekil.4.47.	Farklı sıcaklıklarda elek üstü KÇK ile MY adsorpsiyonunda partikül içi difüzyon kinetik modeli grafiği.....	65
Şekil.4.48.	Farklı sıcaklıklarda elek üstü KÇK ile MY adsorpsiyonunda MY'nin adsorban moleküllerinin katı yüzeyine adsorpsiyonu grafiği.....	66
Şekil.4.49.	Farklı sıcaklıklarda elek üstü KÇK ile MY adsorpsiyonunda katı yüzeyinden iç kısımlara difüzyon grafiği.....	66
Şekil.4.50.	Farklı sıcaklıklarda elek üstü KÇK ile MY adsorpsiyonunda denge difüzyonu bölgesi grafiği.....	67
Şekil.4.51.	Farklı sıcaklıklarda elek altı KÇK ile MM adsorpsiyonunda zamanla derişim değişim grafiği.....	70
Şekil.4.52.	Farklı sıcaklıklarda elek altı KÇK ile MM adsorpsiyonunda t - Bt grafiği.....	70
Şekil.4.53.	Farklı sıcaklıklarda elek üstü KÇK ile MM adsorpsiyonunda zamanla derişim değişim grafiği.....	71
Şekil.4.54.	Farklı sıcaklıklarda elek üstü KÇK ile MM adsorpsiyonunda t -Bt grafiği.....	71
Şekil.4.55.	Farklı sıcaklıklarda elek altı KÇK ile MY adsorpsiyonunda zamanla derişim değişim grafiği.....	72
Şekil.4.56.	Farklı sıcaklıklarda elek altı KÇK ile MY adsorpsiyonunda t - Bt grafiği.....	72
Şekil.4.57.	Farklı sıcaklıklarda elek üstü KÇK ile MY adsorpsiyonunda zamanla derişim değişim grafiği.....	73
Şekil.4.58.	Farklı sıcaklıklarda elek üstü KÇK ile MY adsorpsiyonunda t - Bt grafiği.....	73
Şekil.4.59.	Elek altı KÇK ile MM adsorpsiyonunda Van't Hoff grafiği.....	77
Şekil.4.60.	Elek üstü KÇK ile MM adsorpsiyonunda Van't Hoff grafiği.....	77
Şekil.4.61.	Elek altı KÇK ile MY adsorpsiyonunda Van't Hoff grafiği.....	78
Şekil.4.62.	Elek üstü KÇK ile MY adsorpsiyonunda Van't Hoff grafiği.....	78
Şekil.4.63.	Elek altı KÇK ile 298 K sıcaklığında Cu (II) adsorpsiyon yüzdesinin zamanla değişimi.....	81
Şekil.4.64.	Elek üstü KÇK ile 298 K sıcaklığında Cu (II) adsorpsiyon yüzdesinin zamanla değişimi.....	82
Şekil.4.65.	298 K sıcaklığı için elek altı KÇK ile Cu+2 adsorpsiyonunda yalancı-birinci mertebe grafiği.....	82
Şekil.4.66.	298 K sıcaklığı için elek üstü KÇK ile Cu (II) adsorpsiyonunda yalancı-birinci mertebe grafiği.....	83
Şekil.4.67.	298 K için elek altı KÇK ile Cu (II) çözeltisinin adsorpsiyonunda yalancı-ikinci mertebe grafiği.....	83
Şekil.4.68.	298 K için elek üstü KÇK ile Cu (II) adsorpsiyonunda yalancı-ikinci mertebe grafiği.....	84
Şekil.4.69.	298 K sıcaklığında elek altı KÇK ile Cu (II) adsorpsiyonunda partikül içi difüzyon kinetik modeli grafiği.....	85

Şekil.4.70.	298 K sıcaklığında elek altı KÇK ile Cu+2 çözeltisinin adsorpsiyonunda Cu (II) iyonlarının adsorban moleküllerinin katı yüzeyine adsorpsiyonu grafiği.....	86
Şekil.4.71.	298 K sıcaklığında elek altı KÇK ile Cu (II) adsorpsiyonunda katı yüzeyinden iç kısımlara difüzyon grafiği.....	86
Şekil.4.72.	Elek altı KÇK ile Cu (II) adsorpsiyonunda 298 K sıcaklığındaki denge difüzyon bölgesi grafiği.....	87
Şekil.4.73.	298 K sıcaklığında elek üstü KÇK ile Cu (II) adsorpsiyonunda partikül içi difüzyon kinetik modeli grafiği.....	87
Şekil.4.74.	298 K sıcaklığında elek üstü KÇK ile Cu (II) adsorpsiyonunda Cu (II) iyonunun adsorban moleküllerinin katı yüzeyine adsorpsiyon grafiği.....	88
Şekil.4.75.	298 K sıcaklığında elek üstü KÇK ile Cu (II) adsorpsiyonunda katı yüzeyinden iç kısımlara difüzyon grafiği.....	88
Şekil.4.76.	Elek üstü KÇK ile Cu (II) adsorpsiyonunda 298 K sıcaklığında denge difüzyon bölgesi grafiği.....	89
Şekil.4.77.	298 K sıcaklığında elek altı KÇK ile Cu (II) çözeltisi adsorpsiyonunda zamanla derişim değişim grafiği.....	90
Şekil.4.78.	298 K sıcaklığında elek üstü KÇK ile Cu (II) çözeltisi adsorpsiyonunda zamanla derişim değişim grafiği.....	90
Şekil.4.79.	298 K sıcaklığında elek üstü KÇK ile Cu (II) çözeltisi adsorpsiyonunda t – Bt grafiği.....	91
Şekil.4.80.	298 K sıcaklığında elek altı KÇK ile Cu (II) çözeltisi adsorpsiyonunda t – Bt grafiği.....	91

ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge No		Sayfa No
Çizelge.2.1.	Bakırın genel özellikleri	23
Çizelge.3.1.	Kullanılan kimyasal maddeler	32
Çizelge.4.1.	MM ve MY'nin 298 K sıcaklığında elek üstü KÇK ile adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich İzoterm sabitleri.....	44
Çizelge.4.2.	MM ve MY'nin 298 K sıcaklığında elek altı KÇK ile adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich İzoterm sabitleri	44
Çizelge.4.3.	Elek altı ve elek üstü KÇK ile metilen MM'nin adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklardaki kinetik sonuçları	58
Çizelge.4.4.	Elek altı ve elek üstü KÇK ile MY'nin adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklardaki kinetik sonuçları	58
Çizelge.4.5.	Elek altı ve elek üstü KÇK ile MM'nin adsorpsiyonunda partikül içi difüzyon çalışması	68
Çizelge.4.6.	Elek altı ve elek üstü KÇK ile MY'nin partikül içi difüzyon sonuçları	69
Çizelge.4.7.	Elek altı ve elek üstü KÇK ile MM için farklı sıcaklıklardaki kütle transferi ve difüzyon katsayıları	75
Çizelge.4.8.	Elek altı ve elek üstü KÇK ile MY için farklı sıcaklıklardaki kütle transferi ve difüzyon katsayıları	76
Çizelge.4.9.	Çizelge.4.9. Elek altı KÇK ile MM ve MY adsorpsiyonunda termodinamik sonuçlar	80
Çizelge.4.10.	Çizelge.4.10. Elek üstü KÇK ile MM ve MY adsorpsiyonunda termodinamik sonuçlar.....	80
Çizelge.4.11.	Elek altı ve elek altı KÇK ile Cu (II) çözeltisinin adsorpsiyonunda 298 K sıcaklığındaki kinetik sonuçları	85
Çizelge.4.12.	Elek altı ve elek üstü KÇK ile Cu (II) çözeltisinin adsorpsiyonunda 298 K sıcaklığında partikül içi difüzyon sonuçları.....	89
Çizelge.4.13.	298 K sıcaklığında elek altı ve elek üstü KÇK ile Cu +2 çözeltisi için kütle transferi ve difüzyon katsayıları	93

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

μ_a	Kimyasal potansiyel
A	Adsorbatın dış yüzey alanı (cm^2/g)
a	Partikül yarıçapı (cm)
Ads	Adsorpsiyon
a_M	Adsorplanan bir molekülün kapladığı alan (m^2)
b	Adsorpsiyon enerjisi veya adsorplanan maddenin adsorplama eğilimi ile ilgili Langmuir izoterm sabiti (L/ mg)
C	Sınır tabaka kalınlığı
C_0	Adsorplanan maddenin başlangıç derişimi (mg/L)
C_e	Adsorplanan maddenin denge derişimi (mg/L)
C_t	t anındaki adsorplanan madde derişimi (mg/L)
D_1	Film difüzyon katsayısı (cm^2/sn)
D_2	Partikül difüzyon katsayısı (cm^2/sn)
E	Enerji
E_a	Adsorpsiyon aktivasyon enerjisi (J/mol)
h	Başlangıç adsorpsiyon hızı (mg/g.dk)
k_1	Yalancı birinci merteye hız sabiti (dk^{-1})
k_2	Yalancı ikinci merteye hız sabiti (g/mg.dk)
KÇK	Kayısı çekirdeği kabuğu
k_f	Adsorplayıcının adsorplama eğilimi ile ilgili Freundlich izoterm sabiti
k_{int}	Molekül içi difüzyon hız sabiti ($\text{mg/g.dk}^{1/2}$)
k_L	Kütle transfer katsayısı (cm/sn)
MM	Metilen mavisi
MY	Malahit yeşili
m	Adsorban kütlesi (g)
n_M	Tek tabaka kapasitesi (mg/g)
Nt	Film tabaka boyunca difüzyon hızı
P	Basınç
p/p_0	Bağıl denge basıncı
s	Saniye
Q_0	Yüzeyin tek tabaka olarak kaplanabilmesi için gerekli miktar (mg/g)
q_e	Dengede adsorplanan madde miktarı (mg/g)
q_t	t zamanında birim adsorbanda adsorbe edilen adsorbat miktarı (mg/g)
R	Gaz sabiti
R_L	Ayrırma faktörü
T	Sıcaklık
t	Zaman
UV/VIS	Ultraviole-visible
ΔG^0	Gibbs serbest enerji değişimi(kJ/mol)
ΔH^0	Entalpi değişimi (kJ/mol)
ΔS^0	Entropi değişimi (kJ/mol. K)

1.GİRİŞ

Ağır metaller, boyalar, ilaç aktif maddeleri vb. maddeler taşıdıkları teknolojik önem nedeniyle çeşitli endüstrilerde yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Bu yaygın kullanım sonucu her türlü ortamdaki konsantrasyonları sürekli artmaktadır. Atık sulardaki mevcut ağır metal iyonları (Cu, Pb, Zn, Mn, Ni, Hg, Cd, Fe, Cr.), ilaç aktif maddeleri, boyalar vb. maddeler suda yaşayan canlılar üzerine toksik etki yaparlar. Bu toksik maddelerin zehirleyici özellikleri insan sağlığını da tehlikeye sokmaktadır. Atık sulardan toksik maddeleri uzaklaştırmak için uygulanan oksidasyon, indirgeme, çöktürme, filtrasyon, buharlaştırma, iyon değiştirme, ters ozmos gibi elektrokimyasal, fiziksel ve kimyasal metotlar genellikle yüksek işletme masrafları gerektirmeleri ve oluşan katı atık çamurlarının zor işlenir olmasından dolayı ticari olarak pratik değildir.

Seyreltik çözeltilerden (1–100 mg/L) toksik maddelerin uzaklaştırılması açısından da yeni metotların geliştirilmesi önemlidir. Biyoteknolojik yaklaşımlar bu gibi sorunları halletmek için, 1980'lerden sonra ortaya çıkmıştır. İlk olarak radyoaktif elementlerin sulu ortamda mikroorganizmalar tarafından doğrudan adsorplandığı gözlenmiş ve bu özelliğin mikroorganizmaların yaşamsal fonksiyonlarından bağımsız olduğu iddia edilmiştir [1]. 1990 'lı yıllardan itibaren biyolojik kökenli maddelerle sulardaki toksik maddelerin uzaklaştırılmasına dayanan çalışmalar başlamıştır [2]. Toksik maddeler, biyokütlenin hücre duvarındaki selüloz yapı içine yakalanabilirler ve takiben selüloz yapı içinde bulunan bağlanma bölgelerine biyosorbe (adsorbe) olurlar. Toksik maddeler, hücre duvarındaki biyopolimerlerde bulunan kimyasal, fonksiyonel gruplarla tutunurlar. Bu uzaklaştırma yolu, metabolik çevrimden bağımsız, biyosorpsiyon veya pasif arıtım olarak bilinir.

Giderimde kullanılan biyokütleyle biyosorbent denir. Biyosorbent olarak alg, mantar, bitkilerin kök, gövde ve yaprakları, meyve, kil, yosun, deniz canlıları vb. kullanılır.

1.1. Amaç

Yukarıda izah edildiği gibi toksik maddelerin sulu ortamlardan giderilmesi üzerine farklı teknolojiler geliştirmek, günümüz de önemli bir araştırma konusudur. Bunlardan biride mutlaka biyosorpsiyon' dur. Bu çalışmada Malatya yöresine ait olan kayısı çekirdeğinin, mevcut kullanılan biyokütlelere alternatif doğal ve elverişli adsorban (biyosorbent) olup olamayacağı konusunda araştırmayı yönlendirmek ve söz konusu malzeme ile bakır ve katyonik boya adsorpsiyonunun (biyosorpsiyonun) en uygun koşullarının tespiti amaçlanmaktadır. Çalışmada adsorban boyutu, başlangıç boya ve bakır (II) konsantrasyonu, sıcaklık, süre gibi parametrelerin adsorpsiyon üzerine etkisi incelenecektir. Alınacak olan deneysel veriler ile adsorpsiyon mekanizması, kinetiği ve termodinamik özelliklerinin tespiti gerçekleştirilecektir.

1.2. Kapsam

Bu tez çalışmasında kayısı çekirdeği kabukları temizlendikten sonra öğütülerek tamamına yakını 500 mikron boyutuna gelecek şekilde elenecektir. Elde edilen kayısı çekirdeği kabuğu BET yüzey analizör teknikleri kullanılarak yüzey alanı, gözenek boyutu ve dağılımı karakterize edilecektir. Sulu çözeltide boya çözeltileri ve bakır iyonu konsantrasyonu UV/VIS spektrofotometresi kullanılarak ölçümler yapılacaktır. Hem elek altı hem de elek üstündeki kayısı çekirdeği kabukları kullanılarak kesikli adsorpsiyon prosesi ile bakır (II) , metilen mavisi ve malahit yeşili için adsorpsiyon denge çalışması, kinetik çalışma ve termodinamik çalışmaları yapılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1.Adsorpsiyon

Atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyine tutunmasına adsorpsiyon, tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon, katı maddeye adsorplayıcı, katı yüzeyinde tutunan maddeye ise adsorplanan adı verilir.

Adsorpsiyon olayında, katı yüzeyinde adsorbe edilen miktar, sıcaklığa, basınca ve adsorbe edilecek madde ile yüzey arasındaki enerjiye bağlıdır. Bundan dolayı adsorbe edilen madde miktarı;

$$w = f(T, P, E) \quad 2.1.1$$

şeklinde verilir.

Adsorplayıcı ile adsorplanan arasında sıcaklık sabit tutulursa, enerjide sabit olduğundan gaz fazından adsorpsiyon işleminde yalnızca basınca, çözeltiden adsorpsiyonda ise yalnızca derişime bağlı olarak değişmektedir. Bu durumda adsorplanan madde miktarının basınçla ya da derişimle değişimini veren diyagramlara adsorpsiyon izotermi denir.

Adsorplayıcı ve adsorplanan yanında basınç da sabit tutulursa adsorplanan madde miktarı yalnızca sıcaklığa bağlı olarak değişir. Bu durumda adsorplanan madde miktarının sıcaklıkla değişimini veren çizgilere adsorpsiyon izobarı denir.

Bir gram adsorplayıcı yığınının bir molekül tabakası ile yani monomoleküler olarak kaplanması için gerekli madde miktarına tek tabaka kapasitesi denilmektedir. Bu tabakanın alanı adsorplayıcının bir gramının sahip olduğu alana eşittir [3].

2.1.1.Adsorpsiyon Türleri

2.1.1.1.Fiziksel adsorpsiyon

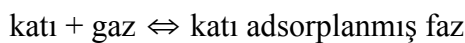
Fiziksel adsorpsiyon işleminde, adsorplayıcı ile adsorplanan arasında bir Van der Waals etkileşimi vardır (bir dispersiyon veya dipolar etkileşim gibi). Van der Waals kuvvetleri, uzaktan etkili olması ile birlikte zayıf etkileşimlidir ve bir tanecik fiziksel olarak adsorplandığında salınan enerji yoğunlaşma enerjisi ile aynı mertebededir. Böyle küçük enerjiler, örgü titreşimleri halinde adsorplanabilirler ve termik hareketler şeklinde dağıtılırlar. Yüzey boyunca çarpıp zıplayan bir molekül enerjisini giderek kaybedecek ve sonunda yüzeye bağlanacaktır. Fiziksel adsorpsiyonlar çok tabakalı olup, çoğu fiziksel adsorpsiyon tersinirdir [4].

2.1.1.2.Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon işleminde ise; moleküller veya atomlar genellikle bir kovalent bağ oluşumu ile yüzeye yapışırlar ve katı yüzeyinde, koordinasyon sayılarını maksimuma çıkaracak yerler bulmaya çalışırlar. Yüzey ile en yakın adsorplanmış atom arasındaki uzaklık, kimyasal adsorpsiyon için tipik olarak fiziksel adsorpsiyondan daha kısadır. Kimyasal olarak adsorplanmış bir molekül, yüzey atomlarının doymamış elektronlarını karşılamak için parçalanabilir ve kimyasal adsorpsiyonun bir sonucu olarak, yüzeyde bu moleküllerde oluşan parçaların var olması katı yüzeylerin reaksiyonları katalizlemesine neden olmaktadır. Kimyasal adsorpsiyonlar tek tabakalı olup, tersinmezdir [4].

2.1.2.Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişimi, entropi değişimi, serbest entalpi değişimi ve denge sabitini belirlemek için adsorpsiyon olayı termodinamik olarak incelenmektedir. Bir gazın bir katı üzerindeki adsorpsiyon dengesi;



şeklindedir.

Adsorpsiyon olayı, sabit sıcaklık ve sabit basınç altında kendiliğinden meydana gelen bir olaydır. Bu nedenle adsorpsiyon sırasındaki serbest entalpi değişimi yani, adsorpsiyon serbest entalpisi ΔG daima eksi işaretli olmaktadır. Herhangi şartlarda ΔG değişimi;

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad 2.1.2.a$$

Standart şartlar için;

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad 2.1.2.b$$

şeklinde verilmektedir.

Adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi, ΔS ve adsorpsiyon entalpi değeri ΔH 2.1.2.a eşitliği ile sıcaklığa bağlı kalarak farklı değişimler göstermektedir. Adsorplayıcının kütleindeki artma ya da azalma ölçülerek adsorplanan madde miktarı bulunmaktadır. Çözeltiden adsorpsiyon sırasında çözeltinin derişimindeki düşmeden, gaz adsorpsiyonu sırasındaki sabit sıcaklık ve sabit hacimdeki gazın hacminden, gazın basıncıdaki azalma yolu ile adsorplanan madde miktarına geçilebilir [3].

Sabit sıcaklık ve sabit basınçta kurulan adsorpsiyon dengesi sırasında adsorplanmış fazın μ_a kimyasal potansiyeli(kısmi molar serbest entalpi);

$$\mu_a = \mu_o + RT \ln [p/p_o] \quad 2.1.3$$

$$\ln [p/p_o] = [\mu_a - \mu_o] / RT = \Delta G^0 / RT \quad 2.1.4$$

$$\Delta G^0 = RT \ln [p/p_o] = -RT \ln K \quad 2.1.5$$

şeklinde olacaktır.

Adsorpsiyon sırasındaki standart entalpi değişimi $\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$ değeri ve standart entropi değişimi ΔS° değerleri Van't Hoff denklemi ile hesaplanmaktadır. Van't Hoff eşitliği;

$$\ln K = - (\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}) / RT + \Delta S^{\circ} / R \quad 2.1.6$$

şeklinde verilmektedir.

2.1.3. Adsorpsiyon İzotermi

Sıvı-katı dengesi için, adsorpsiyon izotermi için yapılan ilk sistematik sınıflandırma 1940'da Brunauer, Deming, Denning ve Teller tarafından ortaya atılmıştır. Bu izotermi oluşumunu etkileyen bazı faktörler vardır. Bunlar;

- Adsorban tipi
- Adsorplanan tipi
- Gaz ve katı yüzey arasındaki moleküllerin etkileşimidir.

Şekil.2.1 de 6 tip adsorpsiyon izotermi şematik olarak verilmektedir. Daha çok sıvı fazından adsorpsiyon için bazı özellikleri tespit etmek üzere düzenlenen bu izotermi bazıları, çözeltiden adsorpsiyon içinde geçerlidir.

Şekildeki p/p_0 bağıl denge basıncını, c/c_0 ise bağıl denge derişimini göstermektedir. Buradaki p_0 doymun buhar basıncını, c_0 ise doymun çözeltinin derişimini göstermektedir. Bu izoterm tiplerini açıklayacak olursak;

Tip I. Bu izoterm ile mikro gözenekli katıların, kimyasal olarak adsorpsiyonu tanımlanmaktadır. Bu mikro gözeneklerin dolması, kısmen düşük basınçlarda ($p/p_0 < 0,1$) meydana gelmektedir. Adsorpsiyon $p/p_0 = 0,5$ 'de tamamlanmaya başlamaktadır.

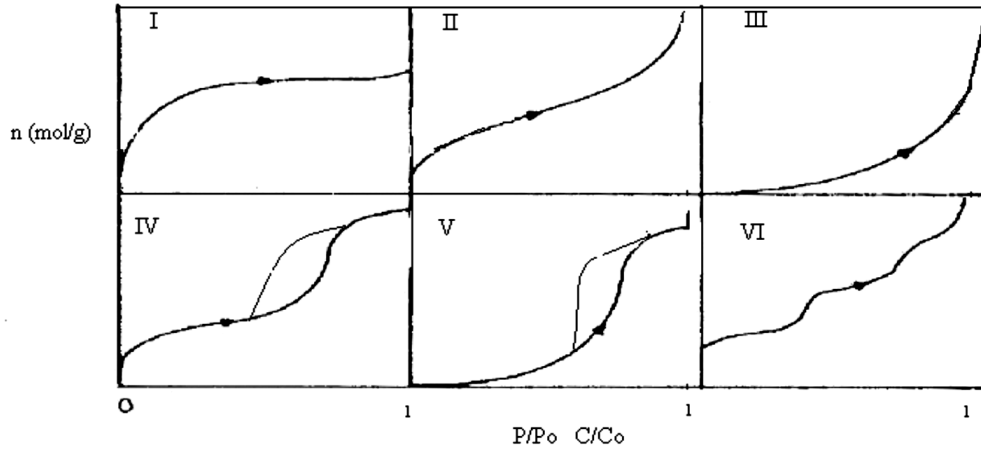
Tip II. Bu izoterm tipi gözenekli olmayan ya da gözenek şekilleri farklı olan, katılardaki fiziksel adsorpsiyonu tanımlamaktadır. Tip II izotermi mikro gözeneklilik ve mezo gözenekliliğin karışımı olan maddelerde gözlenmektedir.

Tip III. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Adsorpsiyon gücü çok düşük olan katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır.

Tip IV. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Şekil incelendiğinde adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermlerinin farklı yollar izlemesine adsorpsiyon histerizisi denir. Bu durumda dar ağızlardan dolan gözeneklerin geniş ağızlardan boşalması için açıklanır. Genellikle mikro ve mezo gözenekler içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır.

Tip V. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Adsorpsiyon gücü düşük olan mikro gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir.

Tip VI. Basamaklı olan bu izoterm tipine çok az rastlanmaktadır. Mikro gözenekler yanında farklı boyutlarda mezo gözenek grupları içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir [5-6, 3- 4].



Şekil.2.1. Adsorpsiyon izoterm tipleri [5]

2.1.4. Adsorpsiyon İzoterm Denklemleri

Adsorpsiyon izotermelerini ve adsorpsiyon verilerini değerlendirebilmek için çok sayıda denklem türetilmiştir. En yaygın kullanılan denklemler Langmuir,

Freundlich, Dubinin-Radushkevich ve Temkin izoterm modelleridir. Bu denklemlerden Langmuir ve Freundlich denklemi tez kapsamında kullanılmıştır. Bunlar aşağıda özetlenmiştir.

2.1.4.1.Langmuir denklemi

Amerikalı bilim adamı Irving Langmuir(1881-1957) tarafından 1916 yılında kimyasal adsorpsiyon için çok basit bir izoterm denklemi türetilmiştir [7]. Tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon ve çözeltiden adsorpsiyon için de geçerli bir denklemdir. Bu denklem üç varsayıma dayanmaktadır;

1. Adsorpsiyon tek tabakalı kaplamanın ötesine geçemez.
2. Bütün adsorpsiyon bölgeleri eşdeğerdir, yüzey mikroskopik düzeyde mükemmel derecede düzgündür.
3. Belirli bir yörede adsorblanacak bir molekülün tutunma yeteneği komşu yörelerin boş ya da dolu olmasından bağımsızdır.

Langmuir denklemi;

$$q_e = (Q_0 b C_e) / (1 + b C_e) \quad 2.1.7$$

Denklem 2.1.7'nin doğrusallaştırılmasıyla denklem 2.1.8 elde edilir:

$$(C_e/q_e) = (1/Q_0 b) + (C_e/Q_0) \quad 2.1.8$$

C_e değerine karşılık C_e/q_e değeri grafiğe geçirilerek kaymadan b ve eğimden Q₀ değerleri bulunur. Langmuir tipi adsorpsiyon prosesleri aşağıda denklemi verilen R_L boyutsuz ayırma faktörüne göre adsorpsiyonun durumu hakkında sonuç verilir [7].

$$R_L = 1 / (1 + b C_0) \quad 2.1.9$$

R_L değerinin 1'den büyük çıkması durumunda adsorpsiyon işlemi elverişsiz, 1'e eşit olması durumunda lineer, 0 ile 1 arasında bir değer olması durumunda

istemli (kendiliğinden gerçekleşen) ve 0 olması durumunda ise tersinmez olmaktadır [8].

2.1.4.2. Freundlich denklemi

Langmuir denkleminin türetilmesinde düşünülen ideal olarak temiz ve homojen olmayan katı yüzeyindeki adsorpsiyonlar için Alman Fizikokimyacı Herbert Max Finley Freundlich (1880-1941) tarafından geliştirilmiş bir denklemdir.

$$q_e = k_f \times C_e^{1/n} \quad 2.1.10$$

şeklinde ifade edilir. Burada k_f ve n değerleri her sıcaklık için bir sabittir. Denklemin lineer formu;

$$\ln q_e = \ln k_f + (1/n) \ln C_e \quad 2.1.11$$

şeklinde ifade edilir [9].

Denklem 2.1.11'e göre, $\ln q_e$ 'ye karşı $\ln C_e$ grafiğinin eğim ve kayma değerlerinden sırasıyla $1/n$ ve k_f belirlenir. $1/n$ değerinin 0-1 arasında yer alması adsorpsiyon olayının istemli olduğunu işaret eder. Bu değer sıfıra yaklaştıkça adsorplayıcı yüzeyinin heterojenliğinin artması anlamına gelmektedir. Ayrıca $1/n$ değerinin 1'e çok yakın olması Langmuir izoterm modeline de uyumlu olduğunu gösterir [10].

2.1.5. Adsorpsiyon Kinetiğinde Kullanılan Denklemler

Adsorpsiyon işleminin zamana bağlılığı adsorpsiyon kinetiği olarak adlandırılmaktadır. Heterojen katı yüzeylerinde denge teorisinde meydana gelen gelişim ile birlikte, heterojen yüzeylerde adsorpsiyon ve desorpsiyon kinetik teorisinde gelişmiştir.

Adsorpsiyon işleminde zamana bağlı olarak gelişen kinetik olaylar;

- Ara yüzeye doğru moleküllerin difüzyonu (dış difüzyon, yığın difüzyon)

- Gözeneklerin içine doğru moleküllerin difüzyonu (iç difüzyon)
- Yüzeyde moleküllerin difüzyonu (yüzey difüzyonu)
- Adsorpsiyon ve/veya desorpsiyon işleminin başlaması şeklindedir.

Mikro gözeneklerde difüzyon genellikle Fick yasası ile açıklanmaktadır. Kinetik işlemde toplam hız, en yavaş heterojen hızı aracılığı ile hesaplanmaktadır. Gözeneksiz ve mikro gözenekli katılarda gözenek içerisine difüzyon ihmal edilebilir. Bu durumda adsorpsiyon kinetiği ara yüzeyde, moleküllerin difüzyonu ve adsorpsiyon ya da desorpsiyon ile olmaktadır.

Adsorpsiyon kinetiğini açıklamak amacı ile birçok denklem türetilmiştir.

Bunlardan bazıları;

- 1.Yalancı birinci dereceden hız,
- 2.Yalancı ikinci dereceden hız,
3. Elovich,
4. Bangham,
5. Modifiye Freunlich,
6. Molekül içi difüzyon denklemleridir.

Bu tez kapsamında Yalancı birinci dereceden hız, Yalancı ikinci dereceden hız ve Molekül içi difüzyon denklemleri kullanılmış olup, bunlara ait açıklamalar bu bölüm altında sunulmuştur.

2.1.5.1.Yalancı-birinci dereceden hız denklemi

1898’de Lagargren tarafından ortaya konulan, bu adsorpsiyon hız eşitliği [11];

$$(dq/dt)=k_1(q_e-q) \quad 2.1.12$$

denklemi şeklinde verilmektedir.

Eşitlik $t=0$ da $q=0$ ve $t=t'$ de $q=q_t$ sınır şartlarına göre lineer forma dönüştürülürse;

$$\log((q_e - q_t)) = \log q_e - (k_1/2.303)t \quad 2.1.13$$

şeklinde olacaktır. Burada;

t' ye karşılık $\log(q_e - q_t)$ grafiğe geçirildiğinde eğimi $k_1/2.303$, kayması $\log q_e$ olan bir doğru elde edilmektedir [12].

2.1.5.2.Yalancı-ikinci dereceden hız denklemi

Yalancı ikinci dereceden hız denklemi Ho ve Mckay tarafından;

$$(dq/dt) = k_2(q_e - q_t)^2 \quad 2.1.14$$

şeklinde verilmektedir [13, 14].

Eşitlik lineer forma getirildiğinde;

$$(t/q_t) = (1/k_2 q_e^2) + (1/q_e)t \quad 2.1.15$$

şeklini alır. Bu denklemde;

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

t değerine karşılık t/q_t değeri grafiğe geçirildiğinde doğrunun eğiminden q_e değeri, kaymadan hız sabiti (k_2) bulunmaktadır. Bu değerler kullanılarak başlangıç adsorpsiyon hızı 'h' aşağıdaki denklem ile hesaplanır.

$$h = k_2 q_e^2 \quad 2.1.16$$

Aktivasyon enerjisi (E_a), adsorpsiyon olayının fiziksel ve kimyasal olarak gerçekleştiği hususunda yararlı bilgiler vermektedir. Literatürde, aktivasyon

enerjisinin 5-40 kJ/ mol arasında yer alması durumunda olayın fiziksel, 40-800 kJ/mol arasında yer alması durumunda ise kimyasal olduğunu ifade ettiği belirtilmektedir [15] E_a , Denklem 2.1.17'den belirlenir.

$$\ln k = \ln A - (E_a/RT) \quad 2.1.17$$

2.1.5.3. Partikül içi (İntrapartikül) difüzyon modeli

Çözeltilerden adsorpsiyon yoluyla taneciklerin uzaklaştırılma mekanizması ya sınır tabaka difüzyonu ya da parçacık içi difüzyon veya her ikisi ile karakterize edilir. Genelde, adsorpsiyon işleminin ardışık dört basamak üzerinden gerçekleştiği ileri sürülmüştür.

1. Taneciğin yığın çözeltilerden taşınması
2. Adsorplayıcı parçacıklarını çevreleyen sınır tabaka difüzyonu
3. Taneciklerin adsorplayıcı içine difüzyonu (parçacık içi difüzyon)
4. Adsorplayıcı içinde ve dış yüzeyinde adsorpsiyon ve desorpsiyon

1 ve 4 basamaklarının 2 ve 3 basamaklarına göre çok hızlı olduğu, bu nedenle 1 ve 4 basamaklarının hız belirleyici basamak olmadığı, tüm adsorpsiyon sürecinin hızını, hızı en yavaş olan 2. veya 3. basamakların belirlediği ifade edilmektedir [16].

Adsorpsiyon sürecine ve kinetiğine difüzyon etkisi şu şekilde ifade edilmiştir [17].

$$q_t = k_{int} t^{1/2} + c \quad 2.1.18$$

şeklindedir.

Weber-Morris modeline göre adsorpsiyonda gözenek difüzyonu gerçekleşiyorsa, $t^{1/2}$ değerlerine karşılık q_t değerleri grafiğe geçirildiğinde orijinden

geçen bir doğru elde edilir [18]. Bu durumda gözenek difüzyonu hız belirleyici basamaktır.

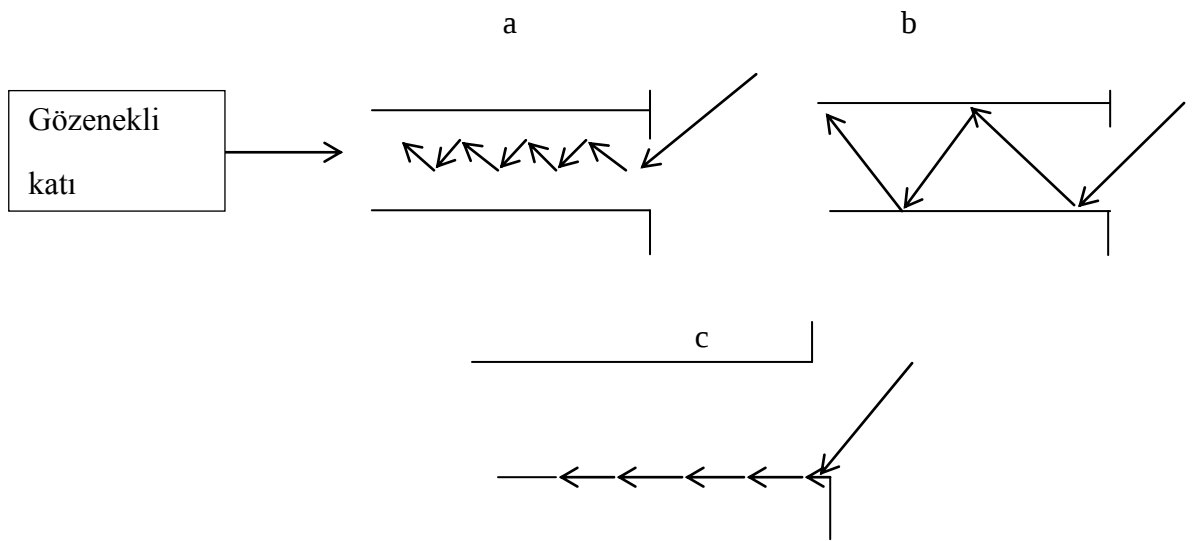
Tanecik içi difüzyon modeli eğrisinin orijinden geçmesi, sınır tabaka etkisinin olmadığını ve tanecik içi difüzyonun hızı kontrol eden basamak olduğunu göstermektedir. Sınır tabaka difüzyonu ve tanecik içi difüzyon basamaklarının her ikisinin de etkin olduğu durumda ise eğri orijinden geçmemekte ve kayma değeri sınır tabaka difüzyonu etkisini göstermektedir [19].

2.1.6. Adsorpsiyonda Kütle Transferi

Difüzyon, maddelerin çok yoğun ortamdan az yoğun ortama taşınmasıdır. Fizikokimyada ise moleküllerin kinetik enerjilerine bağlı olarak rastgele hareketlerine denir.

Difüzyon olayı içerisinde katılara difüzyon ayrı incelenmiş ve katı içindeki difüzyonda üç farklı difüzyon ele alınmıştır.

- a-Moleküler difüzyon,
- b-Knudsen difüzyonu,
- c-Yüzey difüzyonu (Geçiş bölgesi difüzyon).



Şekil.2.2.Gözenekli katılarda difüzyon [20]

Şekil.2.2. de bu üç difüzyon modeli ile ilgili şematik gösterim verilmektedir.

Moleküllerin ortalama serbest yol uzunluğu λ , gözeneklerin çapından daha küçük ise moleküller gözenek duvarının varlığını hissetmeden, moleküler difüzyon ile, azalan konsantrasyon yönünde, katı içerisinde hareket etmektedirler. Ancak ortalama serbest yol, gözeneklerin çapından daha büyük ise moleküller birbirleri ile çarpmadan, önce duvar ile çarpışma olasılığına sahip olmaktadır. Böylece hem gözenek duvarına, hem de birbirlerine çarpışmaları sonucu ilerleyen moleküllerin bu hareketine, Knudsen Difüzyonu denir. Bundan başka gözenek yüzeyine bir noktaya tutunan molekül, yüzeyi terk etmeden, yüzey üzerinde azalan konsantrasyon yönünde kayabilmektedir. Buna da yüzey difüzyonu adı verilmektedir. Çoğu uygulamalarda bu yüzey difüzyonu önem taşımadığından, Knudsen ve moleküler difüzyonu yanında ihmal edilebilmektedir [20].

Adsorpsiyon prosesinde zaman ile difüzyon arasındaki ilişki J. Crank [21] tarafından;

$$(q_e/q_t) = 6(Dt/a^2)^{1/2} \left\{ \pi^{-1/2} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \text{ierfc} (na/Dt^{1/2}) \right\} - 3(Dt/a^2) \quad 2.1.19$$

şeklinde verilmektedir.

Adsorpsiyonun ilk süreleri içerisinde $D=D_1$ olarak alınırsa eşitlik 2.1.19

$$(q_t/q_e) = 6(D_1/\pi a^2)^{1/2} t^{1/2} \quad 2.1.20$$

şeklini almaktadır.

Adsorpsiyon da denge oluşuncaya kadar geçen sürelerde ise 2.1.19 eşitliği;

$$(q_t/q_e) = 1 - (6/\pi^2) \sum_{n=1}^{\infty} (1/n^2) \exp \{ (-Dn^2 \pi^2 t)/a^2 \} \quad 2.1.21$$

şeklini almaktadır.

2.1.21 eşitliği matematiksel çözümler yapıldıktan sonra yeniden yazılırsa;

$$(1-(q_t/q_e))=(6/\pi^2) \exp\{(-D_2\pi^2/a^2)t\} \quad 2.1.22$$

Eğer;

$$B= \{(D_2\pi^2/a^2)\} \quad 2.1.23$$

şeklinde alınırsa; 2.1.22 eşitliği;

$$\{1-(q_t/q_e)\}=(6/\pi^2) \exp[-Bt] \quad 2.1.24$$

halini almaktadır. Bu denklem lineerleştirilirse;

$$Bt= -0,4977-\ln\{1-(q_t/q_e)\} \quad 2.1.25$$

eşitliği elde edilir.

Sınır tabaka boyunca dış difüzyon, gözenekli partikülde iç difüzyon kütle transferi yardımıyla gerçekleşmektedir. Bu kütle transferi;

$$N_t=k_L A(C_r-C_e) \quad 2.1.26$$

şeklinde ifade edilmektedir. Burada;

N_t : Film tabaka boyunca difüzyon hızı

k_L : Kütle transfer katsayısı (cm/sn)

A : Adsorbatın dış yüzey alanı (cm²/g)

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

C_e : Dengede adsorbat konsantrasyonu (mg/L) ‘dur.

$$q_t=\{(C_0-C)V/W\} \quad 2.1.27$$

eşitliğini kullanarak 2.1.26 eşitliği tekrar düzenlendiğinde;

$$N_t = -V(dC_t/dt) = m(dq_t/dt) \quad 2.1.28$$

bulunmaktadır. $C_t=C_0$ ve $C_e=0$ $t=0$ başlangıç şartları alınır;

$$(N_t)_{t \rightarrow 0} = k_L A C_0 \quad 2.1.29$$

olmaktadır.

2.1.15'den gelen k_2 değeri, 2.1.28 ve 2.1.29 eşitlikleri kullanılarak kütle transfer katsayısı k_L ;

$$k_L = (mk_2 q_e^2 / C_0 A) \quad 2.1.30$$

olarak bulunmaktadır [22].

2.2. Biyosorpsiyon

Bir çözeltiden biyokütle ile biyolojik olarak parçalanamayan metal ve boya gibi kirliliklerin uzaklaştırılmasında kullanılan tekniktir.

Biyosorpsiyon, ölü ya da inaktif biyolojik materyaller tarafından toksik maddelerin tutulması olarak tanımlanabilir. Bu tanımla birlikte genellikle biyosorpsiyon olgusu daha çok ölü biyokütleyle adsorpsiyon ile özdeşleştirilmektedir.

Adsorpsiyon atıksuların arıtılmasında daha kolay uygulanabilirliği ve daha etkili olması bakımından diğer metotlarla karşılaştırıldığında daha cazip görülmektedir. Son yıllarda bilim adamları adsorpsiyon prosesinde çeşitli biyosorplayıcılar kullanımına odaklanmıştır [23]. Geçtiğimiz yıllarda birçok araştırmacı çeşitli düşük maliyetli materyaller kullanarak çeşitli kirleticilerin atık sularından giderimi için araştırmalar yapmıştır. Örneğin ahşap sanayinin bir yan ürünü olan talaş, katı yakıt ya da ambalajlama materyali olarak kullanılmakta, maliyeti ihmal edilecek çok düşük düzeydedir [24]. Talaş, yapısında lignin, hemiselülöz,

selülöz gibi organik bileşikler bulundurduğu için, boyarmadde, metal ve diğer kirleticilerin adsorpsiyonunda kullanılmıştır [25]. Talaş gibi birçok katı atık örneğin çim atıkları [26], muz atıkları [27, 28], kabak çekirdeği kabukları [29], ananas sapları [30], fıstık kabuğu [31], buğday kabukları [32] vb. gibi bitkisel atıklar düşük maliyetli hatta maliyetsiz oluşları ve doğada bol miktarda bulunmaları nedeniyle adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmışlardır.

Literatürde ve uygulamalarda aktif karbonun boya ve diğer safsızlıkların gideriminde kullanılan en iyi adsorban olduğu belirlenmiştir fakat maliyeti yüksektir. Ekonomik, kolay uygulanabilen ve yüksek etkiye sahip adsorplayıcılara ihtiyaç duyulmaktadır. Bu nedenle aktif karbon yerine genellikle daha düşük adsorpsiyon kapasiteli ve düşük maliyetli adsorplayıcılar geliştirilmeye çalışılmış ve çalışılmaktadır. Boya içeren atık suların renksizleştirilmesi için bakteri, mantar ve algler dâhil olmak üzere mikroorganizmalar yaygın olarak kullanılmaktadır [33]. Aynı zamanda endüstriyel atıklar ve tarım atıkları da ağır metal ve boya gideriminde kullanılmaktadır. Sulu çözeltilerden ağır metal ve boya giderimi için çeşitli biyomateriyallerle sorpsiyonunun gerçekleştirildiği büyük uygulamalar bulunabilmektedir [34]. Ayrıca, atık maddelerin bazı fiziksel ve kimyasal metotlarla ön arıtım işlemine tabi tutulması biyosorpsiyon kapasitesini arttırmaktadır. Biyosorpsiyonda kullanılacak biyokütleler seçilirken göz önünde bulundurulması gereken en önemli faktör biyokütlenin kökenidir. Endüstriyel uygulamalarda toz halde kullanılan biyokütlenin, arıtma işleminin ardından ayrıştırılmasının zor olması, büyük miktarlarda biyokütle kaybı gibi sorunların yaşanması olasıdır. Buna çözüm olarak araştırmacılar biyokütlenin, biyopolimerik ya da polimerik matris içerisinde sabitlenmesini denemişlerdir. Biyokütle düşük yoğunluklu, zayıf mekanik dayanıklılığa sahip ve sert olmayan küçük partiküllerden oluşur. Bu yüzden biyokütleler serbest halde kullanıldıkları gibi immobilize edilerek de kullanılabilirler. İmmobilizasyon sistemi biyokütleye; doğru boyut, mekanik dayanıklılık, sertlik ve gözenekli yapı sağlar. İmmobilizasyonda silika jel, sepiolit, gözenekli cam, poliüretan köpük gibi destek maddeleri kullanılmaktadır. İmmobilize edilmiş biyokütlelerin serbest halde olanlara göre kullanım süresi, mekanik dayanıklılık ve çözelti ortamından kolay ayrılması gibi üstünlükleri vardır. Tabi ki bu yöntemin önemli dezavantajları da vardır. Biyokütleye uygulanan bu ön işlem, maliyeti

arttırdığı gibi organik kütle transfer kinetiklerini de ters yönde etkilemektedir. Bunun yanında biyokütlenin bir kısmı immobilize edildiği yatağın içinde kalacağından molekül bağlama verimliliği düşmektedir [35].

2.3. Adsorpsiyonu (Biyosorpsiyonu) Etkileyen Faktörler

1. Sıcaklık: Adsorpsiyon işlemi genellikle ısı veren bir tepkime biçiminde gerçekleşir. Bu nedenle azalan sıcaklık ile adsorplanan miktar artar. Adsorpsiyon olayı endotermik ise sıcaklık arttıkça adsorplanan miktar artarken, ekzotermik ise sıcaklık arttıkça adsorplanan miktar azalır.

2. Yüzey Alanı: Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğundan adsorpsiyon büyüklüğü özgül yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorplayıcının partikül boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonu artırır [36]. Adsorplayıcının parçacık boyutunun azalması ile adsorplama kapasitesinin arttığı belirlenmiştir [37].

3. Çözünen maddenin cinsi ve özellikleri: Çözeltilerden adsorpsiyonda çözünen maddenin çözünürlüğü adsorpsiyon dengesi için kontrol edici bir faktördür. Genel olarak çözünen maddenin çözünürlüğü adsorpsiyon hızı ile sıvı fazdaki arasında ters bir ilişki vardır. Bu “Lundelius” kuralıdır. Suda çözünebilen (hidrofilik) bir madde, suda daha az çözünen (hidrofobik) diğer bir maddeye göre daha az adsorbe olacaktır. Çözünürlük arttıkça çözücü-çözünen bağı kuvvetlenir ve adsorpsiyon derecesi azalır [36]. Aynı şekilde hidrofilik ve hidrofobik olmak üzere iki grup içeren bir molekülün hidrofobik ucu tutunmayı sağlayacaktır [38]. Çoğu zaman herhangi bir organik bileşiğin zincir uzunluğu arttıkça sudaki çözünürlüğü azalır. Çünkü karbon sayısı arttıkça bileşik hidrokarbona daha çok benzer (Traube Kuralı). Hidrokarbon yapı ağır bastıkça da çözünenin hidrofob özelliği artar. Hidrofob maddeler tercihi olarak adsorplanır [36]. İyonize olmuş maddeler nötral maddelere göre daha az adsorbe olacaktır. Genel olarak maddelerin nötral olduğu pH aralıklarında adsorpsiyon hızı artar [38]. Çok bileşenli çözeltiler içerisinde bulunan bir madde, saf olarak bulunduğu çözeltideki durumuna göre daha az adsorbe olur. Bunun nedeni aynı çözücüde birlikte bulunduğu diğer maddelerle olan adsorbe olma rekabetidir [38].

4. **pH:** Hidronyum (H^+) ve hidroksil (OH^-) iyonları kuvvetli adsorbe olduklarından dolayı diğer iyonların adsorpsiyonunda da çözelti pH'ı etkilidir. Ayrıca asidik ve bazik bileşiklerin iyonizasyon derecesi de adsorpsiyonu etkiler [36]. pH'ın artmasıyla negatif yüklü bölgeler artar ve pozitif yüklü bölgeler azalır, adsorplayıcı üzerindeki negatif yüklü yüzey bölgeleri elektriksel itmeden dolayı boya anyonlarının adsorpsiyonunu tercih etmez [39].
5. **Nem:** Adsorplayıcı yüzeyinde tutunmuş olan su molekülleridir. Yüzey alanını azalttıkları için adsorpsiyonu da azaltırlar.
6. **Modifikasyon:** Adsorplayıcı yüzeyine farklı fonksiyonel gruplar bağlayarak adsorplayıcı yüzeyinin yapısını değiştirme işlemidir. Bu işlem sonucu adsorpsiyon artırılabilir veya azaltılabilir.
7. **Çalkalama hızı:** Çalkalama hızı arttıkça adsorplayıcı ve adsorplanan moleküllerinin çarpışma olasılığı artacağından dolayı adsorpsiyon hızı artar.
8. **Çalkalama süresi:** Çalkalama süresi arttıkça adsorplayıcı ve adsorplanan moleküllerinin çarpışma süresi artacağından dolayı adsorpsiyon artar ve bir süre sonra dengeye ulaşılır.

2.4. Biyosorpsiyonun Diğer Giderim Metotlarıyla Karşılaştırılması

Atıksulardan ağır metal ve boyar madde gideriminde kullanılan metodlar:

1- Hiperfiltrasyon (ters osmoz) yöntemi (Reverse osmosis): Çözeltideki çözünmüş tuzları yüksek basınçta yarı geçirgen bir zar kullanarak filtre eden bir işlemidir [40]. Ters osmoz, osmotik basınçtan daha büyük bir basınçta yarı geçirgen bir zar ile ağır metallerin ortamdan ayrılmasıdır. Ama bu yöntem pahalı bir yöntemdir.

2- Elektrodializ (Electrodialysis): Yarı geçirgen iyon-seçici membran kullanarak çözeltinin iyonik komponentlerinin ayrılmasına dayanan bir işlemdir [40]. Bu işlemde, iyonik bileşikler (ağır metaller) yarı geçirgen iyon seçici bir membran kullanılarak ayrılır. İki elektrot arasına bir elektriksel potansiyelin uygulanması nispeten elektrotlara doğru anyon ve katyonların göç etmesine neden olur. Fakat bu yöntemin dezavantajı pahalı bir işlem olmasıdır. Aynı zamanda işlemde oluşan metal hidroksitleri membranı tıkayabilir.

3-Ultrafiltrasyon (Ultrafiltration): Atık su belirli gözenek boyutundaki geçirgen zarın bir tarafında basınç altında bulunur. Gözenek boyutundan küçük tüm maddeler membrandan geçer, büyük boyutlular kirli su tarafında kalır. Bu metodun dezavantajı ise çok fazla miktarda çamur oluşumudur.

4- İyon Değişimi (Ion exchange): Çözünmeyen bir değiştirme materyaline bağlanmış bir iyon turunun, çözeltideki aynı yükte farklı iyonla yer değiştirmesine dayanan bir işlemdir [40]. Bu işlemde, seyreltik çözeltilerden metal iyonları bir iyon değişim reçinesinde elektrostatik kuvvetlerle tutulan iyonlarla yer değiştirir. Bu yöntemin dezavantajı ise yüksek maliyetli olması ve sadece belirli iyonları üstelik kısmen uzaklaştırmasıdır.

5- Kimyasal Çöktürme: Bazı ağır metaller, çeşitli inorganik iyonlar ve fosforun çöktürülmesi genellikle alüminyum, ya da demir tuzları gibi çöktürücülerin eklenmesiyle yapılır [40]. Metallerin çöktürülmesi şap, kireç, demir tuzları ve diğer organik polimerler gibi çöktürücülerin ortama ilave edilmesi ile gerçekleştirilir. Dezavantajı ise, işlem sonunda üretilen toksik maddeler içeren büyük miktarda çamur üretmesidir.

6- Fotoremediasyon: Toprak, sediment ve metal içeren suyun belli bitkiler kullanılarak temizlenmesi işlemidir. Bu prosesin uzun sürmesi ve bitkinin yeniden kullanımının zor olması sistemin dezavantajlarındandır.

Biyosorpsiyonun tüm bu konvansiyonel arıtma metotlarına göre en önemli avantajları [41].

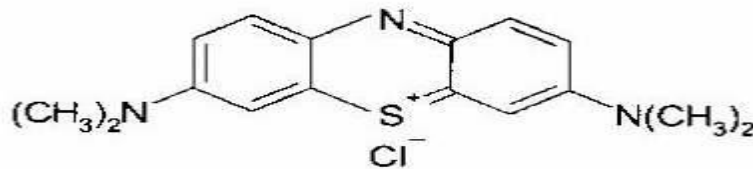
- Biyokütlenin besin çözeltilerinde gelişimini sağlamak için pahalı besleyici maddelere ihtiyaç olmadığından çalışma ortamında artık besin maddeleri veya metabolik yan ürünler bulunmaz.
- Biyokütle, endüstriyel atıklardan veya doğada bulunan organizmalardan elde edilebilir.
- Biyosorpsiyon sürecinde, canlı organizmalar için gerekli olan fizyolojik şartlar aranmaz.

- Cansız biyokütle, bir iyon değıştirici gibi davrandığından dolayı olay kısa bir zamanda (birkaç dakika-saat) tamamlanır.
- Diğer bir deyişle, biyosorpsiyon işlemi geniş bir pH, adsorplanan madde derişimi ve sıcaklık aralığında gerçekleşebilir.
- Biyokütle üzerinde adsorplanan madde kolaylıkla desorplanabilir.
- Biyosorpsiyon işlemi, çevre kirliliğinin kontrolünde uygulanan diğer kimyasal işlemlere nazaran oldukça düşük maliyetlidir.
- Cansız biyokütlenin hücrelerinde metabolik faaliyetler olmadığından dolayı biyolojik işlemlerin ilerleyişı sınırlıdır. Ayrıca biyosorpsiyonda dengeye çabuk gelinmesi bazı sorunlara yol açabilir [42, 34].

2.5. Biyosorpsiyon Çalışması İçin Kullanılan Kimyasal Maddeler

2.5.1. Metilen Mavisi

Katyonik bir boyar madde olan metilen mavisinin (bazik mavi 9) (MM) kimyasal formülü $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$, molekül ağırlığı 373.90 g/mol'dur. Şekil.2.3 metilen mavisinin açık kimyasal formülünü göstermektedir. Metilen mavisi koyu yeşil renkli toz kristallerden oluşmuştur ve kokusuzdur. Metilen mavisinin çalışmamız için seçilme sebebi, boyanın adsorpsiyon yeteneğinin yüksek olması ve tekstil endüstrisi başta olmak üzere sanayide en çok kullanılan boyar madde olmasıdır [43]. Metilen mavisi kimya, biyoloji ve tıp gibi alanlar başta olmak üzere tekstil, kâğıt, deri ve plastik endüstrisinde en çok kullanılan boyarmaddelerden biridir [44]. Metilen mavisinin UV/VIS'daki maksimum dalga boyu 625 nm'dir.



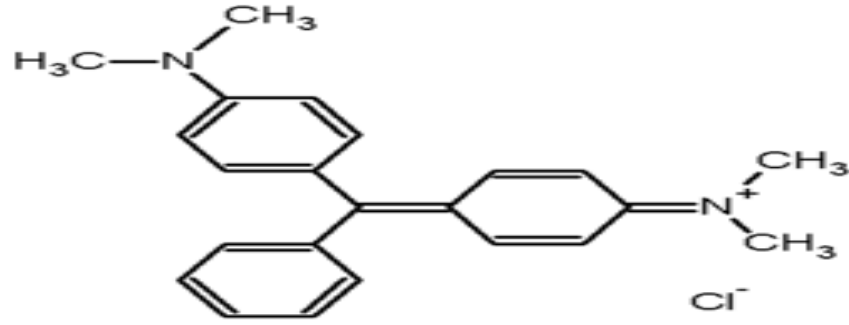
Şekil.2.3. Metilen mavisinin kimyasal yapısı [43]

Metilen mavisine maruz kalındığında gözde yanmalar meydana gelebilir, yutulduğunda gastrointestinal sisteme (mide-bağırsak sistemi) ishal, bulantı oluşumuna sebep olacak şekilde zarar verir. Ayrıca uzun süreli solunduğunda,

methemoglobinemi, siyanoz (morarma hastalığı), konvulsiyon (kasılma hastalığı), dispnesi (nefes darlığı) gibi hastalıklara neden olmaktadır [43].

2.5.2. Malahit Yeşili

Kapalı formülü $C_{23}H_{25}N_2Cl$ olan katyonik (bazık) (MY) bir boyar maddedir. Benzaldehit ve dimetil anilinden elde edilen malahit yeşili trifenilmetan yapısındadır. Anilin yeşili veya benzaldehit yeşili olarak da bilinir. Sanayide ipek, yün, deri, pamuğu da mordanlandıktan sonra boyamada kullanılır [45]. Malahit yeşilinin UV/VIS'daki maksimum dalga boyu 700 nm'dir.



Şekil 2.4. Malahit yeşilinin kimyasal yapısı [45]

Malahit yeşili boyamada kullanılan zehirli bir kimyasal maddedir. Suda çözündüğü zaman, deniz canlıları için antiseptik, parazit önleyici, mantar ve bakteriyel enfeksiyonlarını önleyici özellik gösterir. Bakteriyolojide boyar madde olarak kullanılır. Kullanım alanları; ipek, deri ve kağıt için boyar maddedir. Balık yumurtalarındaki 'saprolegria' adı verilen bir mantar hastalığını önler. Hücrelerin ve kültür örneklerinin mikroskopik analizi için boyar madde olarak kullanılır. Gimza boyama metodunda bakteri bir boyar madde ile kırmızıya boyanır. Malahit yeşili ise bakterilerin daha iyi görünmesi amacıyla bakterileri mavi-yeşil bir renge boyar. Leuco-malahit yeşili kriminal uygulamalarda, görünürde yok olmuş kanları ortaya çıkarmak amacıyla kullanılır. Kandaki hemoglobin, renksiz leuco-malahit yeşili ile hidrojen peroksitle birlikte tepkimeye girer. Leuco-malahit yeşili, kromatik forma

dönüşür ve bu yüzden renk yeşile döner. Böylece kan ortaya çıkmış olur. Bakteri endosporlarını direkt olarak boyar. pH indikatörü olarak kullanılır.

2.5.3.Bakır

Periyodik tablonun I B grubunda yer alan, kırmızımsı renkte, ısıyı ve elektriği çok iyi ileten, çok sert olmadığı için kolayca levha ve tel haline getirilebilen bir metaldir [46]. Bakır (II)'nin UV/VIS'daki maksimum dalga boyu 460 nm'dir. Bakırın genel özellikleri Çizelge.2.1.'de verilmiştir.

Çizelge.2.1.Bakırın genel özellikleri

Atom Numarası	29
Atom Yarıçapı (A^0)	1.17
İyon Yarıçapı (A^0)	Cu^{1+} : 0.96 Cu^{2+} : 0.69
Elektronegatiflik	1.9
Erime Noktası (0C)	1083
Kaynama Noktası (0C)	2595
Yoğunluğu (20^0C de) (g/cm^3)	8.92
Yükseltgenme Basamağı	+1, +2
Birinci İyonlaşma Enerjisi (kj/mol)	745
İkinci İyonlaşma Enerjisi (kj/mol)	1958
Üçüncü İyonlaşma Enerjisi (kj/mol)	3354
Elektrik İletkenliği ($\mu.ohm^{-1}$)	0.593
Elektron Dağılımı	(Ar) $3d^{10} 3s^1$
İzotoplar	63 (%69.09) 65 (%30.91)

Doğal bakır yeryüzünün birçok yerinde bazaltlı lavların temel bileşeni olduğu gibi, bakır bileşiklerinden indirgenmiş metal halinde de bulunabilir. Bakır, havanın ve deniz suyunun etkilerine karşı dayanıklıdır ama uzun süre açık havada kaldığında

üstünde yeşil renkli ince bir koruyucu bakır karbonat katmanı oluşturur. Organizmanın sindirim sırasında demirin ve C vitamininin (askorbik asit) yükseltgenmesi ve emilimi için gerekli bir elementtir. Ayrıca kanın oksijen taşıyıcı bileşeni olan hemoglobinin oluşumunda katalizör görevi vardır. Bağırsakların enzim etkinliğiyle yakından ilgili olan bakır, kan plazmasıyla vücut dokularına taşınır.

Sıcakkanlı hayvanlarda kan proteini hemoglobinde bulunan demirin üstlendiği dokulara oksijen taşıma görevini soğukkanlı yumuşakçalar ile kabuklularda kan proteini olan hemosiyaninin bileşimindeki bakır yerine getirir. İnsanlarda da eser element halinde bulunan bakır, hemoglobin oluşumunda katalizör rolü oynar [47].

Su kaynaklarının sınıflarına bağlı kalite kriterlerine göre bakır I.Sınıf suda 20 μ g Cu /L, II. Sınıf suda 50 μ g Cu /L, III. Sınıf suda 200 μ g Cu /L, IV. Sınıf suda >200 μ g Cu /L olmalıdır. Deniz suyunda olması gereken kriter 0.01 mg Cu / L dir [48].

Dünyada üretilen bakırın önemli bir bölümü elektrik sanayisinde kullanılır, geri kalan kısmı da diğer metallerle karıştırılarak alaşım haline getirilir. Bakırın günlük hayatımızda kullandığımız birçok bileşiği vardır. Cu_2O , çürümeyi önleyici boyalara, camlara, porselen sırlarına, seramiklere kırmızı renk vermek ve tarım zararlısı mantarları yok etmek için kullanılır. CuCl , birçok organik tepkimelerde katalizör görevi vardır. Ayrıca petrol ürünlerinde renk ve kükürt giderici, selülozda nitrat giderici, sabun, katı yağ ve sıvı yağlarda yoğunlaştırıcı olarak kullanılır. CuS , güneş pilleri, fosforlu boyalar, elektrotlar ve bazı katı yağlayıcıların üretiminde kullanılır. CuO , camların, porselen sırlarının ve yapay mücevherlerin yapımında mavi-yeşil tonlarında renk verici, ayrıca petrol gazlarında kükürt giderici ve yükseltgeme katalizörü olarak kullanılır. Ayrıca kereste ve ağaç eşyaların korunmasında, kumaşların boyanmasında, mikrop öldürücü, yem katkı maddesi ve seramiklere renk verici olarak kullanılır. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ tarımda böcek öldürücü, mikrop öldürücü, yem ve toprak katkı maddesi olarak kullanılır. Ayrıca bazı bakır bileşiklerin hazırlanmasında hammadde, analitik kimyada ayıraç, pillerde ve

elektrolitik kaplama banyolarında elektrolit, tıpta deri üstünden uygulanan mantar öldürücü, bakteri öldürücü ve doku büzücü olarak kullanılır [49].

Yetişkin bir insanda 100-150 mg kadar bakır bulunur. Besinler yardımıyla günde ortalama 3.7 mg bakır özümlemeye vücuda girer. Vücutta aşırı miktarda biriken bakır karaciğerde tahribat yapar, gözlerde ise görüş sahasında bozukluklara neden olur. Karaciğer sirozu ile kan hastalıkları da kronik bakır zehirlenmelerinin sonucudur [50]. Bakırın düşük derişimleri dahi sudaki organizmalar ve insan hayatı için zehirlilik etkisi oluşturmaktadır [51]. Dünya Sağlık Örgütü yönetmeliğine göre bakırın içme suyunda bulunması gereken miktar maksimum 1.5 ppm 'dir [52]. Bakırın sularda fazla bulunması özellikle bakteri, deniz yosunları (ya da algler), balıklar ve mantarlar için de zehirlidir [53].

2.7. Önceki Çalışmalar

Son yıllarda, nüfustaki hızlı artış, enerji ve besin yetersizliği, düzensiz kentleşme, plansız ve bilinçsiz endüstrileşme insanların aşırı tüketim isteği, baş döndürücü hızla gelişen teknolojik ilerlemeler beraberinde çevre kirliliği sorununun önemini iyice hissettirir hale getirmiştir.

Söz konusu sorunların çözümlenmesinde önemli rol oynayan teknolojik gelişmeler, insanlığın yararına birçok yeni ve alternatif ürünler sunarken küçümsenmeyecek oranda ve nitel-nicel yönden oldukça farklı atıklar oluşmaktadır. Bu tür katı ve sıvı atıkların arıtmaları mevcut konvansiyonel arıtım süreçleri ile yeterli düzeyde yapılamamaktadır. Bunun yanında etkili bir arıtım ise, ilgili endüstri kuruluşlarına pahalıya mal olmaktadır.

Bu nedenle, günümüzde tekstil, deri, ilaç, kâğıt, boya, plastik elektro kaplama ve kozmetik gibi birçok endüstri kuruluşlarının önemli sorunu olan bu tür atıkların arıtımında; ekonomik yönden ucuz, pratik uygulamalarda kolaylık sağlayacak arıtım süreçlerine yönelik geniş bilimsel araştırmalar yapılmaktadır. Çevre kirliliğini artıran ve çevre dengesinin bozulmasında önemli rol oynayan endüstri kuruluşlarının başında, atık sularında boyarmadde ve ağır metal içeren kuruluşlar gelmektedir. Etkili bir arıtım yapılmaması durumunda bu tür atıkların göl, nehir, deniz, okyanus

gibi alıcı ortamlara deşarj edilmesi, suda yaşayan ve bu suyu kullanan canlı sistemleri ve çevresi için oldukça toksik olmaktadır. Atık suların bünyesinde bulunabilecek ağır metaller ve boyalar, organik bileşikler gibi biyolojik olarak bozundurulamazlar. Bazı boyarmaddeler ve ağır metallerin yaygın kullanımları onların atık su içerisinde istenmeyen derişimlerde olmasına yol açar. Bu nedenle boyarmaddeler ve ağır metaller önemli bir çevre sorunudur. Endüstriyel atık sularda boyarmadde ve ağır metal toksik derişimlerinin varlığı önemli çevre problemlerini beraberinde getirmektedirler.

Boyarmadde ve ağır metallerin endüstri atıklarından uzaklaştırılması için mevcut fiziksel ve kimyasal süreçlerin yerini alacak bilimsel çalışmalar vardır. Bu çalışmalar da bitkisel atıkların adsorban olarak kullanılabileceği konusunda araştırmalar hala devam etmektedir. Bu atıkların sorpsiyon çalışmalarının, düşük maliyetli oluşu ve daha düşük derişimlere uygulanabilirliği bakımından diğer fiziksel ve kimyasal arıtma işlemlerine alternatif olabileceği görülmüştür. Yaygın olarak kullanılan endüstriyel absorbanlar arasında çevre kirliliğini kontrol amacıyla, en çok kullanılan absorbanlar, yüksek gözenekliliğe sahip aktif karbonlardır. Ancak, üretim maliyetinin yüksek oluşu nedeniyle son zamanlarda, bunun yerine, bu amaçla düşük maliyetli tarımsal atıklar üzerinde değişik kirleticilerin sudan uzaklaştırılması çalışmalarına sıkça rastlanmaktadır. Bunlardan bazıları, aşağıda verilmiştir.

Vucurovic ve ark. [54], şeker pancarı posası üzerinde metilen mavisi biyosorpsiyonunu denge temas süresi, başlangıç derişimi ve pH'a bağlı olarak incelemişler ve maksimum metilen mavisi adsorplama kapasitesini 298 K ve pH 8'de, 714.29 mg/g olarak belirlemişlerdir.

Han ve ark. [55], nilüfer yaprakları üzerinde metilen mavisi adsorpsiyonunun pH, başlangıç derişimi, adsorplayıcı dozu, denge temas süresi, iyonik şiddet ve sıcaklığa bağlı olarak incelemişler ve nilüfer yapraklarının maksimum metilen mavisi adsorplama kapasitesini 293 K'de 221.7 mg/g olarak belirlemişlerdir.

Belala ve ark. [56], sulu çözeltiden metilen mavisi biyosorpsiyonu için hurma çekirdekleri ve palmiye ağacı atıklarını düşük maliyetli adsorplayıcılar olarak kullanmışlardır. Çalışmada metilen mavisi biyosorpsiyonu üzerine sıcaklık, başlangıç derişimi ve denge temas süresi etkisi incelenmiştir. Hurma çekirdekleri ve palmiye

ağacı atıklarının maksimum metilen mavisi adsorplama kapasitesi 343 K'de sırasıyla 43.47 ve 39.47 mg/g olarak belirlenmiştir.

Hameed ve ark. [9], sulu çözeltiden metilen mavisi giderimi için ananas saplarını düşük maliyetli adsorplayıcı olarak kullanmışlardır. Kesikli yöntemle yapılan deneysel çalışmada, metilen mavisi giderimi üzerine başlangıç derişimi, denge temas süresi ve pH etkisi incelenmiş olup kinetik ve izoterm çalışmalar yapılmıştır. Ananas saplarının maksimum metilen mavisi adsorplama kapasitesi 303 K'de 119 mg/g olarak bulunmuştur.

Ceyhan ve ark. [57], tarafından yapılan çalışmada, iğde çekirdeği renk immobilizasyonu için formaldehit ile muamele edilerek adsorpsiyon işleminde kullanılmıştır. Adsorpsiyon işlemi üzerine, ortam pH'ı, boyarmadde konsantrasyonu, adsorbent miktarı ve ortam sıcaklığının etkileri ayrı ayrı incelenmiştir. İğde çekirdeği kullanılarak malahit yeşili adsorpsiyonunu için elde edilen verilerin Langmuir izotermine uyduğu tespit edilmiştir. Langmuir izotermine göre maksimum adsorplanan boyarmadde miktarı 28.33 mg.g^{-1} olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyonun dengeye eriştiği süre 100 mg.L^{-1} için 60 dakika olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon hızının ikinci dereceden kinetik modele uyduğu tespit edilmiştir. Adsorpsiyon Gibbs serbest enerjisi 3172.19 J, Entalpisi 6396 J.mol^{-1} ve Entropi $10.72 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Malahit yeşilinin çözeltiden uzaklaştırılmasında iğde çekirdeğinin uygun olduğu tespit edilmiştir.

Senthilkumaar ve ark. [58], tarafından yapılan çalışmada, kaju kabuklarıyla sulu çözeltiden Cu(II) iyonlarının giderimi kesikli adsorpsiyon tekniği kullanılarak çalışılmıştır. Cu(II) biyosorpsiyonu üzerine pH, adsorplayıcı dozu, denge temas süresi, başlangıç, metal derişimi ve sıcaklık gibi çeşitli sistem değişkenlerinin etkisi araştırılmıştır. Kaju kabukları üzerinde maksimum Cu(II) adsorpsiyonu pH 5'te 20 mg/g bulunmuştur.

Aydın ve ark. [59], tarafından yapılan çalışmada, sulu çözeltiden Cu(II) iyonları gideriminde, ham buğday kabukları ve Reactive Orange 122 ile Modifiye edilen buğday kabukları adsorplayıcı olarak kullanılmıştır. Cu(II) biyosorpsiyonu üzerine, denge temas süresi, sıcaklık ve pH etkisi incelenmiş, modifiye edilen

buğday kabuklarının, doğal buğday kabuklarından daha fazla Cu(II) iyonları adsorpladığı belirlenmiştir.

Pehlivan ve ark. [60], tarafından yapılan çalışmada, arpa samanı atıklarıyla sulu çözeltiden Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyonu çeşitli fizikokimyasal parametreler eşliğinde incelenmiştir. Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının arpa samanı atıklarının yüzeyinde kompleksleşme, kemisorpsiyon ve iyon değişimi mekanizmalarıyla tutunduğu belirtilmiş olup maksimum Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyonu pH 6'da sırasıyla 4.64 ve 23.20 mg/g bulunmuştur.

Amarasinghe ve Williams [61], tarafından yapılan çalışmada, Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının sulu çözeltiden giderimi için düşük maliyetli adsorplayıcı olarak çay atıkları kullanılmıştır. Metal biyosorpsiyonu üzerine, adsorplayıcı dozu, başlangıç derişimi, adsorplayıcı parçacık boyutu ve çözeltim pH' etkisi araştırılmıştır. Maksimum Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyonu pH 5-6 aralığında sırasıyla 48 ve 65 mg/g olarak belirlenmiştir.

Moussavi ve Khosravi [62], adsorplayıcı olarak fıstık kabuğu atıklarını metilen mavisi adsorpsiyonu için kullanmışlardır. pH (2-10), adsorplayıcı dozu (0.5-3 g L⁻¹), MM başlangıç derişimi (100-400 mg L⁻¹), zaman (1-70 dk) ve sıcaklık (20-50 °C) gibi farklı deneysel parametrelerin etkisi araştırılmıştır. MM'nin maksimum adsorplandığı pH, 8 olarak gölemlenmiştir. Deneysel veriler adsorplayıcı dozunun uzaklaştırma yüzdesini etkileyen önemli bir parametre olduğunu göstermiştir. MM konsantrasyonu 300 mg L⁻¹'den 100 mg L⁻¹'ye düştüğü zaman uzaklaştırma yüzdesi belli bir zamanda % 94.6'dan % 99.7'ye yükselmiştir. Kinetik analizler sonucu; deneysel verilerin yalancı- ikinci dereceden tepkime kinetik modeli ile uyum sağladığı ve sistemi en iyi tanımlayan izoterm modelinin Langmuir izoterm modeli olduğu görülmüştür. Sıcaklığın artmasıyla; maksimum adsorpsiyon kapasitesi 389 mgg⁻¹'den 602 mgg⁻¹'a yükselmiştir. Termodinamik parametreler, olayın kendiliğinden gerçekleşen fiziksel bir süreç olduğunu göstermiştir.

Abdel Salam ve ark. [62], atık sulardan Cu (II) ve Zn (II) ağır metallerinin uzaklaştırılması için kömürleştirilmiş yer fıstığı kabuğu, uçucu kül ve doğal zeolit

gibi düşük maliyetli adsorplayıcıları kullanarak adsorpsiyon davranışlarını incelemiştir. pH, zaman ve başlangıç metal derişimi gibi parametrelere bağı olarak çalışılmıştır. Fıstık kabuğundan elde edilen kömür ve doğal zeolit adsorplayıcı olarak kullanıldığında optimum pH 6 ve uçucu kül kullanıldığında optimum pH 8 olarak bulunmuştur. Uçucu kül ve fıstık kabuğundan elde edilen kömür üzerinde denge temas süresi 2 saat olarak belirlenirken, doğal zeolit üzerinde 3 saat olarak belirlenmiştir. Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri kullanılarak adsorpsiyon parametreleri hesaplanmıştır. Ancak deneysel verilerin Langmuir izoterm modeli ile daha iyi uyum sağladığı görülmüştür. Endüstriyel atık sulardan Cu (II) ve Zn (II) ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında bu adsorplayıcıların adsorpsiyon kapasiteleri uçucu kül < yer fıstığı kabuğundan elde edilen kömür < doğal zeolit şeklinde bulunmuştur.

Jain ve Jayaram [63], Hindistan'a özgü bir tür elma ağacı kabuğundan yaptıkları adsorplayıcıyı, metilen mavisini ve menekşe kristali boyalarına karşı kullanmışlardır. Yapılan çalışmalarda pH, boyarmadde konsantrasyonu ve sıcaklığın adsorpsiyon üzerindeki etkileri incelenmiştir. Veriler, Langmuir izoterminin sistemi iyi bir şekilde temsil ettiğini göstermiş ve adsorpsiyon kapasiteleri menekşe kristali boyarmaddesi için 130 mg g⁻¹ ve MM için 95.2 mg g⁻¹ bulunmuştur. Tepkime yalancı-ikinci dereceden tepkime kinetik modeli ile yürümüştür. Tepkime endotermik olup, sıcaklık arttıkça entropi artmıştır.

Witek-Krowiak ve ark. [64], sıcaklık, pH ve biyosorplayıcı dozunun bir fonksiyonu olarak fıstık kabuğu ile sulu çözeltiden Cu (II) ve Cr (III) iyonlarının biyosorpsiyonunu incelemiştir. Her bir metal için optimum sorpsiyon koşulları araştırılmıştır. Deneysel veriler Langmuir, Freundlich, Sips ve Redlich-Peterson izoterm modelleri ile karakterize edilmiştir. Tepkime yalancı-ikinci dereceden tepkime kinetik modeli ile yürümüştür. Cu (II) iyonu için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 25.39 mg g⁻¹ ve Cr (III) iyonu için 27.86 mg g⁻¹ olarak bulunmuştur.

Uddin ve ark. [65], metilen mavisini gidermede çay atığını kullanmıştır. Temas süresi, metilen mavisini derişimi, adsorplayıcı miktarı ve pH gibi çeşitli parametrelerin etkisi incelenmiştir. Sistem 5 saatte dengeye gelmiştir. Langmuir izotermi sistem verilerini iyi bir şekilde temsil etmiş ve sistem verileri yalancı-

ikincidereceden tepkime kinetik modeline uymuştur. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 85.16 mg/g olarak bulunmuştur.

Nasuha ve ark. [66], atık çayı kullanarak kesikli adsorpsiyon tekniği ile metilen mavisinin giderimi üzerinde çalışmıştır. Çalışmalar 50-500 mg L⁻¹ derişim, 3-12 çözelti pH'sı, 0,05-1 g adsorplayıcı miktarı ve 30-50 °C sıcaklıklar arasında yapılmıştır. Langmuir adsorpsiyon izotermi sistemi daha iyi temsil etmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sıcaklık arttıkça artmış ve 50°C'de 156 mg g⁻¹'a ulaşmıştır. Tepkimenin yalancı-ikinci dereceden tepkime kinetik modeli ile yürüdüğü saptanmıştır. Adsorplayıcının reaksiyon başlangıcı ve sonundaki FT-IR ve SEM görüntüleri çekilerek sonuçlar yorumlanmıştır.

Bouزيد ve ark. tarafından [67], sulu çözeltiden Cu (II) iyonlarının atık çamur ve elma kabuğu ile giderimini ve de bu iki adsorplayıcının giderim verimlerini karşılaştıran bir çalışma yapılmıştır. Deneyler kesikli olarak çalışılmış olup, temas süresinin, pH'ın, adsorplayıcı miktarının ve sıcaklığın bakır iyonlarının (Cu²⁺) giderimine etkisi araştırılmıştır. Kesikli deneyler sonucunda pH'ın adsorpsiyon üzerinde önemli bir etkisi olduğu, pH ve adsorplayıcı miktarının artmasıyla bakır gideriminin arttığı tespit edilmiştir. Adsorpsiyon deneyleri atık çamur ve elma kabuğu için yapılmıştır ve her iki adsorplayıcı için de Langmuir izoterminin uygun olduğu tespit edilmiştir. Atık çamur ve elma kabuğunun bakırı adsorplama kapasiteleri sırayla maksimum 5.71 mg g⁻¹ ve 6.98 mg g⁻¹olarak hesaplanmıştır. Deneysel sonuçlar, yüksek pH ve sıcaklıklarda adsorpsiyonun daha elverişli olduğunu göstermiştir. Termodinamik çalışmalar sonucunda ΔG , ΔS , ΔH değerleri iki ayrı adsorplayıcı için de hesaplanmıştır ve adsorpsiyon reaksiyonunun elektrostatik kuvvet ile artan fiziksel bir süreç olduğu söylenmiştir.

Hameed ve Ahmad [68], sarımsak kabuğunu metilen mavisi adsorpsiyonu için kullanmıştır. Çalışmalar 25-200 mg L⁻¹ derişim aralığında, 4-12 pH ve 30-40-50 °C'de yapılmıştır. Freundlich izotermi sistemi iyi bir şekilde temsil etmiştir. Sıcaklık artışı ile adsorpsiyon kapasitesi 82.64 mg g⁻¹'dan 142.86 mg g⁻¹'a artmaktadır. Sistemin yalancıikinci dereceden tepkime kinetik modeli ile yürüdüğü saptanmıştır.

Pekkuz ve ark. [69], kavak ağacından elde edilmiş talaş ile sulu çözeltiden metanil sarısı ve metilen mavisi adsorpsiyonunu kinetik ve termodinamik olarak incelemişlerdir. Elde edilen kinetik veriler yalancı-birinci dereceden tepkime kinetik modeli, yalancı-ikinci dereceden tepkime kinetik modeli ve tanecik içi difüzyon modeli denkleminde uygulanmış ve yalancı-birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti, yalancı-ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti ve gözenek difüzyon hız sabitini hesaplamışlardır.

Tsai ve ark. [70], bira atıklarını metilen mavisi giderimi için kullanmıştır. Elde edilen kinetik verilerin yalancı-ikinci dereceden tepkime kinetik modeli ile uyum sağladığı görülmüştür. 25 °C sıcaklıkta adsorpsiyon kapasitesi 4.92 mg g⁻¹ olarak bulunmuştur.

Pavan ve ark. [71], bir tür meyve atığını (Pasiflora edulis Sims. f. Flavicarpa Degener) metilen mavisi giderimi için kullanmışlardır. Çalışmalar oda sıcaklığında gerçekleştirilmiş, çalkalama zamanı ve pH gibi parametrelerin adsorpsiyon üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Sistem 56 saatte dengeye gelmiş ve alkali ortamda (pH=9) daha yüksek verim elde edilmiştir.

Bu çalışmada da, bu alanda dünya literatürlerine katkı sağlamak üzere, yeni tür adsorplayıcı olarak Malatya yöresine ait kayısı çekirdeği kabuğu olan tarımsal atık kullanıldı. Sulu çözeltiden bazı kirleticileri giderme özelliğini test etmek üzere, model adsorplananlar olarak katyonik boyarmadde olan metilen mavisi (MM), malahit yeşili (MY) ve bakır metali kullanılmıştır.

3.MATERYEL VE YÖNTEM

3.1.Materyal

3.1.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu çalışmada, metilen mavisi (MM), malahit yeşili (MY), bakır sülfat pentahidrat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), amonyak (NH_3), sodyum dietilditiyokarbomat gibi kimyasallar kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan kimyasallar; Carlo-Erba, Merck firmalarından temin edilmiştir. Kullanılan kimyasal maddeler Çizelge.3.1.'de gösterilmiştir.

Çizelge.3.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Kullanılan maddenin adı	Kimyasal formülü	Firma ismi	Ürün No
Metilen mavisi	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Merck	M1159430100
Malahit yeşili	$\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{ClN}_2$	Carlo-Erba	491304
Bakır sülfat penta hidrat	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Merck	M1027901000
Amonyak	NH_3	Merck	M1054222500
Sodyum dietilditiyokarbomat	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NNaS}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Merck	M 106689

3.1.2.Kullanılan Biyosorbanın Hazırlanması

Çalışmada biyosorban olarak kullanılacak olan kayısı çekirdeği kabuğu önce değirmende öğütülerek 500 mikron açıklığa sahip elek ile eleme işlemine tabi tutularak elek altı ve elek üstü malzeme olarak ayrıldı. Elek altı ve elek üstü malzeme önce musluk suyu ile tüm kirlilikler gidene kadar yıkandı daha sonra ise bolca saf su ile yıkayıp etüvde 105 °C sıcaklıkta kuruyana kadar bekletildi. Daha sonra ağzı kapalı kaplara alınarak saklandı.

3.1.3. Kullanılan Alet ve Düzenekler

Kayısı  ekirdeği kabuğunun (K K) hazırlanmasında Retsch marka SM100 model değirmen ve Retsch marka elek (No:35, 500  m (0,5 mm)) kullanılmıştır. Numunelerin kurutulması için Nüve PN500 tipi sirkülasyonlu etüv kullanılmıştır. BET yüzey alanı tayinleri Tristar 3000 Micromeritics cihazında yapılmıştır. Karıştırma işlemelerinde IKA-WERKE marka çoklu karıştırıcı, farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon çalışmalarında Clifton markalı su banyosu kullanılmıştır. Numune miktarları  l  m nde Denver Instrument Uhossos ve Precisa 3100 C terazileri kullanılmıştır. Konsantrasyon  l  m işlemelerinde Shimadzu marka 2100 S model UV/VIS spektrofotometresi kullanılmıştır.

3.2.Yöntem

3.2.1. BET Yüzey Alanı  l  mleri

Bu çalışmada kullanılacak farklı boyuttaki kayısı çekirdeği kabuklarının yüzey alanı, gözenek yapısı ve dağılımını belirlemek amacıyla BET yüzey alanı tayinleri Tristar 3000 Micromeritics cihazı yardımı ile  l  lm şt r. Bu çalışmada 105  C de kurutulan örneklerden yaklaşık 0.1 g tartılarak Tristar 3000 Micromeritics cihazında 77  K de N₂ adsorpsiyonu ile ölçümler gerçekleştirilmiştir.

3.2.2. Başlangıç Derişimi Etkisi

Stok   zeltiden farklı derişimlerde (50, 100, 150, 200, 250, 300, 400 ve 500 mg/L) hazırlanmış MM ve MY çözeltilerinden 100 mL alınarak çözelti içerisine 4 gr elek altı ve elek üstü biyoadsorban konulmuştur. Hazırlanan bu sistem 298 K sıcaklığında 600 rpm karıştırma hızında farklı zaman aralıklarında (1,2,3,4 saat) karıştırılmıştır. Metilen mavisi UV/VIS spektrofotometresinde 625 nm de, malahit yeşili ise 700 nm de yapılan ölçümler kaydedilmiştir.

Denklem 3.2.1 kullanılarak % Ads değerleri bulunmuştur. C₀ karşı % Ads grafikleri çizilmiştir.

%Ads değerleri aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

$$\%Ads = \{(C_0 - C_t) / C_0\} * 100 \quad 3.2.1$$

3.2.3. Adsorpsiyon (Biyosorpsiyon) Deneyleri

KÇK kör deneme için saf su içerisinde karıştırılmış ve UV/VIS spektrofotometresinde çalışma dalga boylarında spektrumlar alınmıştır. KÇK’dan suya organik madde geçişi olmuştur.

3.2.3.1. Boyar Madde Adsorpsiyonu

Bu çalışmada elek altı ve elek üştü KÇK kullanılarak MM ve MY’nin farklı derişim, farklı sıcaklık ve farklı sürelerdeki adsorpsiyon (biyosorpsiyon) izotermeleri incelenmiştir.

(50, 100, 150, 200 ve 250 mg/L) olan MM ve MY için çözeltilerinin 100 mL olarak hazırlanan çözelti içerisinde 4 gr elek üştü KÇK ve (100, 200, 300, 400 ve 500 mg/L) olan MM ve MY özeltilerinin 100 mL olarak çözelti içerisinde 4 gr elek altı KÇK hazırlanmıştır. Karıştırma hızı 600 rpm olan karıştırıcıda 298 K, 310 K, 323 K sıcaklıklarda ve 1, 2, 3, 4 saat karıştırılmıştır. Daha sonra UV/VIS spektrofotometresinde MM 625 nm’de, MY ise 700 nm’de ölçölmüştür.

Elde edilen değerler Denklem.3.2.1 kullanılarak adsorpsiyon miktarları ölçölmüştür.

%Ads değerleri aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

$$\%Ads = \{(C_0 - C_t) / C_0\} * 100 \quad 3.2.1$$

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

$$q_e = \{(C_0 - C_e) V / M\} \quad 3.2.2$$

3.2.3.2. Cu (II) Adsorpsiyonu

Bu çalışmada Cu (II) adsorpsiyonu için elek altı ve elek üstü KÇK kullanılarak yalnızca kinetik çalışması yapılmıştır. Çalışma yapılırken önce Cu (II) iyonlarını kompleksleştirmek için aşağıdaki yöntem kullanılmıştır.

Adsorpsiyon ortamındaki serbest bakır (II) iyon derişimi, bakırın sodyum dietilditiyokarbamat yaptığı sarı-kahverengi renkli kompleks aracılığıyla spektrofotometrik olarak tayin edilmiştir. Hazırlanmış örnekten 1 mL alınır. Sırasıyla 20 mL 1.5 N NH₃ ve 0.2 mL %1'lik sodyum dietilditiyokarbamat eklenir ve saf su ile hacim 25 mL' ye seyreltilir. Bu esnada kompleksin oluşabilmesi ve çökmemesi için ortam pH' sının 9'un üzerinde olması gerekmektedir (Snell and Snell, 1959).

100 mg/L 100'er mL Cu (II) çözeltilerine 4 gr elek altı ve elek üstü KÇK ilave edilerek karıştırma hızı 600 devir / dk. olan karıştırıcıda belirli zaman (1, ..., 180 dk.) aralıklarında 298 K, 310 K, 323 K sıcaklıklarda adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Belirtilen süreler sonrasında alınan çözeltiler yukarıdaki kompleksleştirme işlemi yapılarak UV spektrofotometrede 460 nm de ölçülmüştür.

3.2.4. Kinetik ve Termodinamik Çalışmalar

3.2.4.1. Boyar madde adsorpsiyonu kinetik ve termodinamik çalışmaları

Bu kısımda elek altı ve elek üstü KÇK kullanılarak MM ve MY çözeltilerinin üzerine KÇK' larının kinetik ve termodinamik etkileri incelenmiştir.

Yapılan denge konsantrasyon deneyleri doğrultusunda % adsorpsiyon miktarının 100 mg/L derişimindeki MM ve MY'nin daha fazla olduğu dikkate alınarak, 100 mg/L 100 'er mL MM ve MY çözeltilerine 4 gr elek altı ve elek üstü KÇK ilave edilerek karıştırma hızı 600 rpm olan karıştırıcıda belirli zaman (1, ..., 180 dk.) aralıklarında 298 K, 310 K, 323 K sıcaklıklarda adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Belirtilen süreler sonrasında alınan çözeltiler UV/VIS spektrofotometresinde MM 625 nm'de, MY ise 700 nm'de ölçülmüştür.

3.2.4.2. Cu (II) adsorpsiyonu kinetik ve termodinamik çalışmaları

Bu kısımda elek altı ve elek üstü KÇK kullanılarak Cu (II) iyonu çözeltilerinin üzerine KÇK' larının kinetik ve termodinamik etkileri incelenmiştir. Bu çalışma yapılırken önce Cu(II) iyonlarını kompleksleştirmek için aşağıdaki yöntem kullanılmıştır.

Adsorpsiyon ortamındaki serbest bakır (II) iyon derişimi, bakırın sodyum dietilditiyokarbamat yaptığı sarı-kahverengi renkli kompleks aracılığıyla spektrofotometrik olarak tayin edilmiştir. Hazırlanmış örnekten 1 mL alınır. Sırasıyla 20 mL 1.5 N NH₃ ve 0,2 mL %1 'lik sodyum dietilditiyokarbamat eklenir ve saf su ile hacim 25 mL' ye seyreltilir. Bu esnada kompleksin oluşabilmesi ve çökmemesi için ortam pH' sının 9'un üzerinde olması gerekmektedir.

UV/VIS spektrofotometresinde 460 nm' de ölçüm yapıldı. Kalibrasyon eğrisine bakılarak Cu (II) iyonu derişimi bulunur.

100 mg/L 100 'er mL Cu (II) çözeltilerine 4 gr elek altı ve elek üstü KÇK ilave edilerek karıştırma hızı 600 rpm olan karıştırıcıda belirli zaman (1, ..., 180 dk.) aralıklarında 298 K, 310 K, 323 K sıcaklıklarda adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Belirtilen süreler sonrasında alınan çözeltiler yukarıdaki kompleksleştirme işlemi yapılarak UV/VIS spektrofotometresinde 460 nm de ölçülmüştür.

3.2.5. Kütle Transferi ve Difüzyon Çalışmaları

KÇK kullanılarak MM, MY ve bakır biyosorpsiyonunda kinetik çalışmaları doğrultusunda aynı veriler yardımı ile 2.1.24, 2.1.26, 2.1.28 denklemleri kullanılarak difüzyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Aynı deneysel sonuçlar 2.1.34 denklemi kullanılarak kütle transferi hesaplamaları için de kullanılmıştır. Difüzyon katsayılarının hesaplanmasında kullanılmak amacı ile, 500 mesh elek altında elenen KÇK 'larının elek altı malzemenin ortalama partikül çapı 0.5 mm, elek üstü malzemenin ise 0.8 mm olarak partikül boyut analizi cihazında ölçülmüştür.

4.ARAŞTIRMA BULGULARI VE DEĞERLENDİRME

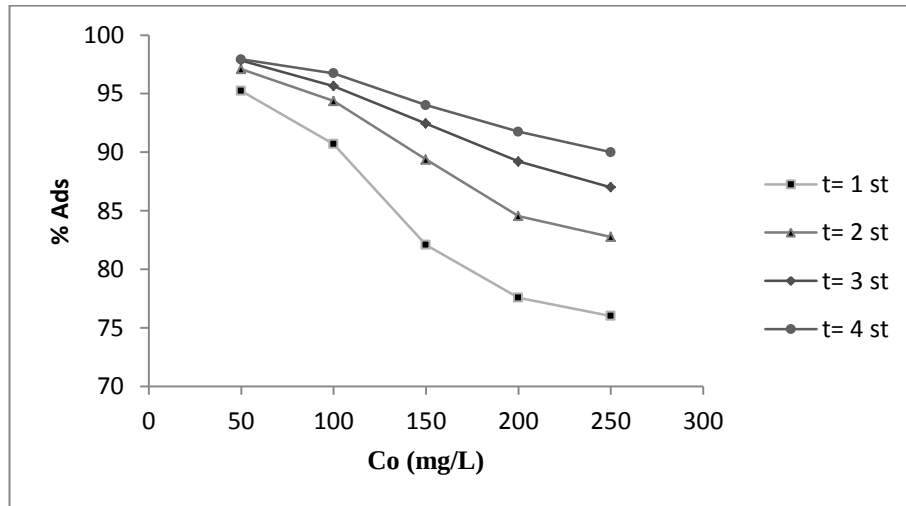
4.1. BET Yüzey Alanı Ölçümleri

Kullanılan kayısı çekirdeği kabuklarının özellikleri BET yüzey analizör teknikleri kullanılarak ölçülen elek altı kayısı çekirdeğinin yüzey alanı $0.0696 \text{ m}^2/\text{g}$ ve elek üstü kayısı çekirdeği kabuğu $0.0412 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak ölçülmüştür.

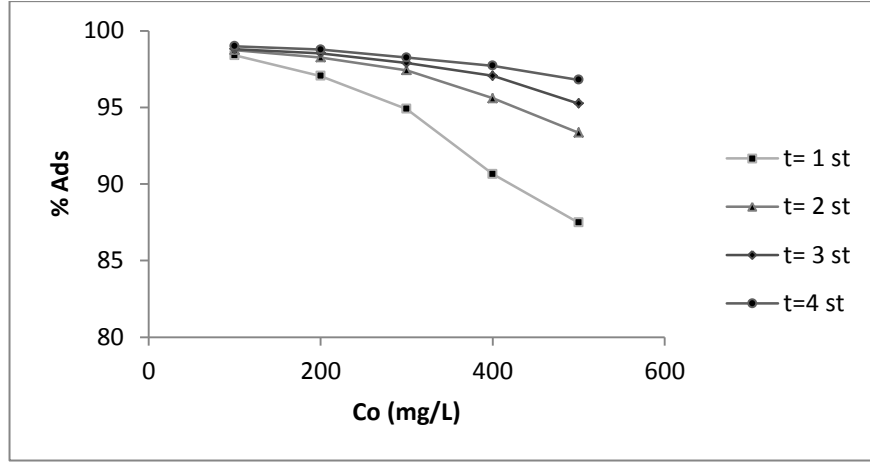
4.2. Boya Adsorpsiyonu

4.2.1.Başlangıç Konsantrasyonu Etkisi

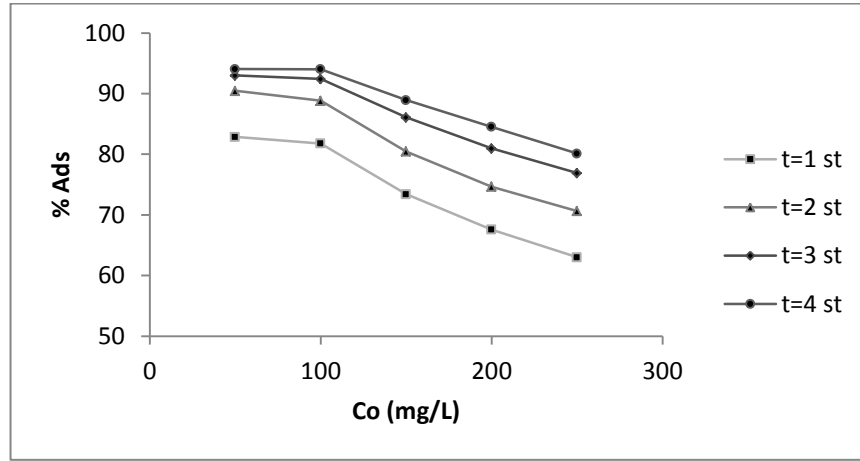
Bu çalışmada (50, 100, 150, 200, 250, 300, 400 ve 500 mg/L) konsantrasyonlarda MM ve MY çözeltileri kullanılarak 4 gr elek altı ve elek üstü KÇK ile (1, 2, 3, 4) saatlik süreler içerisinde başlangıç derişiminin adsorpsiyon yüzdesi üzerine etkisi incelenmiştir. Konsantrasyon ile adsorpsiyon yüzdesi arasındaki değişim MM ve MY için sırasıyla Şekil.4.1, 4.2, 4.3, 4.4'te verilmektedir.



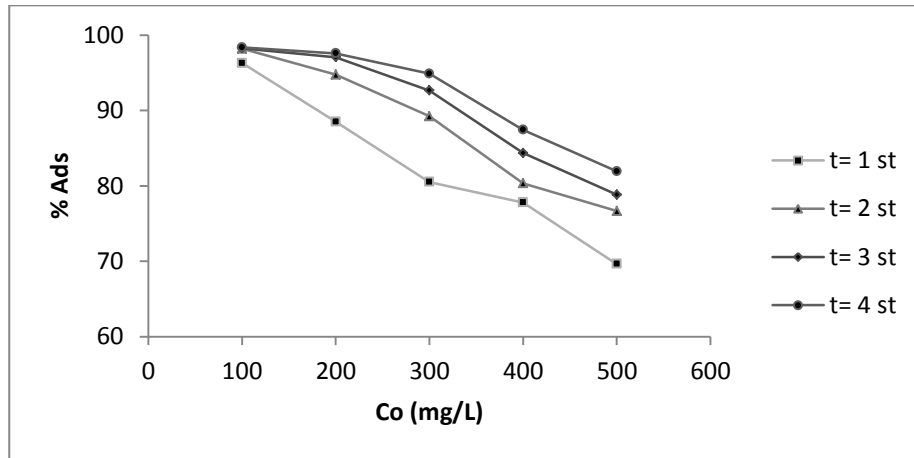
Şekil.4.1. Elek üstü KÇK ile MM adsorpsiyonunda konsantrasyon -yüzde adsorpsiyon değişim grafiği



Şekil.4.2. Elek altı KÇK ile MM adsorpsiyonunda konsantrasyon -yüzde adsorpsiyon değişim grafiği



Şekil.4.3. Elek üstü KÇK ile MY adsorpsiyonunda konsantrasyon-yüzde adsorpsiyon değişim grafiği



Şekil.4.4. Elek altı KÇK ile MY adsorpsiyonunda konsantrasyon-yüzde adsorpsiyon değişim grafiği

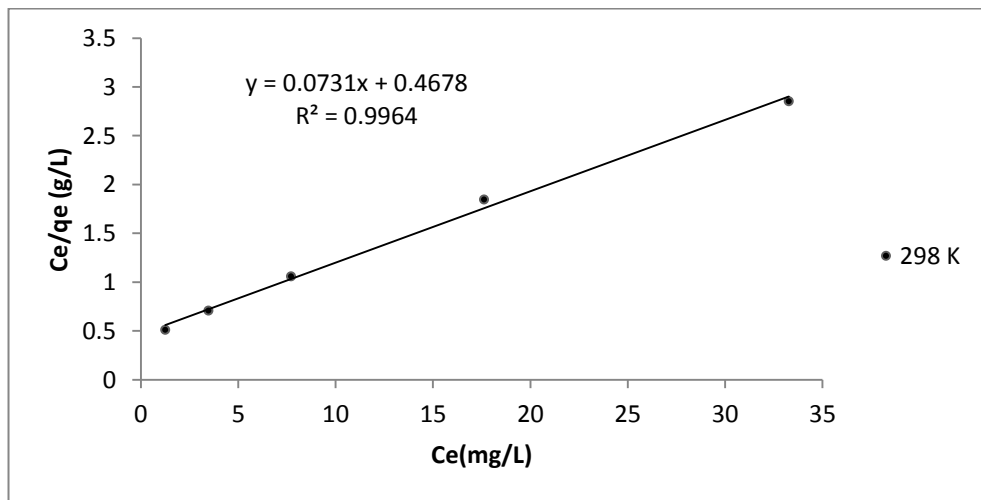
Şekil.4.1, 4.2, 4.3, 4.4 incelendiğinde MM ve MY'nin elek altı ve elek üstü KÇK ile biyosorpsiyonunda 2 saat karıştırma süresinin adsorpsiyon yüzdesinde 1 saat karıştırmaya oranla daha etkili olduğu görülmektedir. 3 ve 4 saat karıştırma sürelerinde adsorpsiyon yüzdesinde önemli bir değişim gözlenmemiştir. Tanecik boyutunun değişmesiyle yüzey alanının artmasına bağlı olarak elek altı KÇK ile adsorbe olan MM ve MY yüzdesinde artma gözlenmektedir. Ayrıca; MM'nin gözenek boyutu MY'ne göre daha küçük olduğundan her iki adsorban için MM adsorpsiyonu MY adsorpsiyonuna göre daha yüksek oranda olmaktadır.

4.2.2. İzoterm Çalışmaları

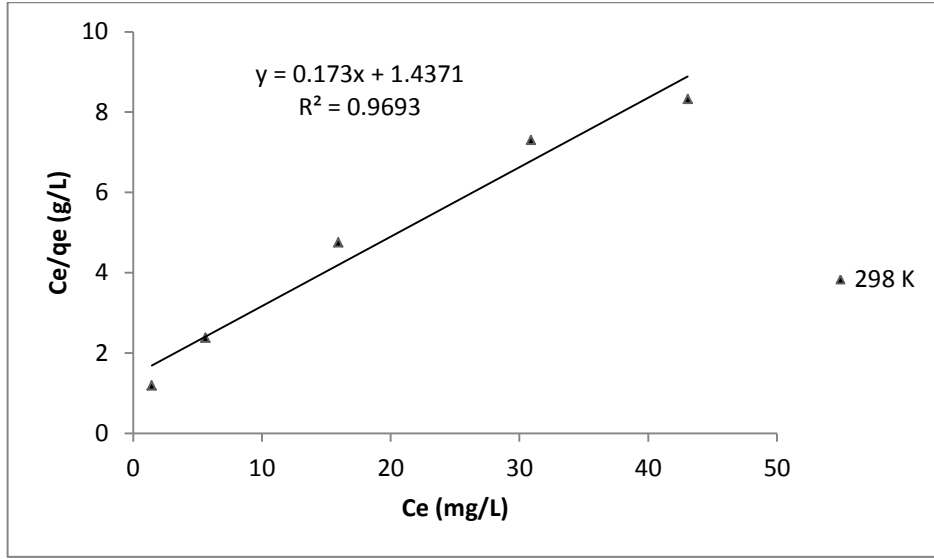
Bu çalışmada adsorpsiyon izoterm denklemlerinden en çok kullanılanlardan Freundlich ve Langmuir izoterm denklemleri ile ilgili hesaplamalar yapılmıştır.

4.2.2.1. Langmuir İzoterm Çalışması

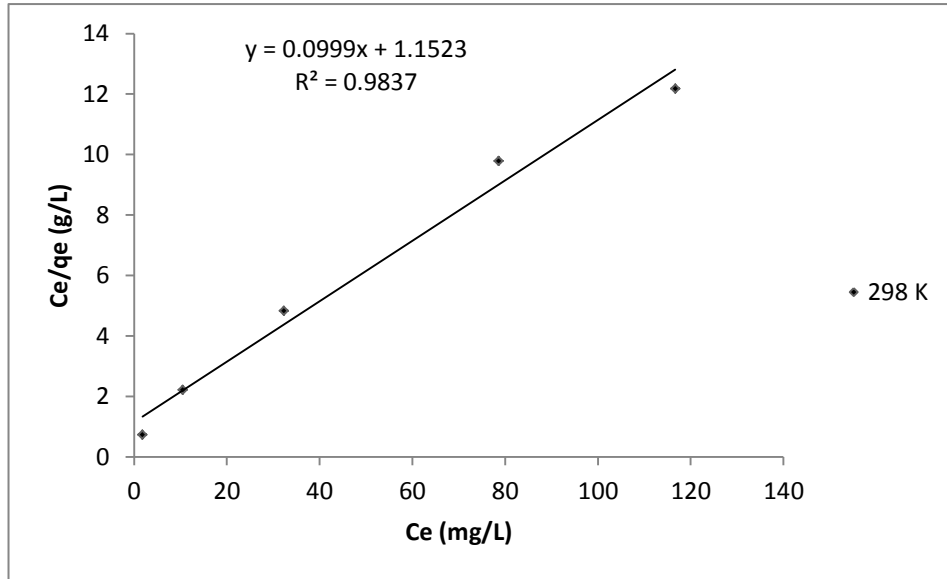
Bu çalışmada (100, 200, 300, 400 ve 500 mg/L) konsantrasyonlarda MM ve MY çözeltilerinin 4 gr elek altı ve (50, 100, 150, 200 ve 250 mg/L) konsantrasyonlarda MM ve MY çözeltilerinin 4 gr elek üstü KÇK ile adsorpsiyon yüzdesinin en yüksek olduğu 2 saat sonrasındaki adsorpsiyon denge verilerinden faydalanarak Langmuir izotermi çizilmiştir. Şekil.4.5, 4.6, 4.7 ve 4.8'de 298 K sıcaklığında MM ve MY için Denklem 2.1.8'e göre çizilen Langmuir izoterm eğrileri verilmektedir.



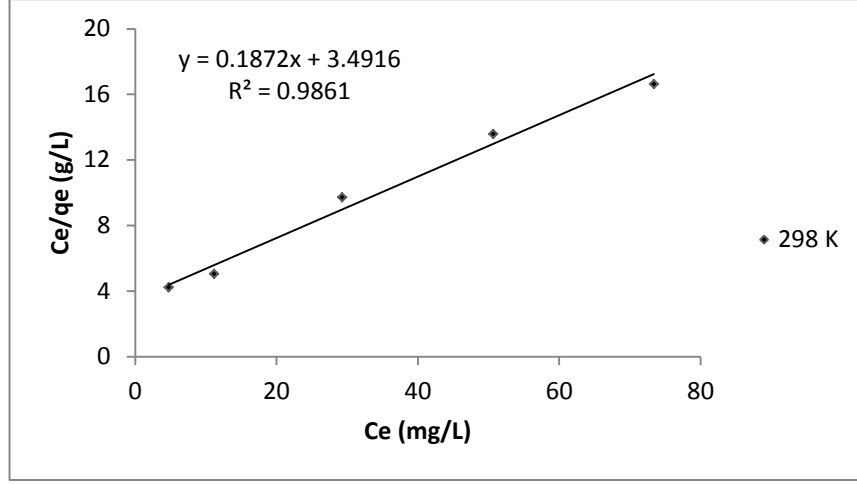
Şekil.4.5. 298 K sıcaklığında elek altı KÇK ile MM adsorpsiyonu için Langmuir İzotermi



Şekil.4.6. 298 K sıcaklığında elek üstü KÇK ile MM adsorpsiyonu için Langmuir İzotermi



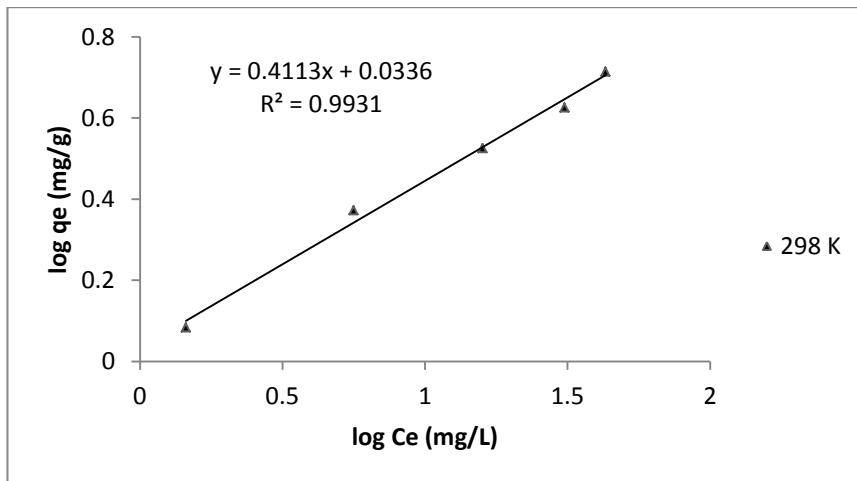
Şekil.4.7. 298 K sıcaklığında elek altı KÇK ile MY adsorpsiyonu için Langmuir İzotermi



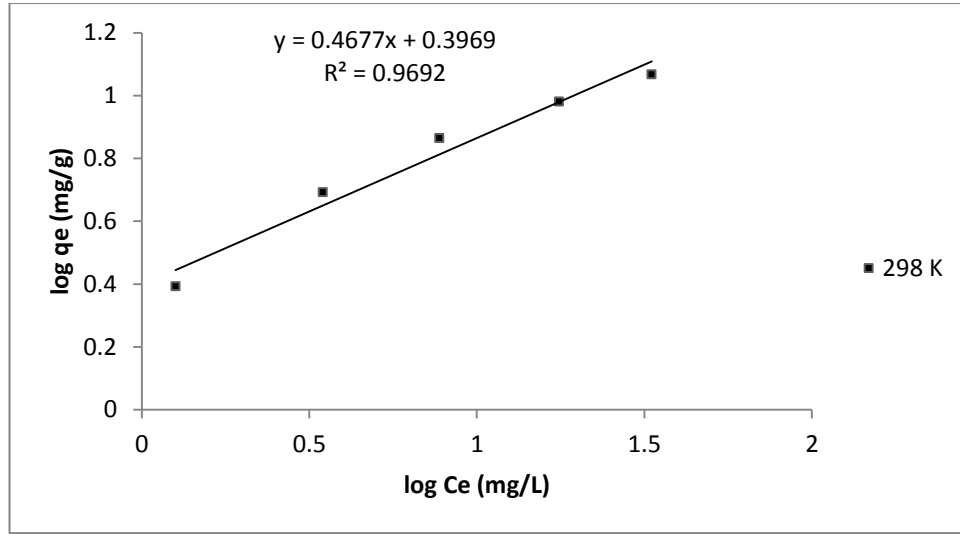
Şekil.4.8. 298 K sıcaklığında elek üstü KÇK ile MY adsorpsiyonu için Langmuir İzotermi

4.2.2.2. Freundlich İzoterm Çalışması

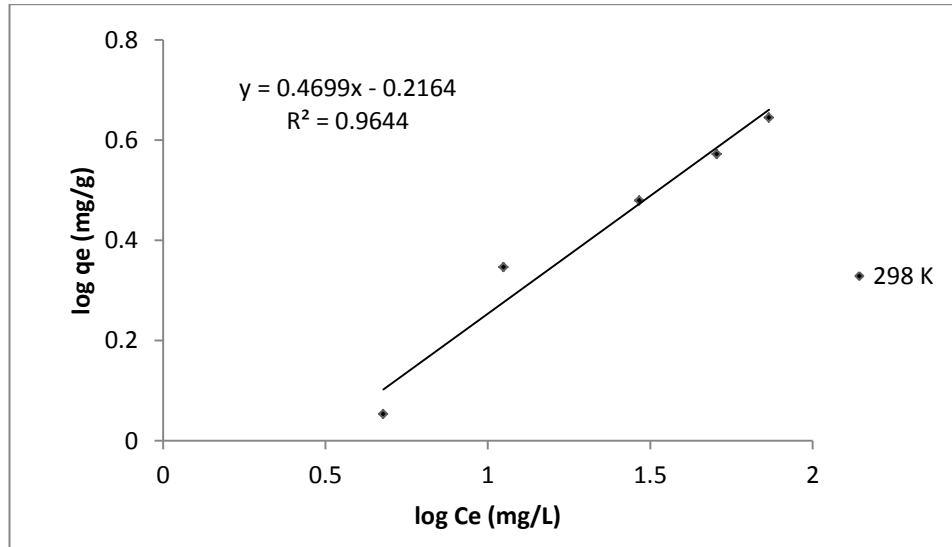
Bu çalışmada (100, 200, 300, 400 ve 500 mg/L) konsantrasyonlarda MM ve MY çözeltilerinin 4 gr elek altı ve (50, 100, 150, 200 ve 250 mg/L) konsantrasyonlarda MM ve MY çözeltilerinin 4 gr elek üstü KÇK ile adsorpsiyon yüzdesinin en yüksek olduğu 2 saat sonrasındaki adsorpsiyon denge verilerinden faydalanarak Freundlich izotermi çizilmiştir. Şekil.4.9, 4.10, 4.11 ve 4.12’de 298 K sıcaklığında MM ve MY için Denklem 2.1.12’e göre çizilen Freundlich izoterm eğrileri verilmektedir.



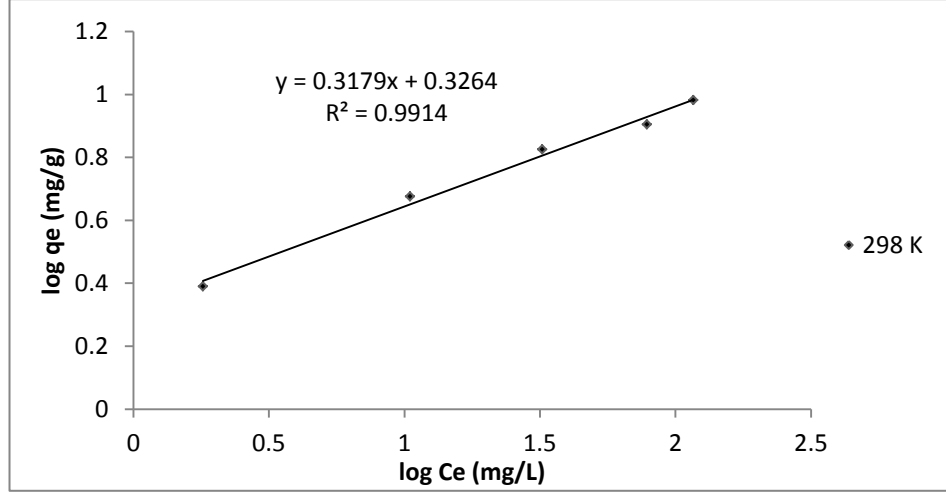
Şekil.4.9. 298 K sıcaklığında elek üstü KÇK ile MM adsorpsiyonu için Freundlich İzotermi



Şekil.4.10. 298 K sıcaklığında elek altı KÇK ile MM adsorpsiyonu için Freundlich İzotermin



Şekil.4.11. 298 K sıcaklığında elek üstü KÇK ile MY adsorpsiyonu için Freundlich İzotermin



Şekil.4.12. 298 K sıcaklığında elek altı KÇK ile MY adsorpsiyonu için Freundlich İzotermi

Çizelge 4.1 ve 4.2’de 298 K sıcaklığında elek altı ve elek üstü KÇK ile sulu çözeltiden MM ve MY adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir ve Freundlich sabitleri ve R^2 ’leri içermektedir. Belirlenen R^2 ’lere göre, elek altı ve elek üstü KÇK üzerinde MM ve MY adsorpsiyonunun hem Langmuir hem de Freundlich izotermine uyduğu gözlenmiştir. MM ve MY adsorpsiyonunda tek başına homojen bir adsorpsiyon gerçekleşmez, bu nedenle sadece Langmuir izotermine uyum göstermemektedir. Langmuir izotermi ile beraber heterojen adsorpsiyon şeklini tanımlayan Freundlich izotermine de uygunluk görülmektedir. Adsorbanın doğal bir malzeme olması, düzgün gözeneklere sahip olmaması ve yüzey alanının düşük olması bu sonucu desteklemektedir. Bu tamamen MM ve MY ile aktif merkezler arasındaki elektrostatik çekim kuvvetleri ve molekül büyüklüklerinin oldukça fazla olmasından kaynaklanmaktadır. n değerinin 1-10 aralığında kalması ve R_L değerinin 0 ile 1 arasında bir değer olması durumunda istemli (kendiliğinden gerçekleşen) MM ve MY adsorpsiyonunda verimli bir adsorpsiyon işleminin gerçekleştiğini göstermektedir. Artan konsantrasyonla beraber R_L değerlerinde meydana gelen azalmalar düşük konsantrasyonlarda adsorpsiyon işleminin daha verimli olarak gerçekleştiğini göstermektedir. Derişim arttıkça R_L değerlerine bağlı kalarak adsorpsiyon verimi de azalmaktadır ki bu sonuç konsantrasyon-adsorpsiyon yüzdesi değişim grafiğini de doğrulamaktadır.

Çizelge.4.1. MM ve MY'nin 298 K sıcaklığında elek üstü KÇK ile adsorpsiyonun da Langmuir ve Freundlich İzoterm sabitleri

	Langmuir İzotermi				Freundlich İzotermi		
Metilen mavisi	R_L	Q_0	b	R^2	$k_f(L/g)$	n	R^2
50 mg/L	0.1425	5.780	0.120	0.969	1.034	2.431	0.993
100 mg/L	0.0767						
150 mg/L	0.0525						
200 mg/L	0.0399						
250 mg/L	0.0326						
Malahit yeşili							
50 mg/L	0.2716	5.341	0.053	0.986	1.242	2.128	0.964
100 mg/L	0.1571						
150 mg/L	0.1105						
200 mg/L	0.0853						
250 mg/L	0.0694						

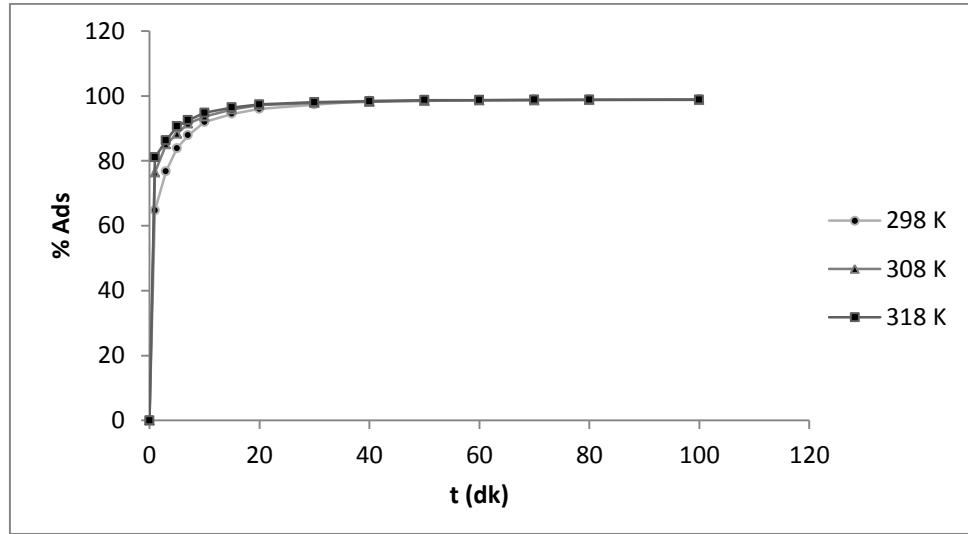
Çizelge.4.2. MM ve MY'nin 298 K sıcaklığında elek altı KÇK ile adsorpsiyonun da Langmuir ve Freundlich İzoterm sabitleri

	Langmuir İzotermi				Freundlich İzotermi		
Metilen mavisi	R_L	Q_0	b	R^2	$k_f(L/g)$	n	R^2
100 mg/L	0.0602	13.679	0.156	0.996	1.4872	2.1381	0.9692
200 mg/L	0.0310						
400 mg/L	0.0157						
500 mg/L	0.0126						
Malahit yeşili							
100 mg/L	0.1034	10.01	0.0867	0.9837	1.3860	3.1456	0.9914
200 mg/L	0.0545						
300 mg/L	0.0370						
400 mg/L	0.0280						
500 mg/L	0.0225						

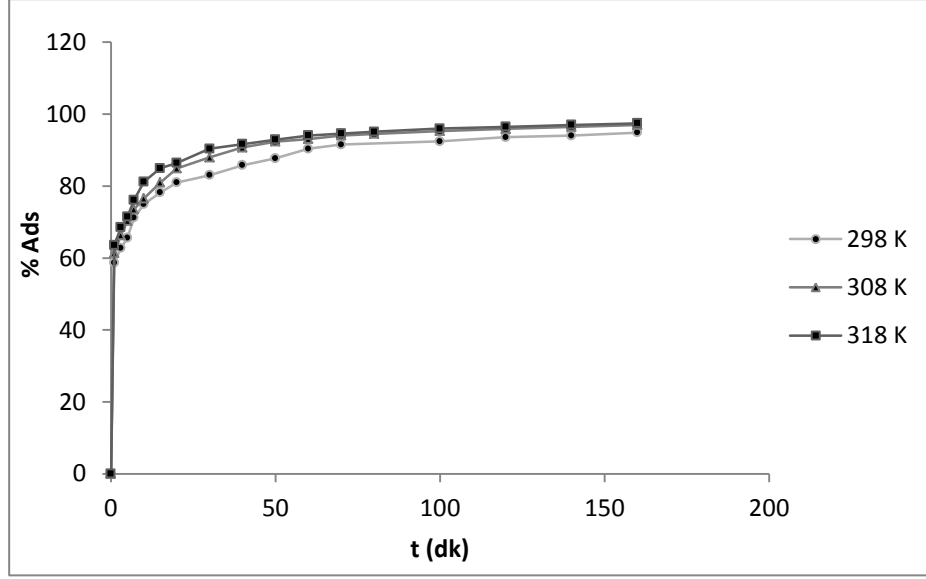
4.2.3. Kinetik Çalışmaları

Adsorpsiyon işleminin zamana bağlı olarak incelenmesinin adsorpsiyon kinetiği olarak adlandırıldığını önceden belirmiştik. Literatürde adsorpsiyon kinetiği ile ilgili oldukça fazla çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmaların çoğunda yalancı-birinci mertebe, yalancı-ikinci mertebe ve tanecik (partikül) içine difüzyon denklemleri adsorpsiyon kinetiğinin açıklanması için kullanılmıştır. Bu nedenle tez kapsamında kinetik inceleme için bahsi geçen izotermeler kullanılmıştır.

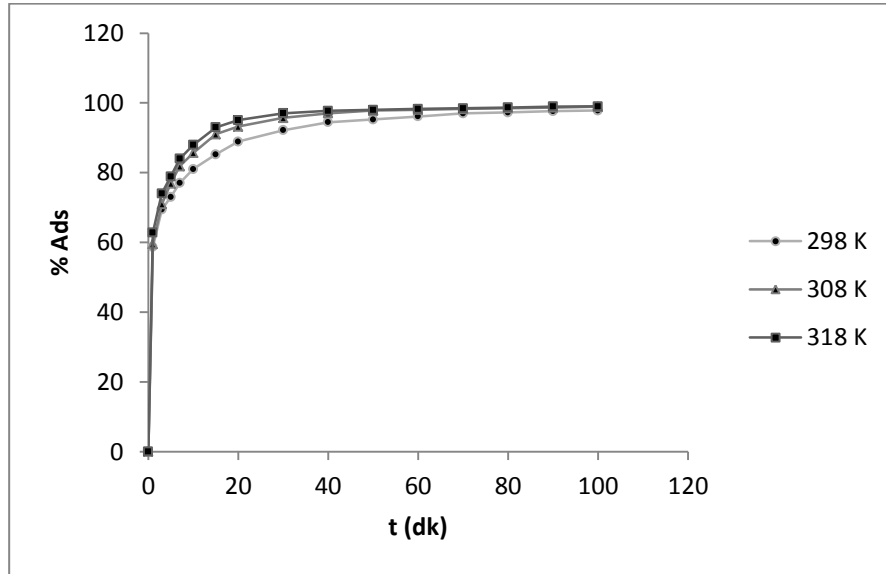
Bu çalışmada 100 mg/L konsantrasyonunda MM ve MY çözeltilerinin zamana bağlı olarak elek altı ve elek üstü KÇK ile adsorpsiyonu incelenmiştir. Farklı sıcaklıklarda (298, 308, 318 K) adsorpsiyon mekanizmaları incelenmiştir.



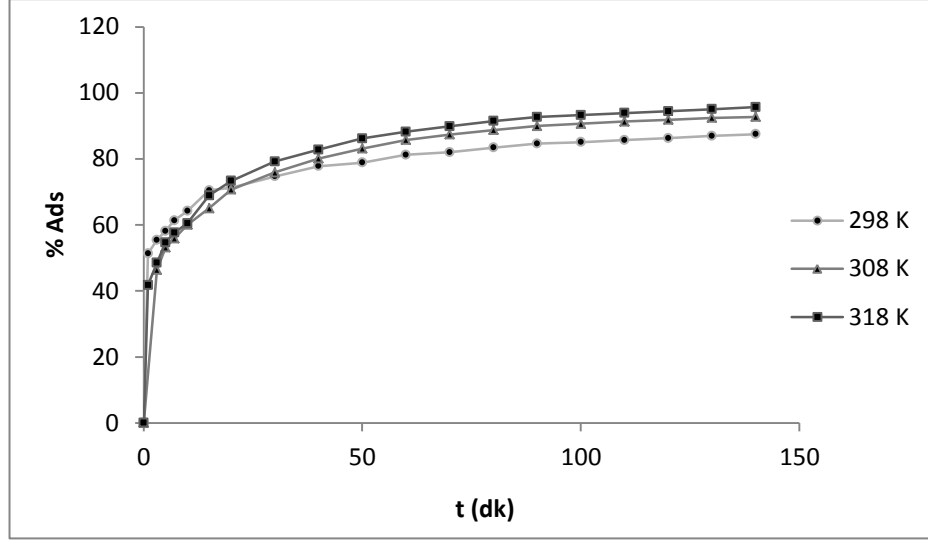
Şekil.4.13. Elek altı KÇK ile farklı sıcaklıklarda MM adsorpsiyon yüzdesinin zamanla değişimi



Şekil.4.14. Elek üstü KÇK ile farklı sıcaklıklarda MM adsorpsiyon yüzdesinin zamanla değişimi



Şekil.4.15. Elek altı KÇK ile farklı sıcaklıklarda MY adsorpsiyon yüzdesinin zamanla değişimi

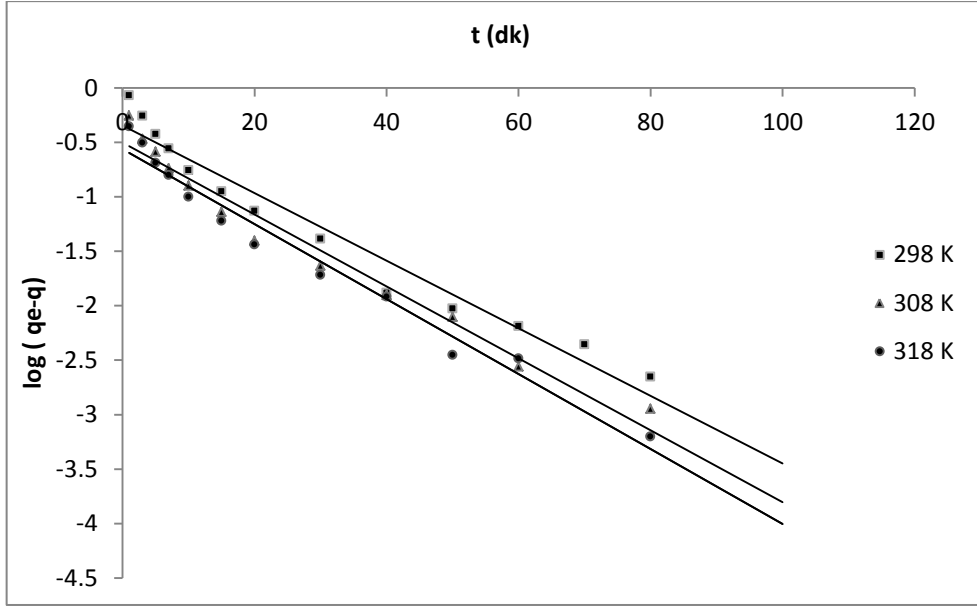


Şekil.4.16.Elek üstü KÇK ile farklı sıcaklıklarda MY adsorpsiyon yüzdesinin zamanla değişimi

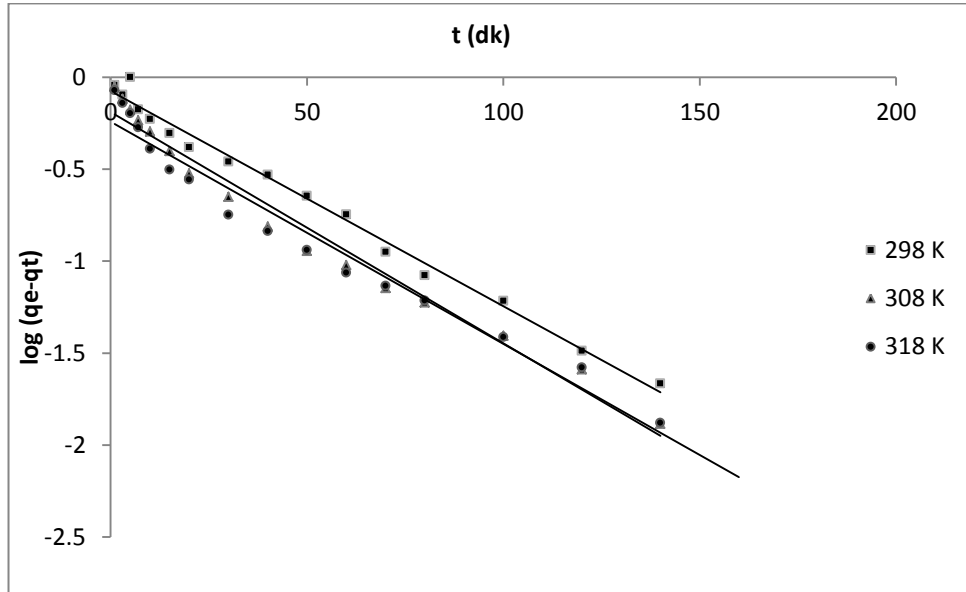
Şekil.4.13, 4.14, 4.15 ve 4.16 incelendiğinde gibi 100 mg/L konsantrasyonundaki elek altı KÇK ile MM'nin adsorpsiyonunda ilk saniyelerde % 80'lere, MY ise ilk saniyelerde % 60 'lara kadar adsorplandığı bütün sıcaklıklar için görülmektedir. Elek üstü KÇK ile MM'nin adsorpsiyonunda ilk saniyelerde % 60'lara, MY ise ilk saniyelerde % 40 'lara kadar adsorplandığı bütün sıcaklıklar için görülmektedir Zaman ile birlikte adsorplanan yüzde miktarı artmakta ve belirli bir süreden sonra sabit kalmaktadır. Metilen mavisinin malahit yeşiline oranla her iki KÇK ile biyosorpsiyon için daha uyumlu olduğu gözlenmektedir.

4.2.3.1. Yalancı-Birinci Mertebe Kinetik Çalışmaları

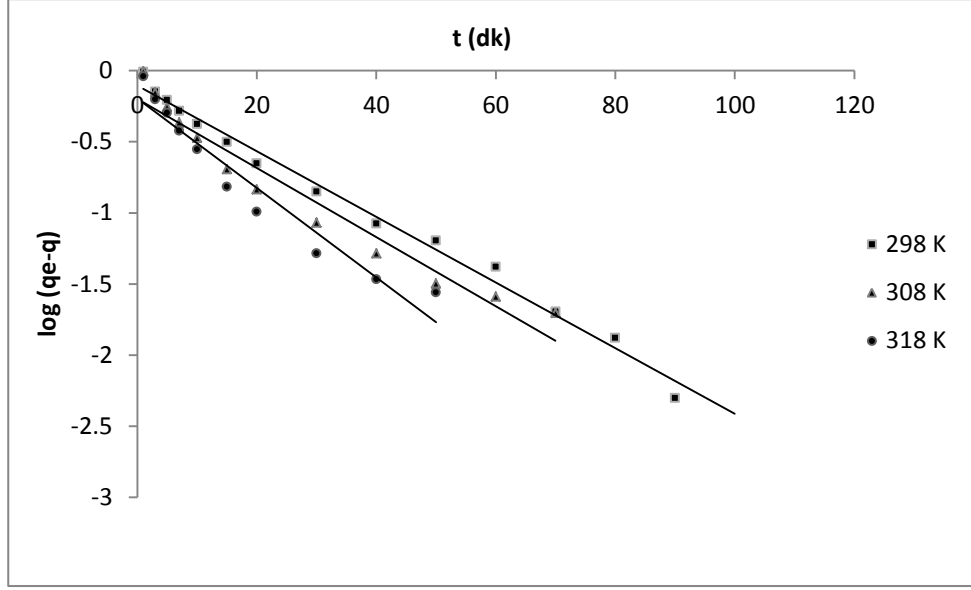
100 mg/L konsantrasyonundaki MM ve MY çözeltilerinin elek altı ve elek üstü KÇK tarafından adsorpsiyonu yalancı-birinci mertebe kinetiği ile incelenmiştir. Farklı sıcaklıklar için Denklem 2.1.13'e göre çizilen yalancı-birinci mertebe grafikleri Şekil.4.17, 4.18, 4.19, 4.20'de verilmektedir.



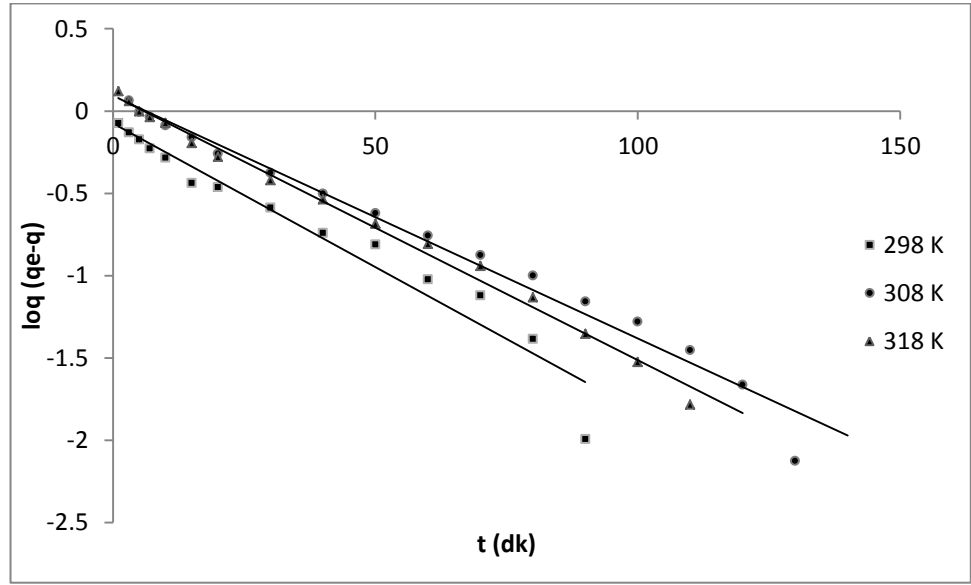
Şekil.4.17. Farklı sıcaklıklar için elek altı KÇK ile MM adsorpsiyonunda yalancı-birinci merteye grafiği



Şekil.4.18. Farklı sıcaklıklar için elek üstü KÇK ile MM adsorpsiyonunda yalancı-birinci merteye grafiği



Şekil.4.19. Farklı sıcaklıklar için elek altı KÇK ile MY adsorpsiyonunda yalancı-birinci merteye grafiği

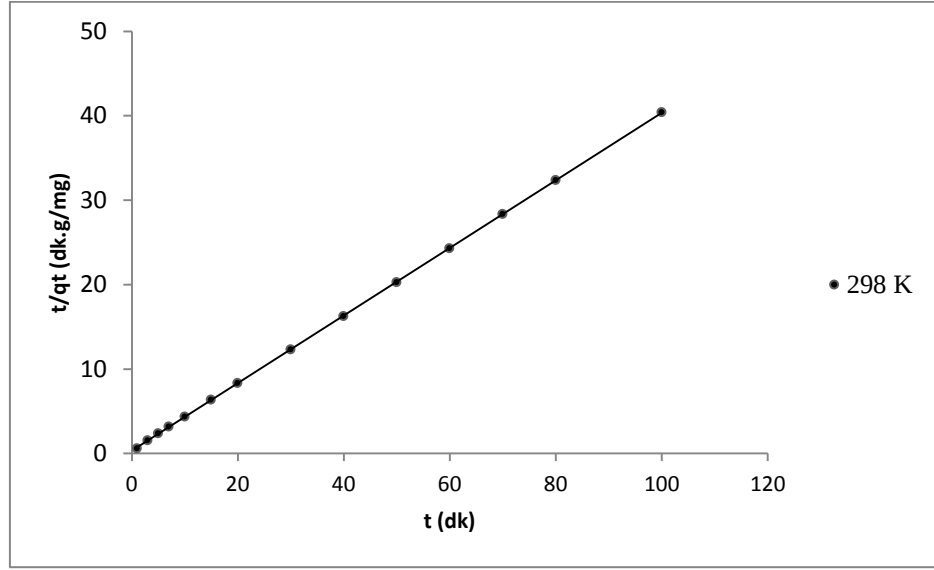


Şekil.4.20. Farklı sıcaklıklar için elek üstü KÇK ile MY adsorpsiyonunda yalancı-birinci merteye grafiği

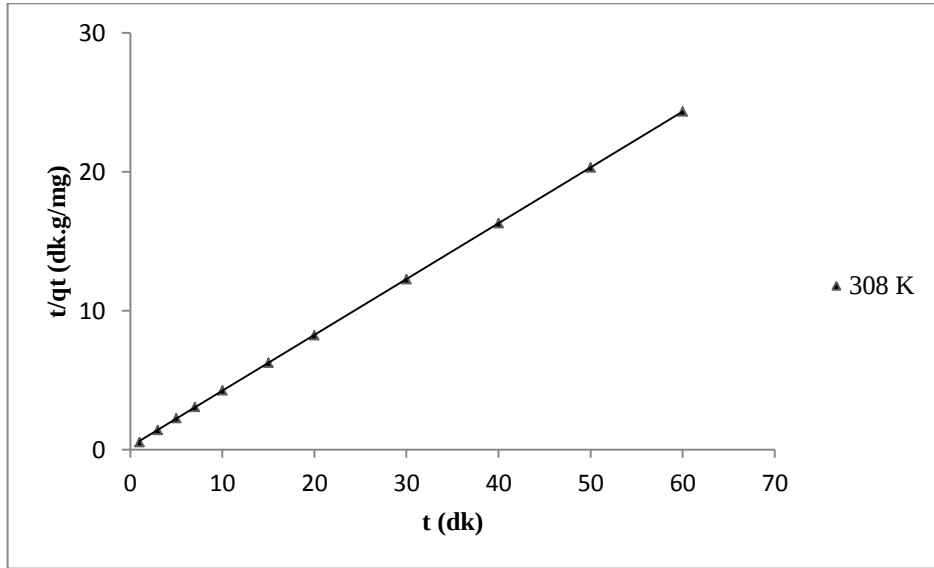
4.2.3.2. Yalancı-İkinci Merteye Kinetik Çalışmalar

100 mg/L konsantrasyonundaki MM ve MY çözeltilerinin elek altı ve elek üstü KÇK tarafından adsorpsiyonu yalancı-ikinci merteye kinetiği ile incelenmiştir. Farklı sıcaklıklar için Denklem 2.1.15'e göre çizilen yalancı-ikinci merteye grafikleri

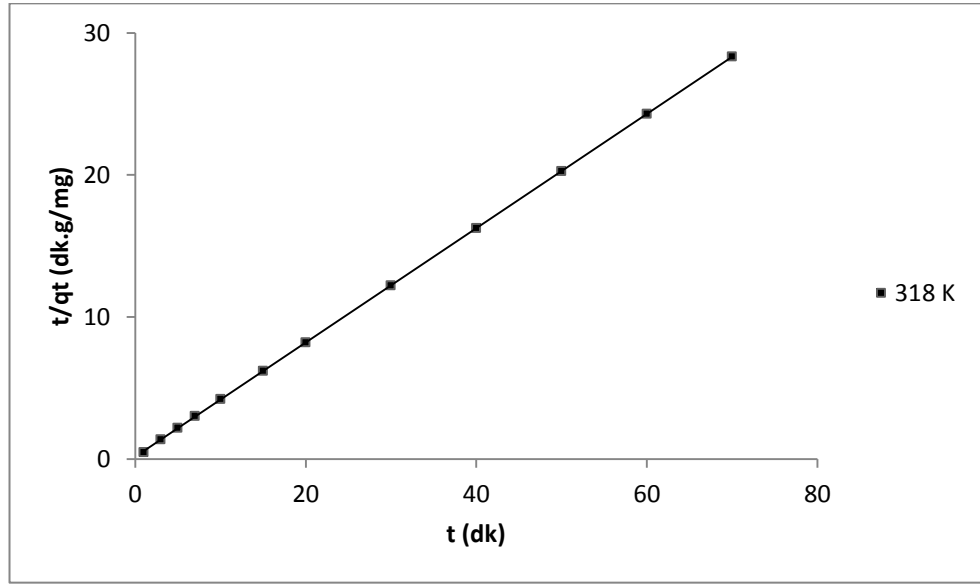
Şekil.4.21, 4.22, 4.23, 4.24, 4.25, 4.26, 4.27,4.28, 4.29, 4.30, 4.31, 4.32’ de verilmektedir.



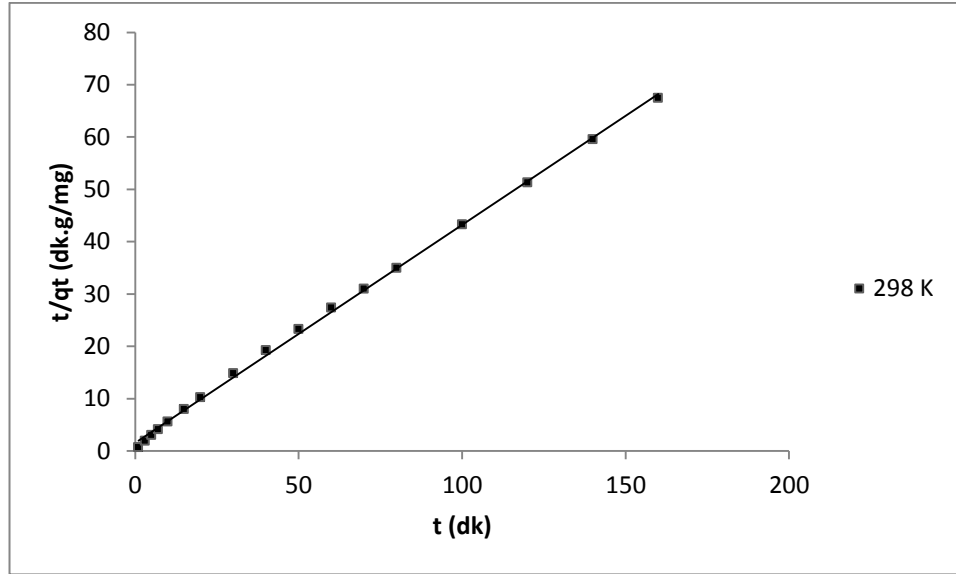
Şekil.4.21. 298 K için elek altı KÇK ile MM adsorpsiyonunda yalancı-ikinci mertebe grafiği



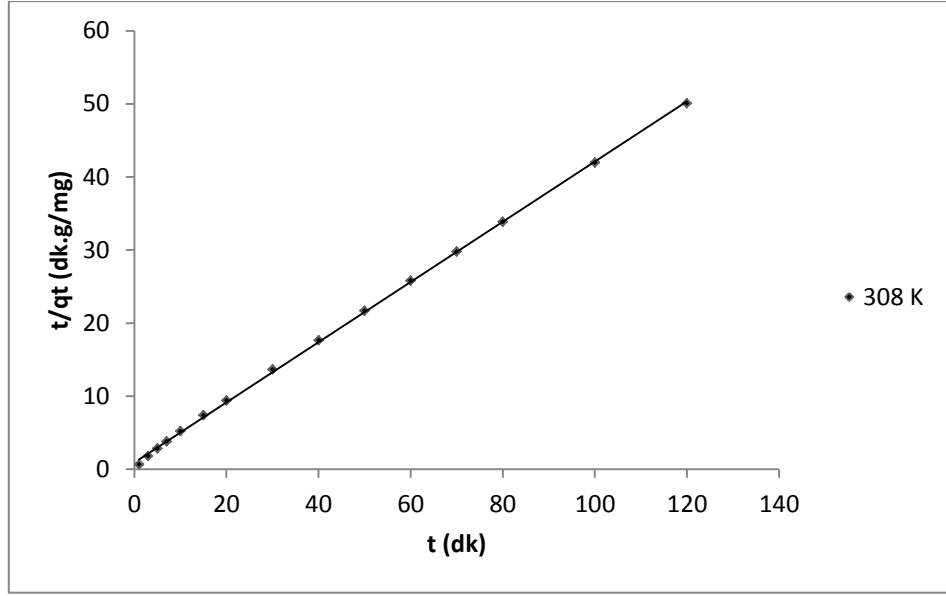
Şekil.4.22. 308 K için elek altı KÇK ile MM adsorpsiyonunda yalancı-ikinci mertebe grafiği.



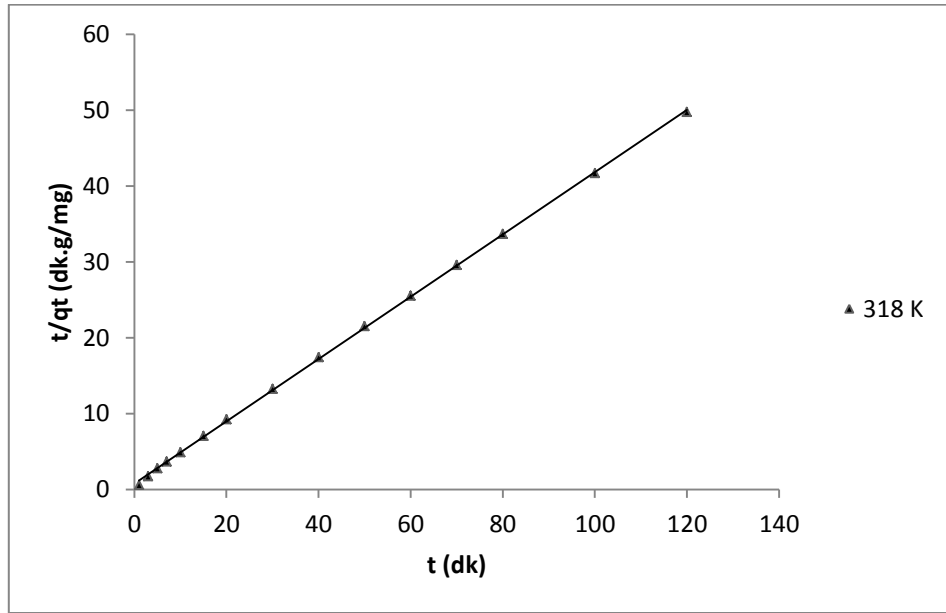
Şekil.4.23. 318 K için elek altı KÇK ile MM adsorpsiyonunda yalancı-ikinci mertebe grafiği.



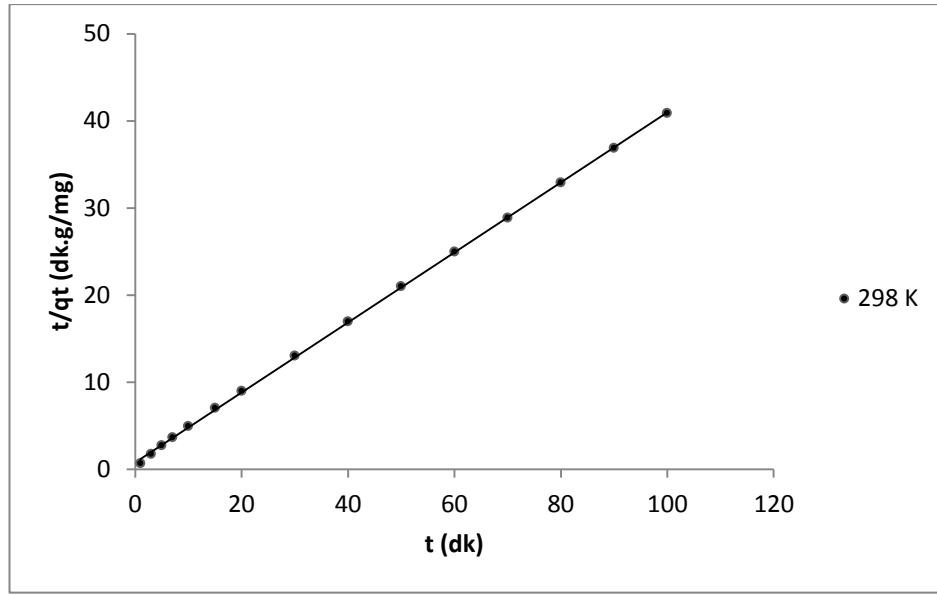
Şekil.4.24. 298 K için elek üstü KÇK ile MM adsorpsiyonunda yalancı-ikinci mertebe grafiği.



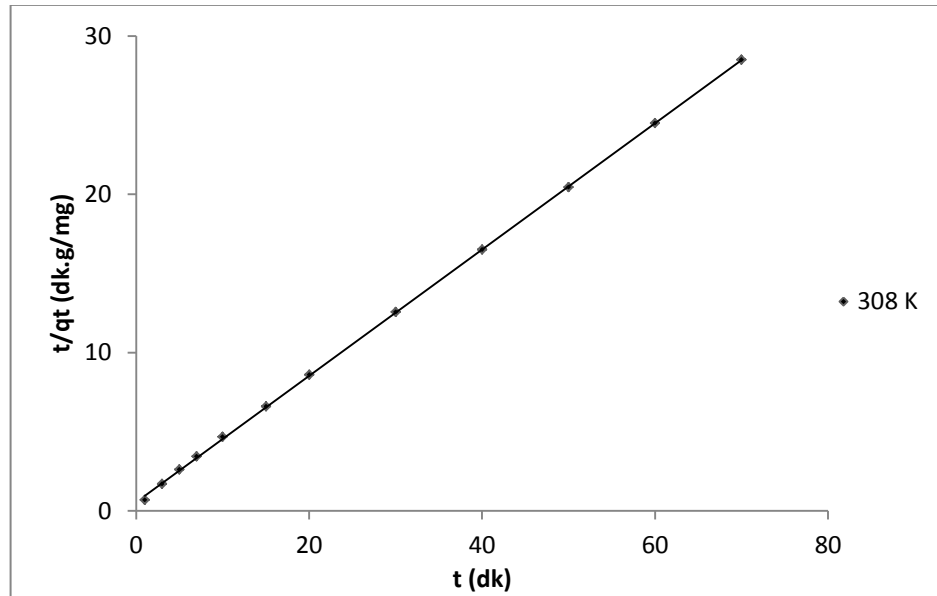
Şekil.4.25. 308 K için elek üstü KÇK ile MM adsorpsiyonunda yalancı-ikinci mertebe grafiği.



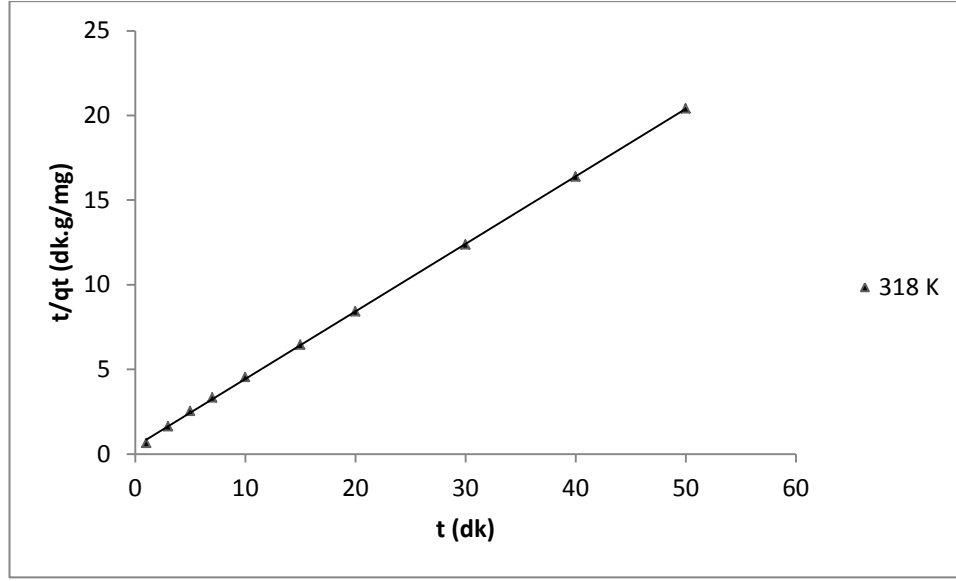
Şekil.4.26. 318 K için elek üstü KÇK ile MM adsorpsiyonunda yalancı-ikinci mertebe grafiği



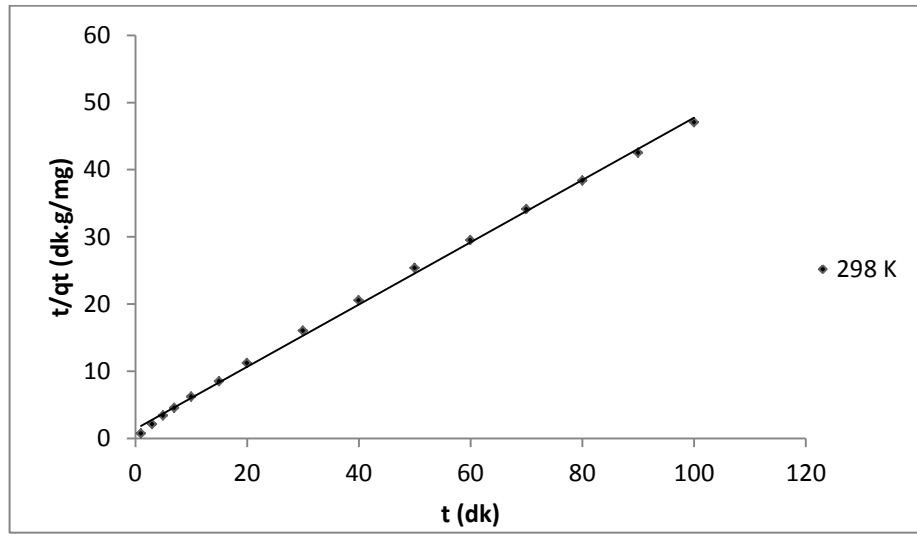
Şekil.4.27. 298 K için elek altı KÇK ile MY adsorpsiyonunda yalancı-ikinci merteye grafiği



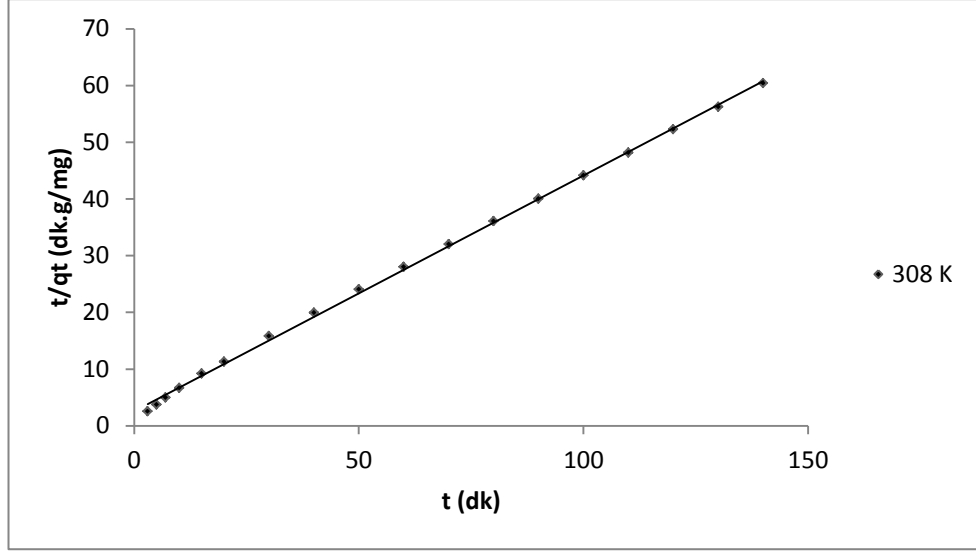
Şekil.4.28. 308 K için elek altı KÇK ile MY adsorpsiyonunda yalancı-ikinci merteye grafiği



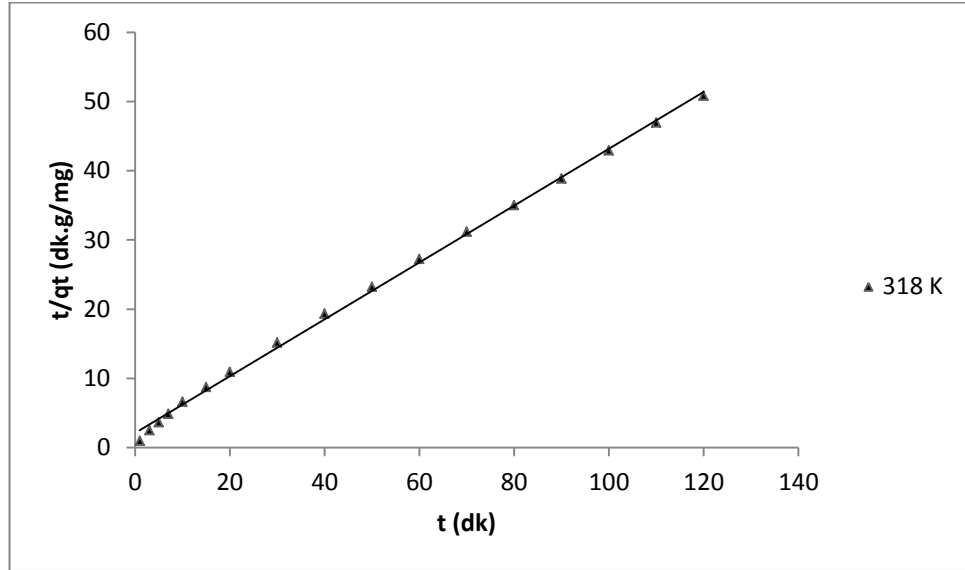
Şekil.4.29. 318 K için elek altı KÇK ile MY adsorpsiyonunda yalancı-ikinci merteye grafiği



Şekil.4.30. 298 K için elek üstü KÇK ile MY adsorpsiyonunda yalancı-ikinci merteye grafiği

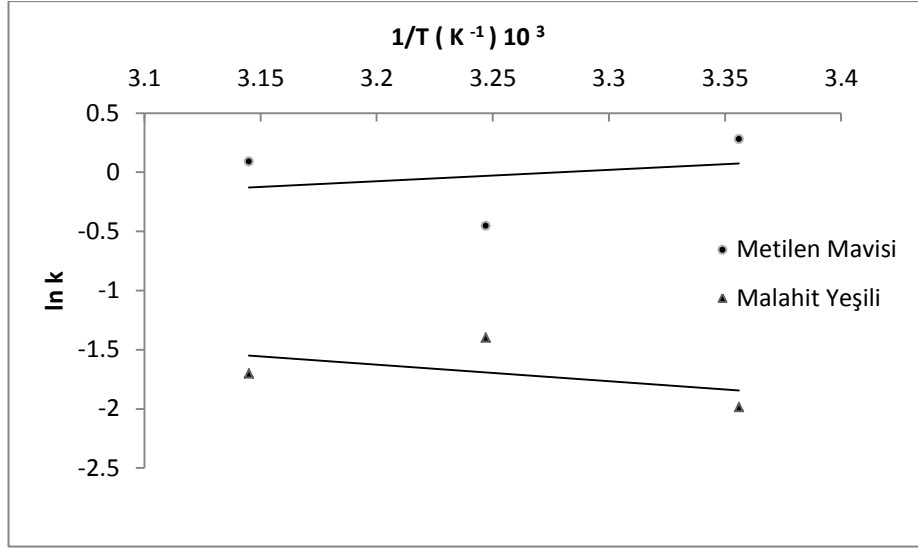


Şekil.4.31. 308 K için elek üstü KÇK ile MY adsorpsiyonunda yalancı-ikinci mertebe grafiği

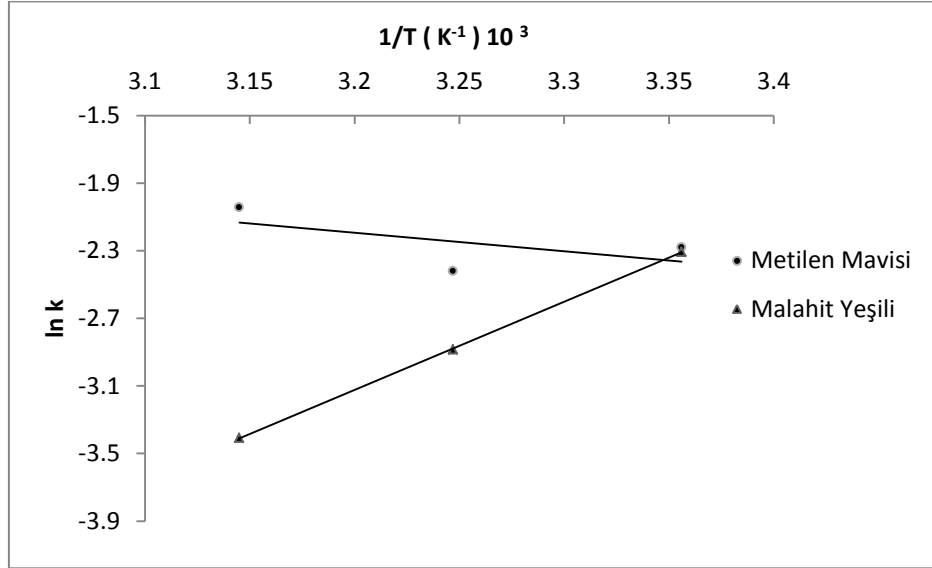


Şekil.4.32. 318 K için elek üstü KÇK ile MY adsorpsiyonunda yalancı-ikinci mertebe grafiği

Aktivasyon enerjisi (E_a) hesaplanmasında kullanılan Arrhenius eşitliği aşağıda Denklem 2.1.17' de verilmektedir. Şekil.4.33 ve 4.34'te elek altı ve elek üstü KÇK ile MM ve MY adsorpsiyonunda Arrhenius grafikleri verilmiştir.



Şekil.4.33. MM ve MY'nin elek altı KÇK ile adsorpsiyonunda Arrhenius grafiği



Şekil.4.34. MM ve MY'nin elek üstü KÇK ile adsorpsiyonunda Arrhenius grafiği

MM ve MY çözeltilerinin elek altı ve elek üstü KÇK ile adsorpsiyonunun yalancı-birinci mertebe ve yalancı-ikinci mertebe modellerinin grafiklerinden gerekli hesaplamalar yapılmıştır.

100 mg/L konsantrasyonundaki MM ve MY çözeltilerinin elek altı ve elek üstü KÇK ile adsorpsiyonunda elde edilen kinetik veriler Çizelge.4.3, 4.4'te verilmektedir. Çizelgeler incelendiğinde MM ve MY çözeltilerinin elek altı ve elek üstü KÇK ile adsorpsiyonunda denge verilerinden elde değerlerden adsorpsiyon

işleminin yalancı-ikinci mertebe kinetik modeline uygunluğu görülmüştür. Elek altı KÇK ile MM adsorpsiyonu için; R^2 değerleri 1 ve q_e değerleri de üç sıcaklıkta da deneysel q_e değerlerine yakın çıkmaktadır. q_e deneysel değerleri 2.4745, 2.4695, 2.4713 mg/g, q_e değerleri ise 2.4802, 2.4927, 2.4832 mg/g olarak hesaplanmıştır. Yalancı-ikinci mertebe hız sabiti kullanılarak E_a $7,494 \cdot 10^{-3}$ kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Elek altı KÇK ile MY adsorpsiyonu için ise q_e değerleri 2.5194 mg/g, 2.5305 mg/g ve 2.5365 mg/g olarak, deneysel q_e değerleri ise 2.4452 mg/g, 2.4771 mg/g ve 2.4776 mg/g olarak her üç sıcaklık için de hesaplanmıştır. k_2 değerlerinin yardımıyla E_a $11.269 \cdot 10^{-3}$ kJ/mol olarak hesaplanmıştır. q_e değerlerinin deneysel q_e değerleri ile birbirine çok yakın olması ve korelasyon katsayısının 1 olarak bulunması bu adsorpsiyon işleminin yalancı-ikinci mertebeye uyduğunu göstermektedir. Elek üstü KÇK ile MM adsorpsiyonu için, q_e (deneysel) değerleri 2.3714, 2.4224, 2.4253 mg/g'dir. q_e değerleri ise 2.4176, 2.4869, 2.4738 mg/g olarak her üç sıcaklık için de hesaplanmıştır. k_2 değerlerinin yardımıyla E_a $9.318 \cdot 10^{-3}$ kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Elek üstü KÇK ile MY biyosorpsiyonu için ise q_e değerleri 2.1778 mg/g, 2.3182 mg/g ve 2.3744 mg/g olarak, deneysel q_e değerleri ise 2.1999 mg/g, 2.3254 mg/g ve 2.3808 mg/g olarak her üç sıcaklık için de hesaplanmıştır. k_2 değerlerinin yardımıyla E_a $42.625 \cdot 10^{-3}$ kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Aktivasyon enerjisi (E_a), adsorpsiyon olayının fiziksel ve kimyasal olarak gerçekleştiği hususunda yararlı bilgiler vermektedir. Literatürde, aktivasyon enerjisinin 5-40 kJ/ mol arasında yer alması durumunda olayın fiziksel, 40-800 kJ/mol arasında yer alması durumunda ise kimyasal olduğunu ifade ettiği belirtilmektedir [72]. Buradan anlaşılabacağı üzere MM ve MY çözeltilerinin elek altı ve elek üstü KÇK ile adsorpsiyonunun fiziksel adsorpsiyon olarak gerçekleştiğini doğrulamaktadır.

Çizelge.4.3. Elek altı ve elek üstü KÇK ile metilen MM'nin adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklardaki kinetik sonuçları

Sıcaklık	298 K		308 K		318 K	
	Elek altı KÇK	Elek üstü KÇK	Elek altı KÇK	Elek üstü KÇK	Elek altı KÇK	Elek üstü KÇK
qe (deneysel (mg/g))	2.4745	2.3714	2.4695	2.4224	2.4713	2.4253
Yalancı–birinci mertebe						
qe (mg/g)	1.0626	1.6416	0.7140	0.9847	0.5286	0.9078
k ₁ (dk ⁻¹)	0.2164	0.5960	0.2459	0.1077	0.1735	0.0813
R ²	0.9594	0.9896	0.9681	0.9764	0.9739	0.9674
Yalancı – ikinci mertebe						
qe (mg/g)	2.4802	2.4176	2.4927	2.4869	2.4832	2.4738
k ₂ (g/mg.dk)	1.3205	0.1023	0.6348	0.0889	1.0929	0.1296
h (mg/g.dk)	8.1234	0.5983	3.9444	0.5498	6.7399	0.7934
R ²	1	0.9991	1	0.9998	1	0.9998
Ea (kJ/mol) *10 ³	7.494	9.318	7.494	9.318	7.494	9.318

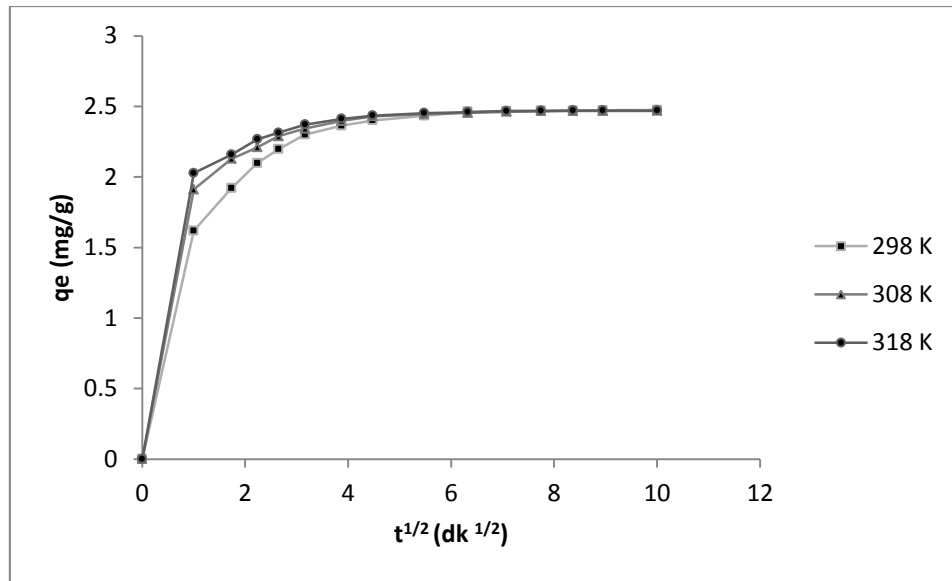
Çizelge.4.4. Elek altı ve elek üstü KÇK ile MY'nin adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklardaki kinetik sonuçları

Sıcaklık	298K		308 K		318 K	
	Elek altı KÇK	Elek üstü KÇK	Elek altı KÇK	Elek üstü KÇK	Elek altı KÇK	Elek üstü KÇK
qe (deneysel (mg/g))	2.4452	2.1999	2.4771	2.3254	2.4776	2.3808
Yalancı–birinci mertebe						
qe (mg/g)	1.148	0.9730	1,172	1.4774	1,092	1.4309
k ₁ (dk ⁻¹)	0.1603	0.0595	0.1708	0.0789	0.185	0.0677
R ²	0.9896	0.9889	0.9602	0.9845	0.9493	0.9881
Yalancı–ikinci mertebe						
qe (mg/g)	2.5194	2.1778	2.5305	2.3218	2.5365	2.3744

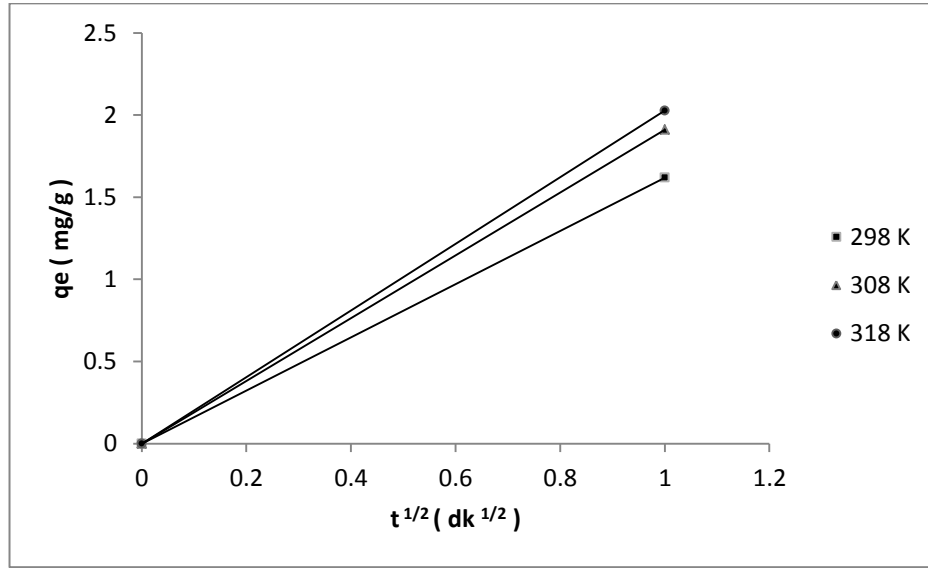
k_2 (g/mg.dk)	0.1371	0.0995	0.2468	0.0559	0.1825	0.0331
h (mg/g.dk)	0.8700	0.4917	1.4584	0.3309	1.1748	0.2271
R^2	0.9998	0.9990	1	0.9992	1	0.9998
E_a (kJ/mol) $\cdot 10^3$	11.269	42.625	11.269	42.625	11.269	42.625

4.2.3.3. Partikül İçi Difüzyon Kinetik Çalışmalar

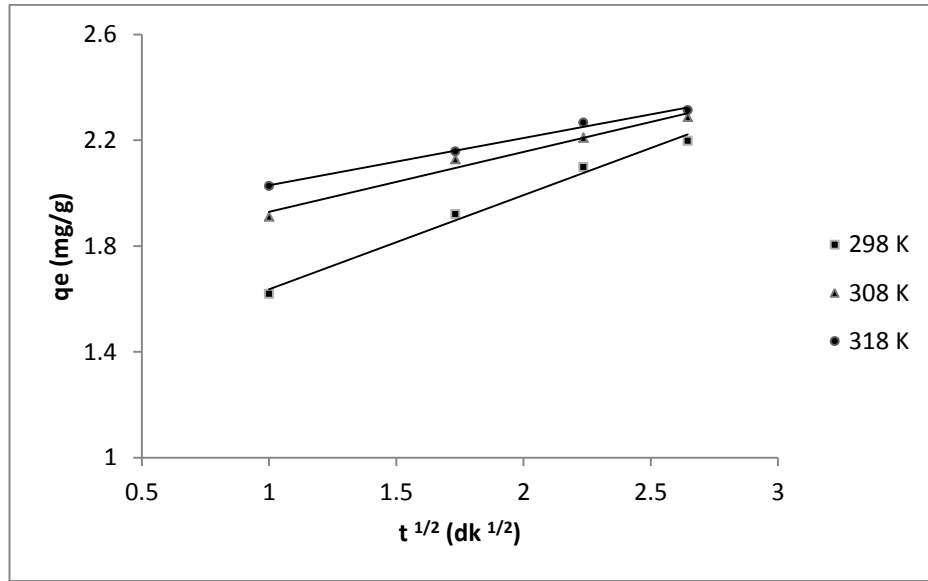
100 mg/L MM ve MY çözeltilerinin elek altı ve elek üstü KÇK ile adsorpsiyonu partikül içi difüzyon kinetik modeli ile incelenmiştir. Farklı sıcaklıklarda Denklem 2.1.18'e göre çizilen MM ve MY için partikül içi difüzyon grafiği Şekil.4.35, 4.36, 4.37, 4.38, 4.39, 4.40, 4.41, 4.42, 4.43, 4.44, 4.45, 4.46, 4.47, 4.48, 4.49, 4.50'de verilmektedir.



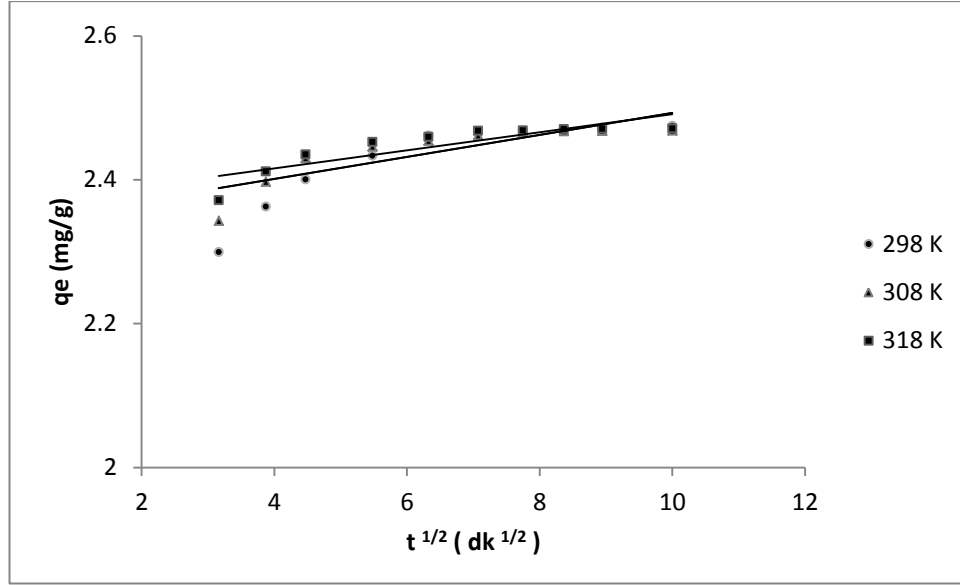
Şekil.4.35. Farklı sıcaklıklarda elek altı KÇK ile MM adsorpsiyonunda partikül içi difüzyon kinetik modeli grafiği



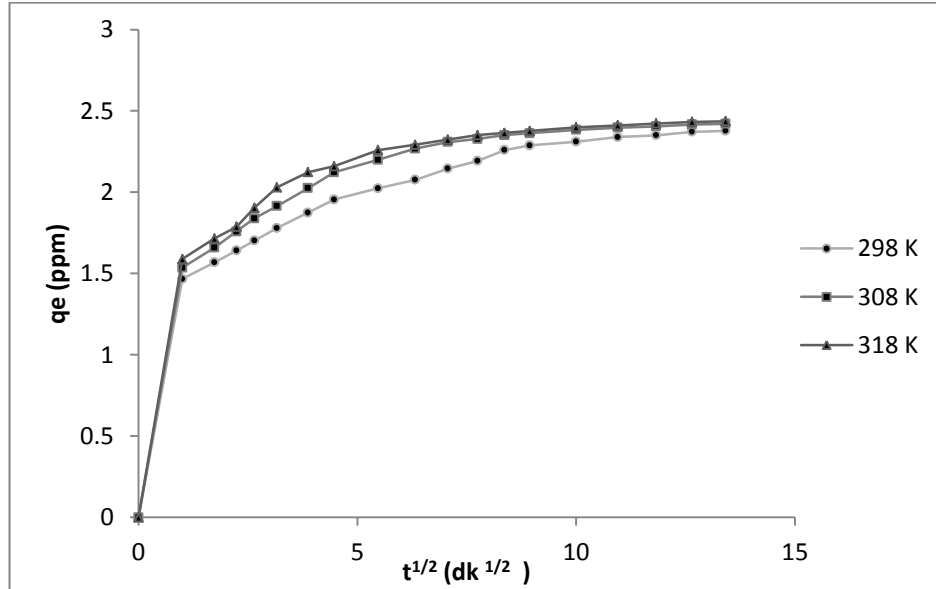
Şekil.4.36. Farklı sıcaklıklarda elek altı KÇK ile MM adsorpsiyonunda MM'nin adsorban moleküllerinin katı yüzeyine adsorpsiyonu grafiği



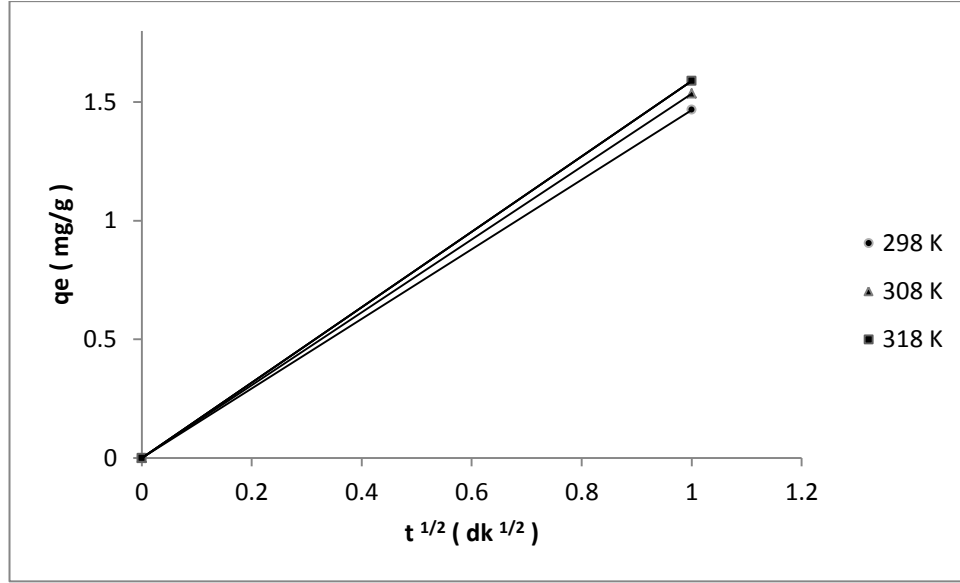
Şekil.4.37. Farklı sıcaklıklarda elek altı KÇK ile MM adsorpsiyonunda katı yüzeyinden iç kısımlara difüzyon grafiği



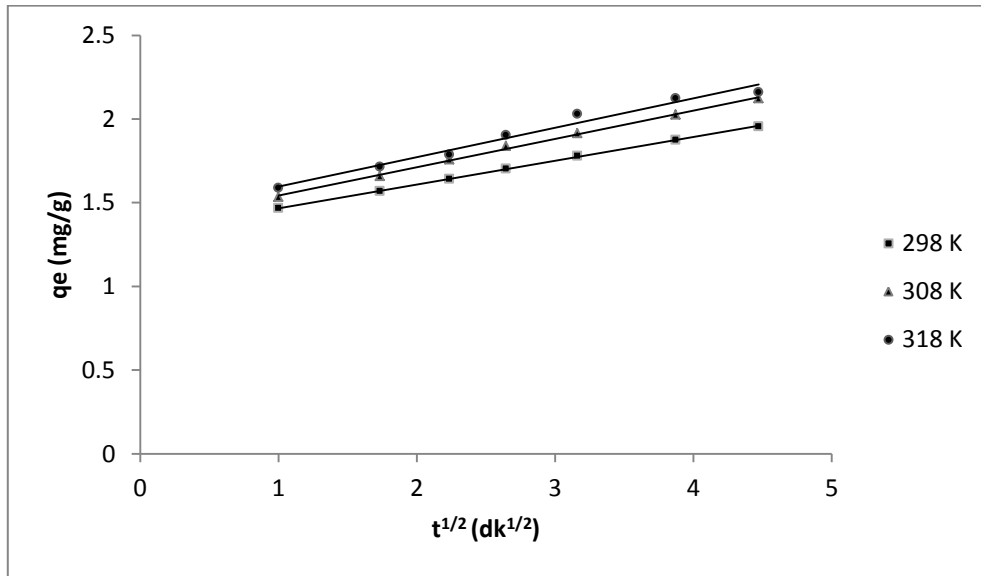
Şekil.4.38. Farklı sıcaklıklarda elek altı KÇK ile MM adsorpsiyonunda denge difüzyonu bölgesi grafiği



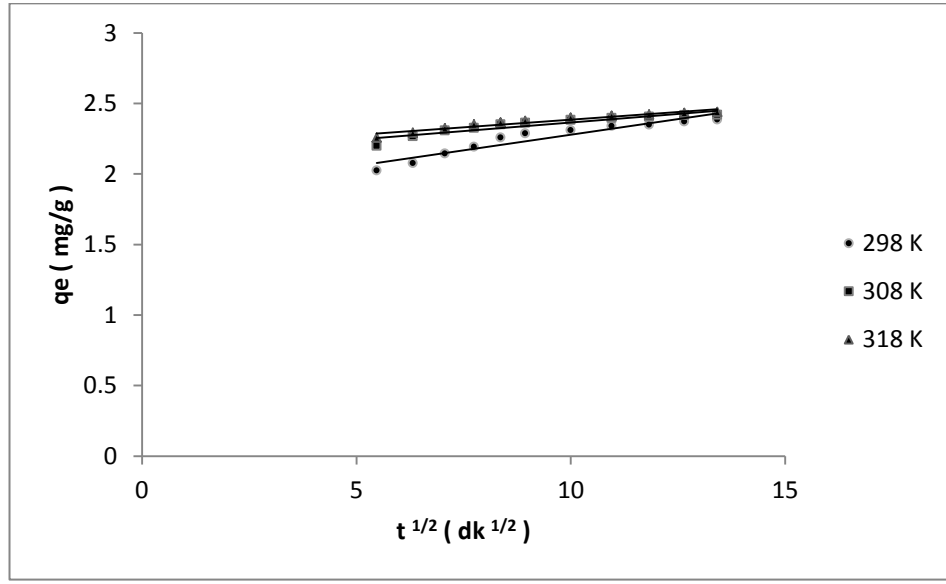
Şekil.4.39. Farklı sıcaklıklarda elek üstü KÇK ile MM adsorpsiyonunda partikül içi difüzyon kinetik modeli grafiği



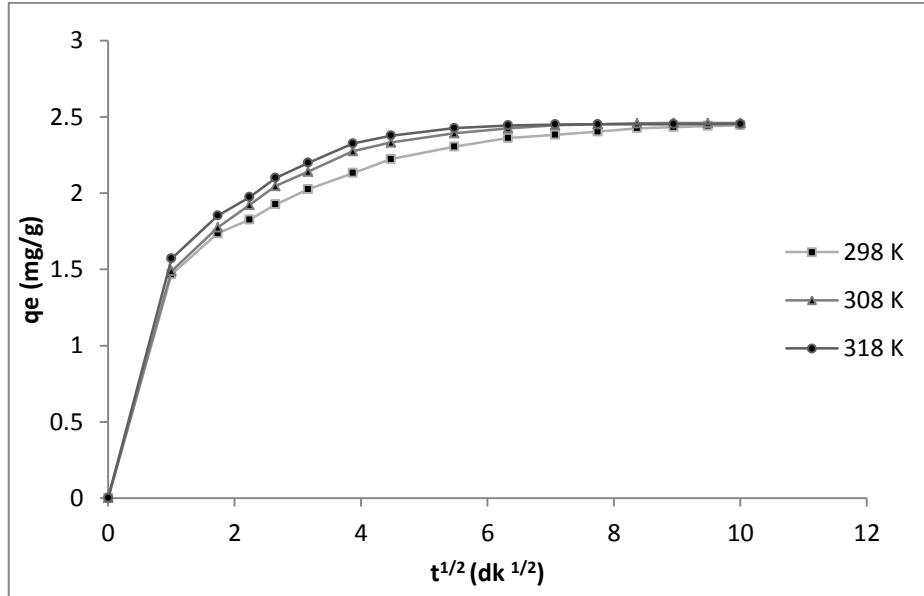
Şekil.4.40. Farklı sıcaklıklarda elek üstü KÇK ile MM adsorpsiyonunda MM'nin adsorban moleküllerinin katı yüzeyine adsorpsiyonu grafiği



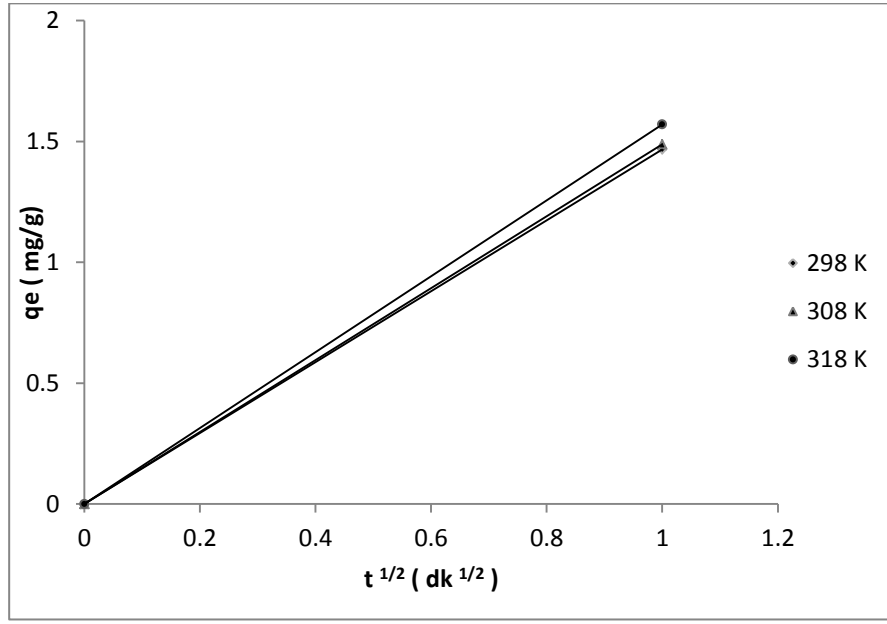
Şekil.4.41. Farklı sıcaklıklarda elek üstü KÇK ile MM adsorpsiyonunda katı yüzeyinden iç kısımlara difüzyon grafiği



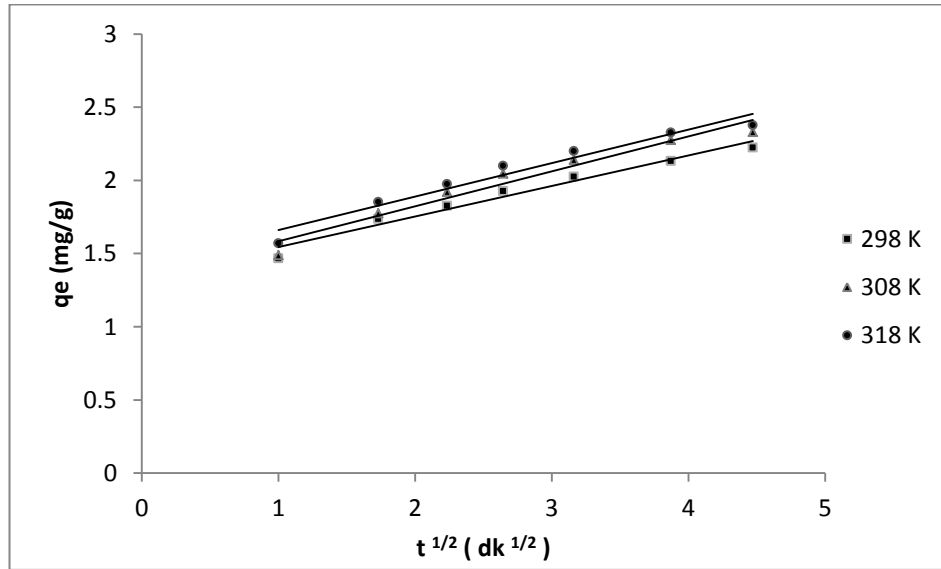
Şekil.4.42. Farklı sıcaklıklarda elek üstü KÇK ile MM adsorpsiyonunda denge difüzyon bölgesi grafiği



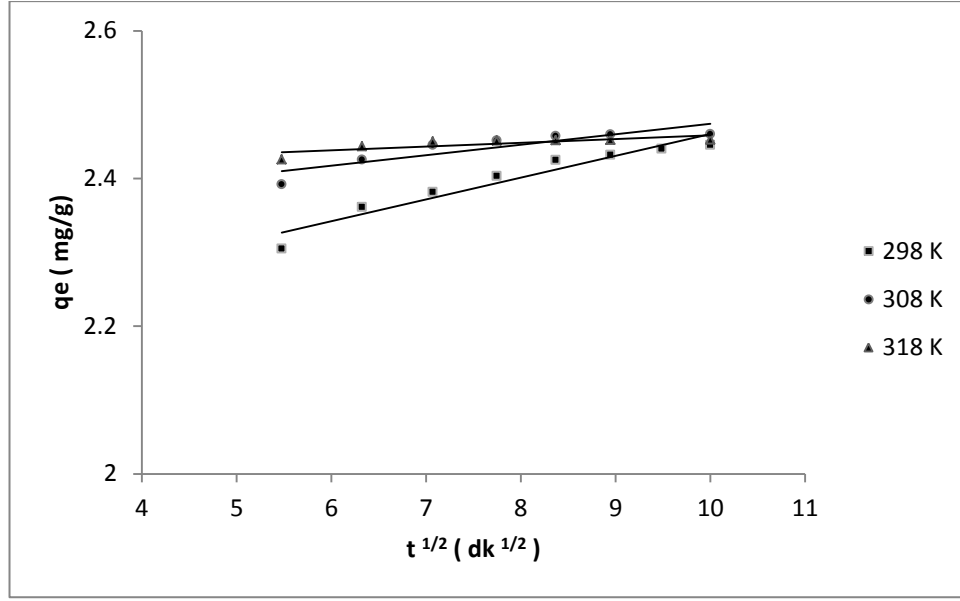
Şekil.4.43. Farklı sıcaklıklarda elek altı KÇK ile MY adsorpsiyonunda partikül içi difüzyon kinetik modeli grafiği



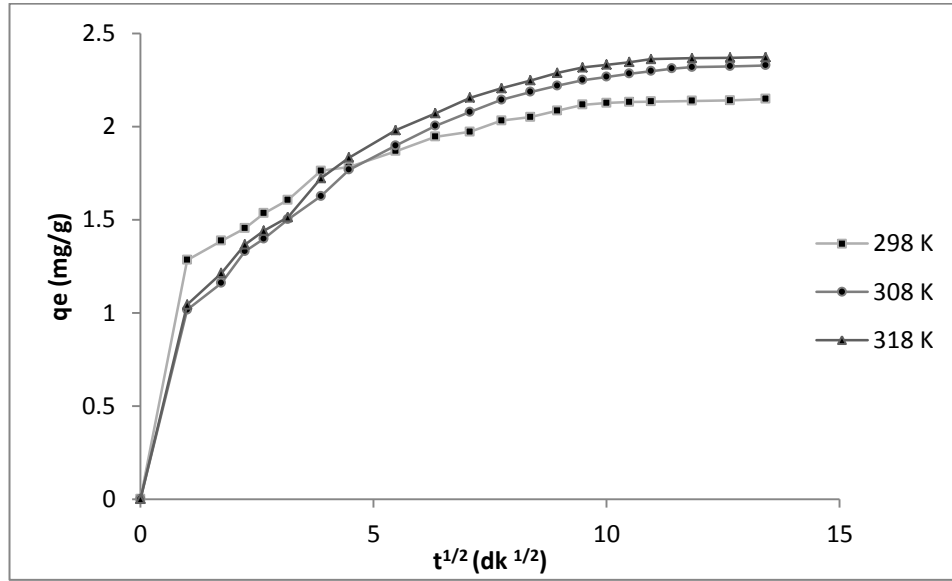
Şekil.4.44. Farklı sıcaklıklarda elek altı KÇK ile MY adsorpsiyonunda MY'nin adsorban moleküllerinin katı yüzeyine adsorpsiyonu grafiği



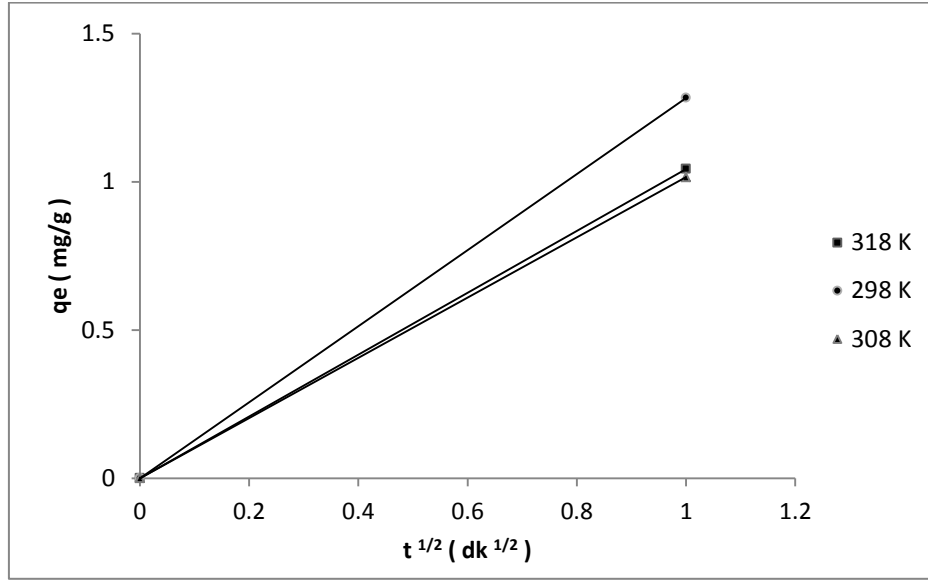
Şekil.4.45. Farklı sıcaklıklarda elek altı KÇK ile MY adsorpsiyonunda katı yüzeyinden iç kısımlara difüzyon grafiği



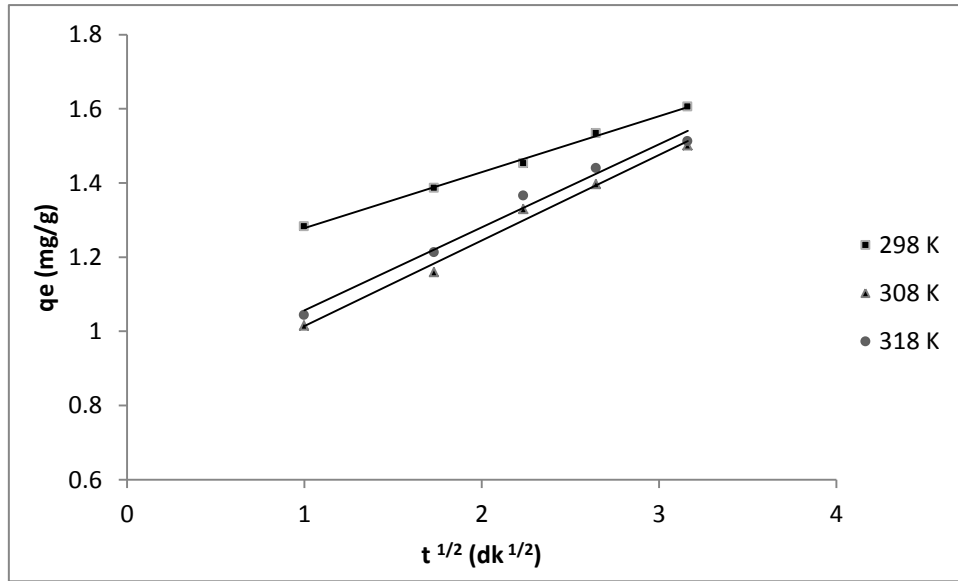
Şekil.4.46. Farklı sıcaklıklarda elek altı KÇK ile MY adsorpsiyonunda denge difüzyon bölgesi grafiği



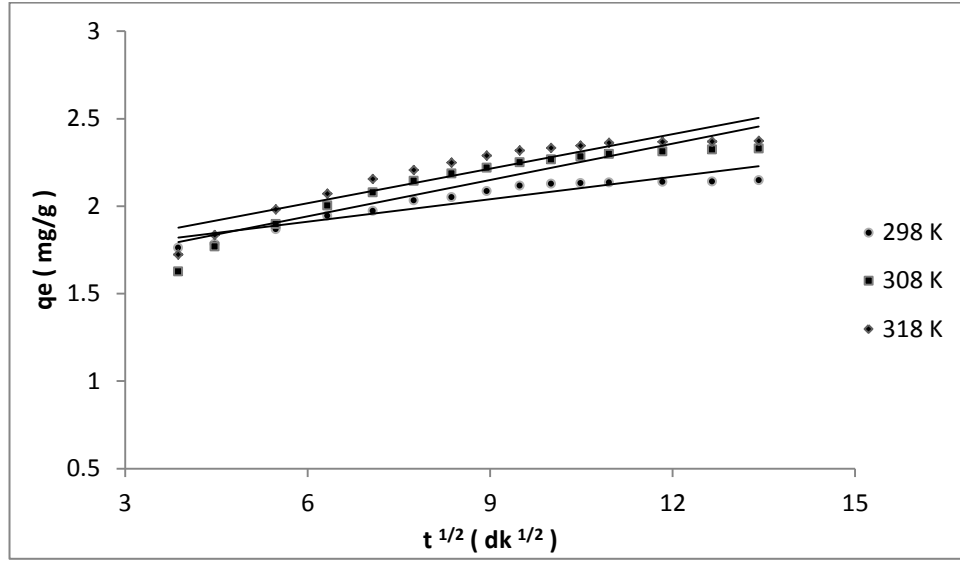
Şekil.4.47. Farklı sıcaklıklarda elek üstü KÇK ile MY adsorpsiyonunda partikül içi difüzyon kinetik modeli grafiği



Şekil.4.48. Farklı sıcaklıklarda elek üstü KÇK ile MY adsorpsiyonunda MY'nin adsorban moleküllerinin katı yüzeyine adsorpsiyonu grafiği



Şekil.4.49. Farklı sıcaklıklarda elek üstü KÇK ile MY adsorpsiyonunda katı yüzeyinden iç kısımlara difüzyon grafiği



Şekil.4.50. Farklı sıcaklıklarda elek üstü KÇK ile MY adsorpsiyonunda denge difüzyonu bölgesi grafiği

Çizelge.4.5 ve 4.6 incelendiğinde elek altı ve elek üstü KÇK için MM ve MY çözeltilisinin adsorpsiyonunda ana çözeltiden adsorban yüzeyine difüzyon hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir. Her iki fraksiyon içinde k_{int} değerinin I. bölgeden III. bölgeye doğru azalması ve sınır tabaka kalınlığının sıfır çıkması bu durumu açıklamaktadır. Tanecik yüzeyinden iç kısımlara difüzyonun olduğu temel basamakta sınır tabaka kalınlığı ile artmaktadır. Sınır tabaka kalınlığının sıcaklıkla artması beklenen bir sonuçtur. Molekül içerisine difüzyon katsayısının düşmesi bu görüşü desteklemektedir. Denge adsorpsiyonunun gerçekleştiği III. bölge için sınır tabaka kalınlığı artmaktadır. C sabitinin düşmesi biyosorpsiyonun dengeye ulaştığını göstermektedir. Her iki boya için de elek altı KÇK ile partikül içi difüzyon daha hızlı gerçekleşmektedir. Ancak MM'nin MY'ne göre daha hızlı difüze olduğu gözlenmektedir. Bunun temel nedeni MM boya molekülünün MY boyasına göre daha küçük çapa sahip olması ile açıklanabilir.

Çizelge.4.5. Elek altı ve elek üstü KÇK ile MM'nin adsorpsiyonunda partikül içi difüzyon çalışması

Sıcaklık	298 K		308		318 K	
	I.BÖLGE		I.BÖLGE		I.BÖLGE	
	Elek altı KÇK	Elek üstü KÇK	Elek altı KÇK	Elek üstü KÇK	Elek altı KÇK	Elek üstü KÇK
$k_{int}(mg/g.dk^{1/2})$	1.6187	1.4667	0.1911	1.5350	2.0269	1.5880
C	0	0	0	0	0	0
R^2	1	1	1	1	1	1
	II. BÖLGE		II. BÖLGE		II. BÖLGE	
	Elek altı KÇK	Elek üstü KÇK	Elek altı KÇK	Elek üstü KÇK	Elek altı KÇK	Elek üstü KÇK
$k_{int}(mg/g.dk^{1/2})$	0.356	0.1407	0.2265	0.1692	0.179	0.1714
C	1.2804	1.3259	1.7029	1.3658	1.8502	1.4173
R^2	0.9901	0.9996	0.9794	0.9977	0.9924	0.9759
	III. BÖLGE		III. BÖLGE		III. BÖLGE	
	Elek altı KÇK	Elek üstü KÇK	Elek altı KÇK	Elek üstü KÇK	Elek altı KÇK	Elek üstü KÇK
$k_{int}(mg/g.dk^{1/2})$	0.0228	0.0444	0.0152	0.0243	0.0126	0.0217
C	2.2815	1.834	2.3404	2.1219	2.3655	2.1673
R^2	0.769	0.9039	0.7158	0.8651	0.7446	0.9339

Çizelge.4.6. Elek altı ve elek üstü KÇK ile MY'nin partikül içi difüzyon sonuçları

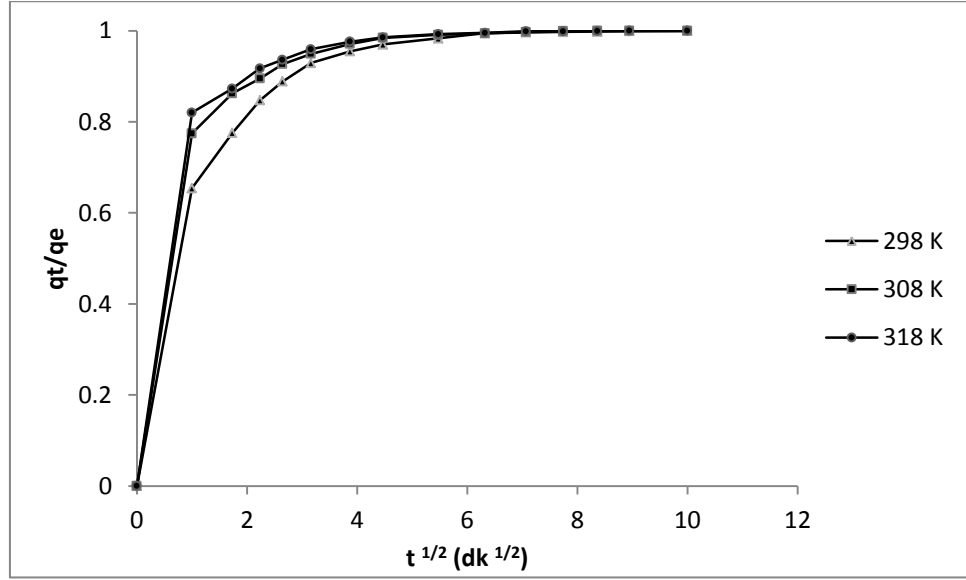
Sıcaklık	298K		308K		318K	
	I.BÖLGE		I.BÖLGE		I.BÖLGE	
	Elek altı KÇK	Elek üstü KÇK	Elek altı KÇK	Elek üstü KÇK	Elek altı KÇK	Elek üstü KÇK
$k_{int}(mg/g.dk^{1/2})$	1.4667	1.2833	1.4885	1.0158	1.5702	1.0436
C	0	0	0	0	0	0
R^2	1	1	1	1	1	1
	II. BÖLGE		II. BÖLGE		II. BÖLGE	
	Elek altı KÇK	Elek üstü KÇK	Elek altı KÇK	Elek üstü KÇK	Elek altı KÇK	Elek üstü KÇK
$k_{int}(mg/g.dk^{1/2})$	0.2086	0.1506	0.2391	0.2309	0.2291	0.2239
C	1.3348	1.1279	1.3437	0.7831	1.4307	0.8326
R^2	0.968	0.9965	0.9536	0.9892	0.955	0.9836
	III. BÖLGE		III. BÖLGE		III. BÖLGE	
	Elek altı KÇK	Elek üstü KÇK	Elek altı KÇK	Elek üstü KÇK	Elek altı KÇK	Elek üstü KÇK
$k_{int}(mg/g.dk^{1/2})$	0.0295	0.0428	0.0141	0.0694	0.005	0.0657
C	2.1652	1.6541	2.3325	1.5252	2.408	1.6227
R^2	0.9287	0.8777	0.7801	0.8669	0.6459	0.8539

4.2.4. Kütle Transferi ve Difüzyon Çalışmaları

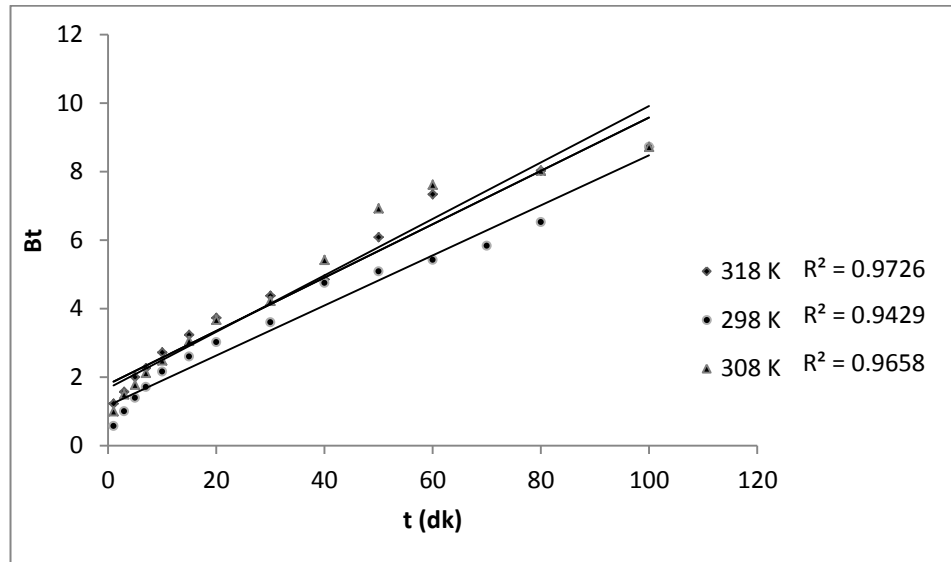
Difüzyon, maddelerin çok yoğun ortamdan az yoğun ortama moleküllerin kinetik enerjilerine bağlı olarak taşınmasıdır. Bu çalışmada elek altı ve elek üstü KÇK 'ları kullanılarak MM ve MY çözeltileri ile difüzyon çalışmaları yapılmıştır.

Elek altı ve elek üstü KÇK ile MM ve MY'nin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyonunda Denklem 2.1.20'ye göre q_t/q_e değerlerinin $t^{1/2}$ değerlerine karşı grafiğe geçirilmesi ile D_1 difüzyon katsayısı hesaplanabilir. Üç sıcaklık için $t^{1/2} - q_t/q_e$ grafikleri Şekil.4.45, 4.47, 4.49, 4.51' de verilmektedir. Elek altı ve elek üstü

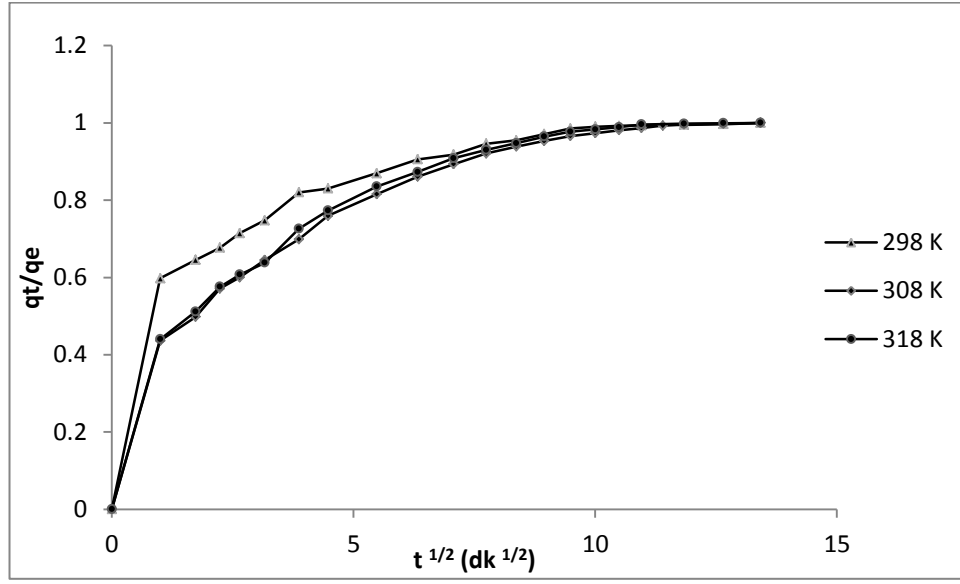
KÇK ile MM ve MY'nin adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklardaki t değerlerine karşı Bt değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile Denklem 2.3.25 kullanılarak D_2 difüzyon katsayısı hesaplanabilir. Üç sıcaklık için $t - Bt$ grafikleri Şekil.4.46, 4.48, 4.50, 4.52' de verilmektedir.



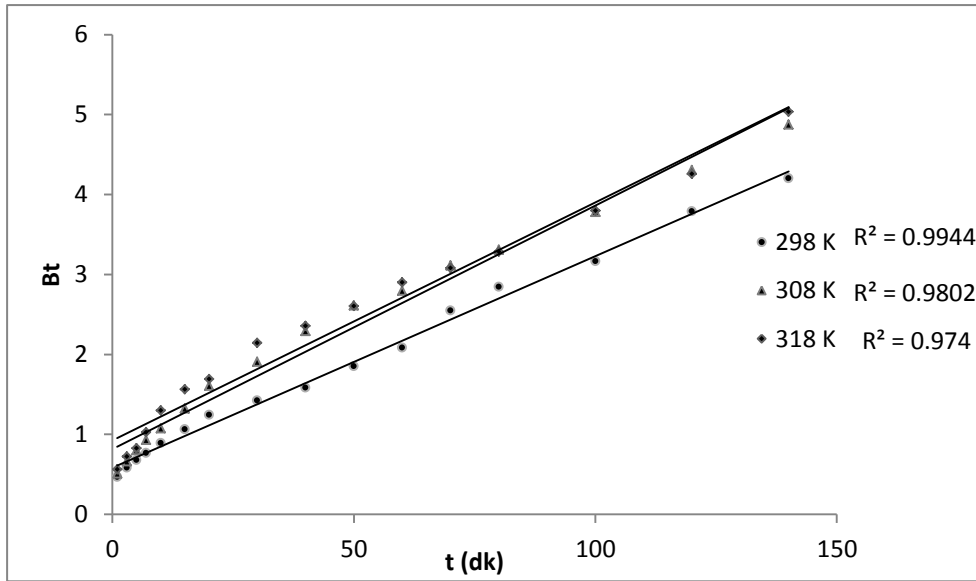
Şekil.4.51. Farklı sıcaklıklarda elektrokromik KÇK ile MM adsorpsiyonunda zamanla derişim değişim grafiği



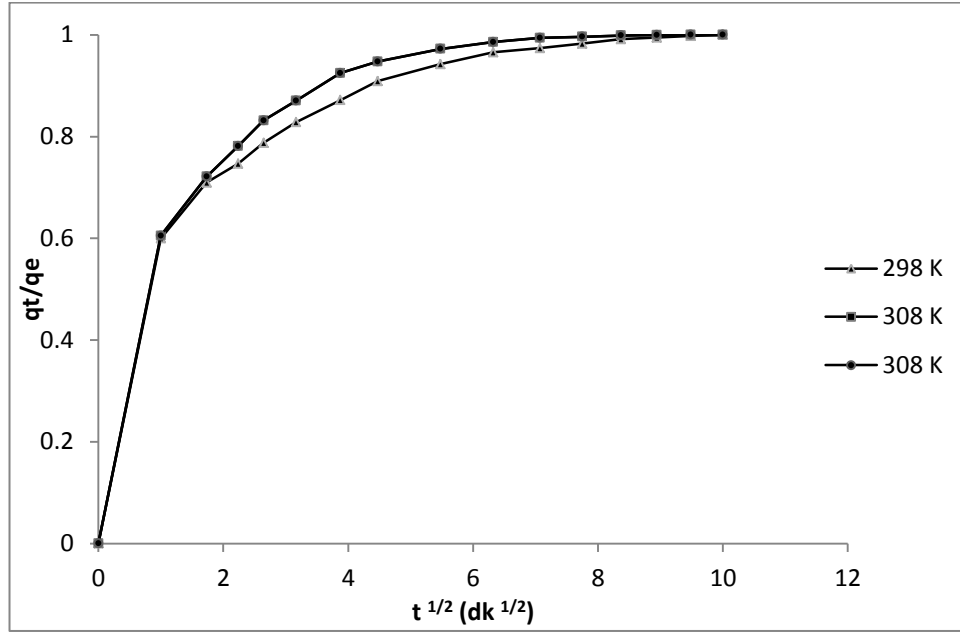
Şekil.4.52. Farklı sıcaklıklarda elektrokromik KÇK ile MM adsorpsiyonunda $t - Bt$ grafiği



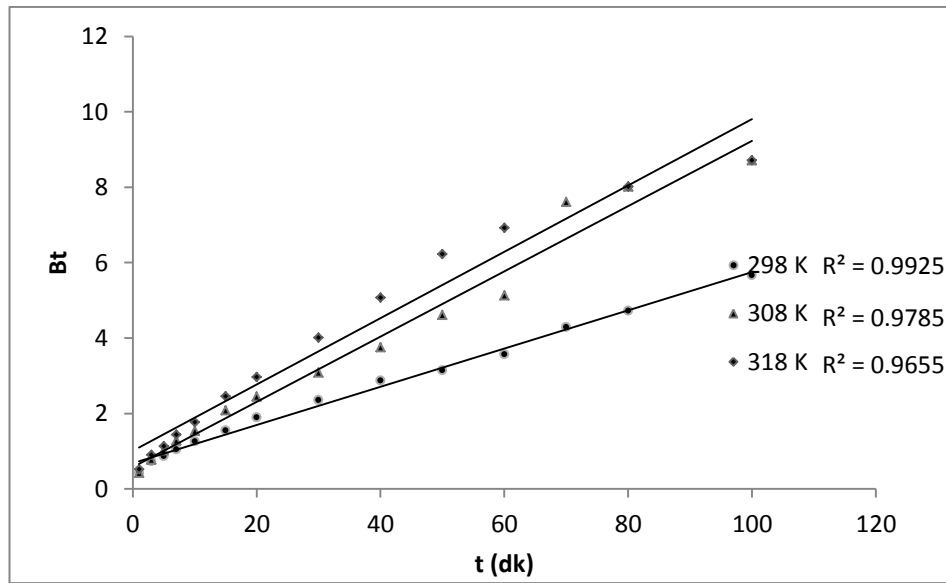
Şekil.4.53. Farklı sıcaklıklarda elek üstü KÇK ile MM adsorpsiyonunda zamanla derişim değışim grafiği



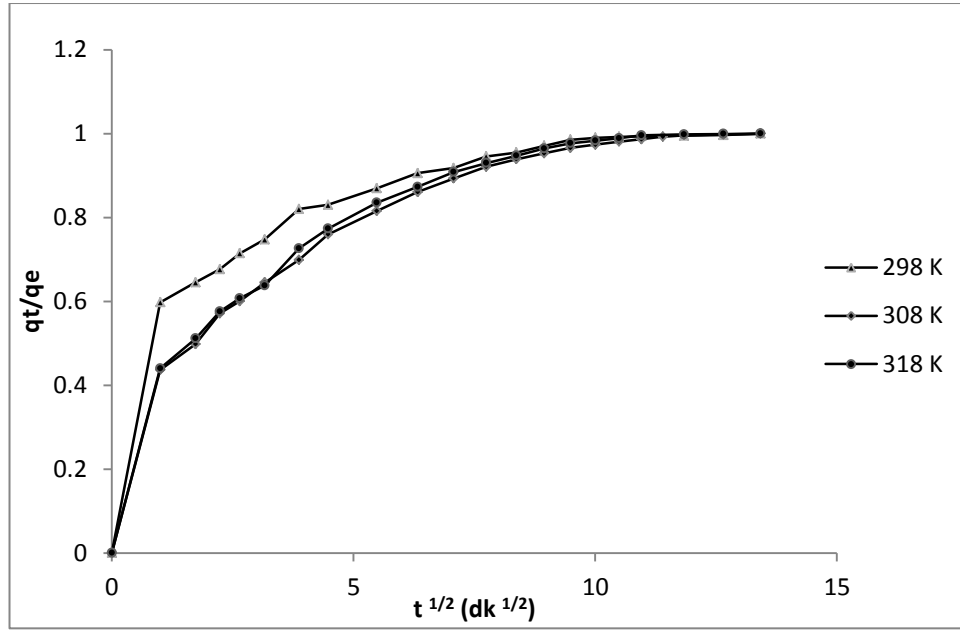
Şekil.4.54. Farklı sıcaklıklarda elek üstü KÇK ile MM adsorpsiyonunda t -Bt grafiği



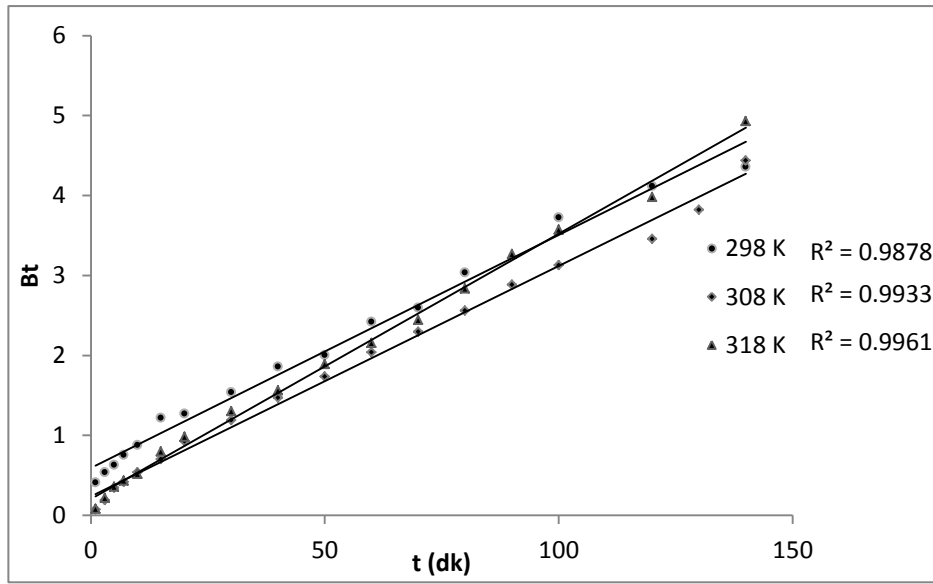
Şekil.4.55. Farklı sıcaklıklarda elek altı KÇK ile MY adsorpsiyonunda zamanla derişim değışim grafiği



Şekil.4.56. Farklı sıcaklıklarda elek altı KÇK ile MY adsorpsiyonunda t - Bt grafiği



Şekil.4.57. Farklı sıcaklıklarda elek üstü KÇK ile MY adsorpsiyonunda zamanla derişim değışim grafiği



Şekil.4.58. Farklı sıcaklıklarda elek üstü KÇK ile MY adsorpsiyonunda t - Bt grafiği

Adsorplanacak maddenin gözenekli adsorban üzerindeki difüzyonu üç basamakta olur. Birincisinde adsorplanacak madde adsorban yüzeyine transfer olur ki bu film difüzyonudur, ikincisinde adsorbentin yüzeyine ulaşan madde daha sonra

gözenekler içine hareket etmeye başlar bu da partikül difüzyonudur. Son olarak adsorbentin iç yüzeyinde adsorpsiyon tamamlanmış olur. Senthilkumar ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada t-Bt grafiği yardımıyla film difüzyon ve partikül difüzyonunun etkinliği incelenmiştir [73]. Layva-Ramos ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada kütle transfer katsayısı ve difüzyon katsayısı hesaplamaları yapılmıştır [74]. Wang ve arkadaşları tarafından yapılan çalışma sonrasında Ni adsorpsiyonu işleminde çizilen t-Bt grafiği sonucu molekül içine difüzyonun hız kontrol basamağı olduğu, düşük konsantrasyonlardaki sorpsiyon işlemlerinde film difüzyonunun etkinliği bulunmuştur [75].

Elek altı ve elek üstü KÇK ile MM ve MY çözeltilerinin adsorpsiyonunda adsorpsiyon denge değerlerinden elde edilen veriler kullanılarak hesaplanan kütle transfer katsayıları ve difüzyon katsayıları değerleri Çizelge.4.7 ve 4.8’de verilmektedir. Kütle transfer katsayıları incelendiğinde 298 K, 308 K ve 318 K sıcaklıklarında elek altı KÇK ile adsorpsiyonda sırası ile MM’nde 0.584 cm/s, 0.284cm/s ve 0.485 cm/s değerleri bulunmuştur. MY’nde 0.063 cm/s, 0.114 cm/s ve 0.084 cm/s değerleri elde edilmiştir. Elek üstü KÇK ile biyosorpsiyonda ise; MM’nde 0.043 cm/s, 0.039cm/s ve 0.057 cm/s, MY’nde 0.3122 cm/s, 0.0216 cm/s ve 0.0115 cm/s değerleri elde edilmiştir. Zamanın bir fonksiyonu olarak q_t/q_e değerlerinin grafiğe geçirilmesi sonucu D_1 difüzyon katsayıları elde edilmektedir. D_1 film difüzyon katsayısında sıcaklıkla beraber bir artış gözlenmektedir. Elek altı KÇK ile adsorpsiyonda; MM için ilk 10 dk., MY için ise ilk 30 dk. içerisinde film difüzyonu etkinliğini göstermektedir. Elek üstü KÇK ile adsorpsiyonda ise; MM için ilk 20 dk., MY için ilk 30 dk. içerisinde film difüzyonu etkinliğini göstermektedir. Elde edilen D_1 difüzyon katsayı değerlerine bakıldığında oldukça düşük çıkmaktadır. Aynı şekilde ilk hız (h) değerleri de kinetik sonuçlarda düşük hesaplanmıştır. Adsorpsiyon hızı yavaş olan MM ve MY moleküllerinin difüzyon katsayıları da düşük çıkmaktadır. Kütle transfer katsayısının da düşük çıkması bu durumu desteklemektedir.

Adsorpsiyonda denge meydana gelinceye kadar geçen süreler için difüzyon olayının incelenmesi sonucu elde edilen, D_2 difüzyon katsayıları MM, MY’nde sıcaklıkla beraber önce azalma sonra ise artma göstermektedir. Burada meydana

gelen olay difüze edilen moleküllerin sıcaklıkla hızlarındaki değişim ile adsorbe olmayan moleküllerin kendi arasındaki etkileşim sonucu oluşan kuvvetlerin artması veya azalması ile açıklanır.

Elek altı ve elek üstü KÇK üzerine MM ve MY difüzyonunda KÇK gözeneklerinin boyutu da önem taşımaktadır. Adsorbent molekül büyüklüğü ile adsorban gözenek büyüklüğü arasında uyumunda olması gerekmektedir. Adsorbent moleküllerinin gözenek duvarlarının kalınlığı ile moleküler çaplarının uzunluğunun uyum içinde olmamasından dolayı difüzyon esnasında değişimler gözlenecektir.

MM ve MY için çizilen t-Bt grafikleri incelendiğinde grafiğinin orijinden geçememesinden dolayı film difüzyonu yanında, partikül içi difüzyonun da etkili olduğu görülmekte ve molekül içi difüzyon grafiklerinde sınır tabaka kalınlığının bulunması da bu sonucu desteklemektedir. Bu adsorpsiyon işleminde hem molekül içi difüzyon hem de film difüzyonu etkin olmaktadır [75,76].

Çizelge.4.7. Elek altı ve elek üstü KÇK ile MM için farklı sıcaklıklardaki kütle transferi ve difüzyon katsayıları

Sıcaklık	298 K		308 K		318 K	
	Elek altı KÇK	Elek üstü KÇK	Elek altı KÇK	Elek üstü KÇK	Elek altı KÇK	Elek üstü KÇK
$D_1 \cdot 10^5 \text{ (cm}^2/\text{s)}$	2.33	5.33	3.26	5.63	3.66	5.95
$D_2 \cdot 10^6 \text{ (cm}^2/\text{s)}$	1.36	6.007	1.91	0.1032	2.52	0.116
$k_L \text{ (cm/s)}$	0.584	0.043	0.284	0.039	0.485	0.057

Çizelge.4.8. Elek altı ve elek üstü KÇK ile MY için farklı sıcaklıklardaki kütle transferi ve difüzyon katsayıları

Sıcaklık	298 K		308 K		318 K	
	Elek altı KÇK	Elek üstü KÇK	Elek altı KÇK	Elek üstü KÇK	Elek altı KÇK	Elek üstü KÇK
$D_1 \cdot 10^5 \text{ (cm}^2/\text{s)}$	1.96	4.98	1.99	2.65	2.23	2.7
$D_2 \cdot 10^6 \text{ (cm}^2/\text{s)}$	6.02	7.54	8.81	0.55	0.104	6.13
$k_L \text{ (cm/s)}$	0.063	0.3122	0.114	0.0216	0.084	0.0115

4.2.5. Termodinamik Çalışmaları

100 mg/L konsantrasyonunda MM ve MY çözeltilerinin elek altı ve elek üstü KÇK ile adsorpsiyonu sonucu elde edilen farklı sıcaklıklardaki denge sabiti aşağıdaki eşitlik ile verilmektedir.

$$K_c = C_{ae} / C_{se} \quad 4.2.1$$

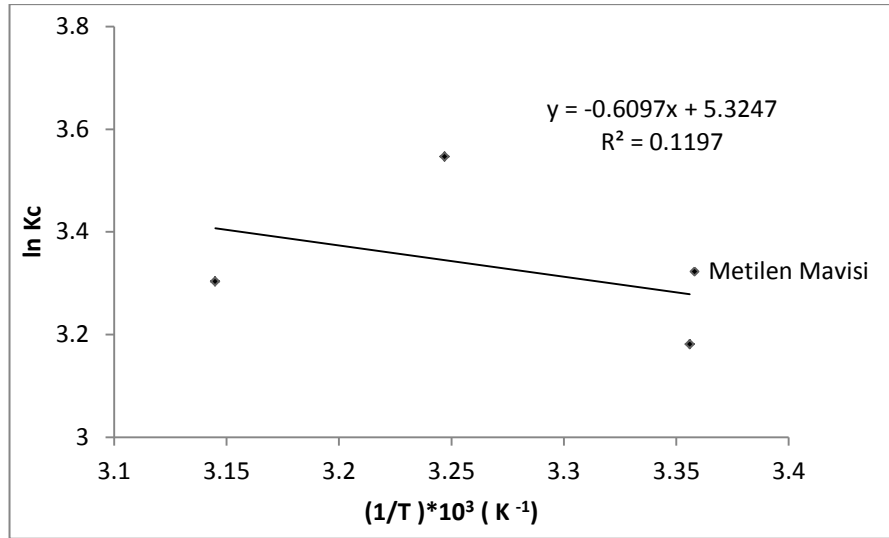
Burada;

C_{ae} : Adsorbent yüzeyindeki adsorban derişimi (mg/L)

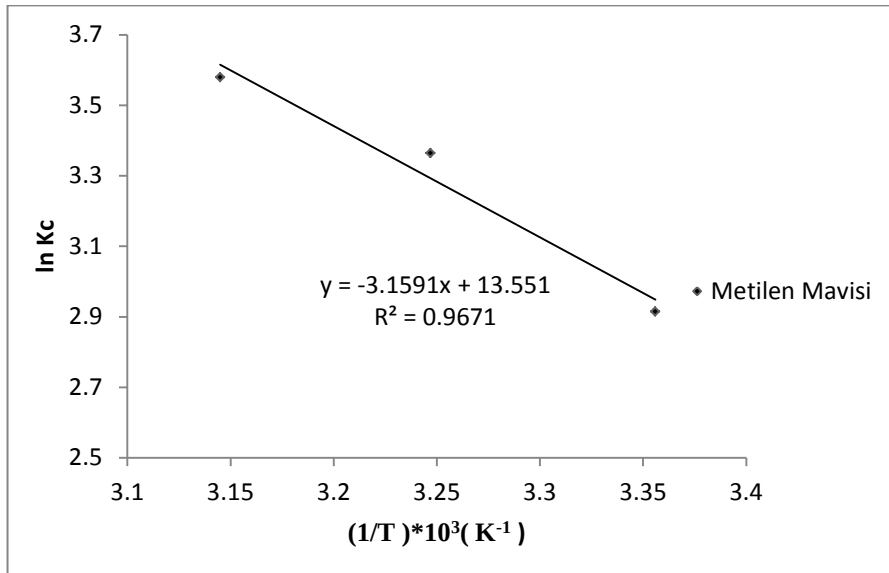
C_{se} : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan adsorban derişimi (mg/L) eşitliği ile verilmektedir [77].

Deneysel sonuçlara dayanarak bulunan K_c değerleri kullanılarak $\ln K_c$ değerlerine geçilmiş, Denklem 2.1.6 (Van't Hoff denklemi) yardımı ile $1/T - \ln K_c$ grafiğinden termodinamik değerler hesaplanmıştır.

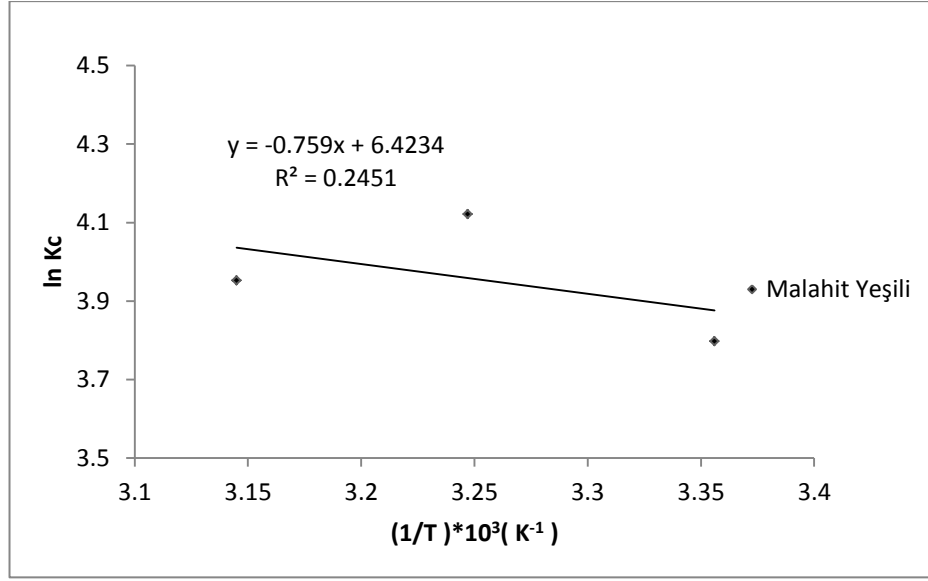
Elek altı ve elek üstü KÇK ile farklı sıcaklıklardaki MM ve MY adsorpsiyonun Denklem 2.1.6 kullanılarak çizilen $1/T - \ln K_c$ grafikleri Şekil.4.59, 4.60, 4.61 ve 4.62' de verilmektedir.



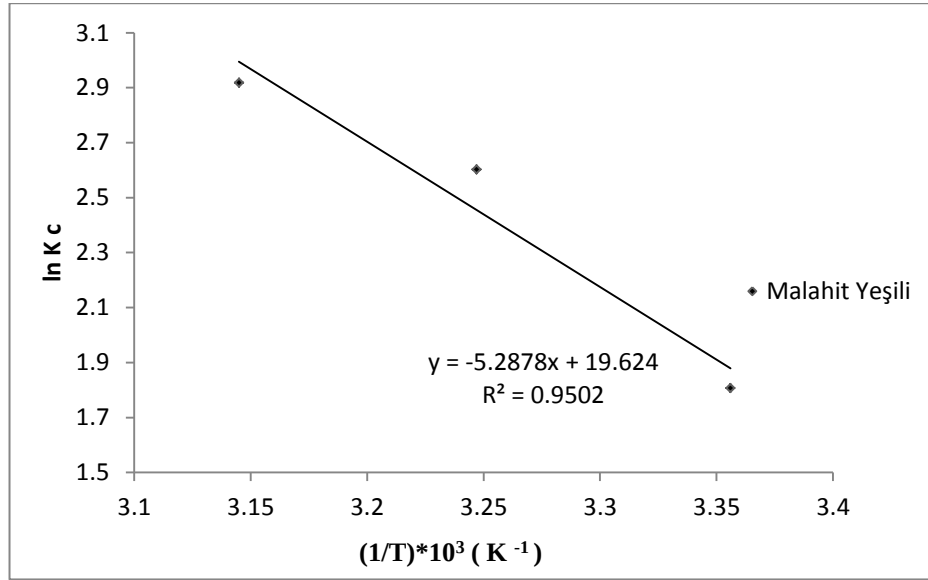
Şekil.4.59. Elek altı KÇK ile MM adsorpsiyonunda Van't Hoff grafiği



Şekil.4.60. Elek üstü KÇK ile MM adsorpsiyonunda Van't Hoff grafiği



Şekil.4.61. Elek altı KÇK ile MY adsorpsiyonunda Van't Hoff grafiği



Şekil.4.62. Elek üstü KÇK ile MY adsorpsiyonunda Van't Hoff grafiği

MM ve MY çözeltileri elek altı ve elek üstü KÇK kullanılarak adsorpsiyonunda elde edilen denge verilerinden çizilen grafikler yardımıyla hesaplanan termodinamik veriler Çizelge.4.9 ve 4.10' da verilmektedir. Çizelgeler incelendiğinde MM ve MY'nin elek altı ve elek üstü KÇK ile adsorpsiyonunun ΔG^0 değerleri negatif işaretli olarak bulunmuştur. Negatif olarak bulunan ΔG^0 değerleri, denge sabitinin 1'den büyük olması göz önüne alındığında negatif bir değerde hesaplanmasına neden olacaktır. ΔG^0 değerlerinin çalışılan tüm sıcaklıklar için negatif çıkması, elek altı KÇK üzerinde MM ve MY adsorpsiyonlarının

uygulanabilirliğini ve dışarıdan enerji gereksinimi olmadan kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. Genelde, ΔG^0 değerinin 0 ile (-20) kJ/ mol arasında olması olayın fiziksel adsorpsiyon olduğunu ifade ederken, (-80) ile (-400) kJ/ mol arasında olması ise olayın kimyasal adsorpsiyon olduğunu ifade etmektedir [67, 18]. Buna göre Çizelge.4.9 ve 4.10'daki ΔG^0 değerleri, gerçekleşen adsorpsiyon olaylarında fiziksel adsorpsiyonun etkin olduğunu göstermektedir

ΔH^0 ve ΔS^0 parametreleri $1/T$ 'ye karşılık $\ln K_c$ değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle çizilen doğrunun sırasıyla eğim ve kayma değerinden hesaplandı. Elek altı KÇK ile MM adsorpsiyonu için ΔH^0 -5,07 değeri kJ/mol ve ΔS^0 değeri 44.27 j/mol. K, MY adsorpsiyonu için ΔH^0 değeri -6,31kJ/mol ve ΔS^0 değeri 53.40/mol. K olarak hesaplanmıştır. MM ve MY için ΔH^0 değerinin negatif değer olması, elek altı KÇK üzerinde MM ve MY adsorpsiyonunun ekzotermik olduğunu göstermektedir. Elek üstü KÇK ile MM adsorpsiyonu için ΔH^0 değeri -26.26 kJ/mol ve ΔS^0 değeri 112,66 j/mol. K, MY adsorpsiyonu için ΔH^0 değeri -43.96 kJ/mol ve ΔS^0 değeri 163,15 j/mol. K olarak hesaplanmıştır. MM ve MY için ΔH^0 değerinin negatif değer olması, KÇK üzerinde KÇK üzerinde MM ve MY adsorpsiyonunun ekzotermik olduğunu göstermektedir.

ΔS^0 'nin pozitif değerleri de yine düzensizliğin artmasının açık bir kanıtıdır. Genellikle çözeltide çözülmüş halde bulunan moleküller entropilerini düşürerek düzensiz sıvı fazdan düzenli katı faza geçmek dolayısıyla da katı yüzeye birikerek adsorbe olmak isterler [19]. Elek altı ve elek üstü KÇK'larında durum farklıdır ve bu eğilim boyar madde iyonlarının katı yüzeye birikme yerine çözeltide kalma eğilimlerini göstermektedir.

Özet olarak hesaplanan termodinamik parametreler olayların kendiliğinden gerçekleştiğini, MM ve MY için ekzotermik olduğunu ve fiziksel adsorpsiyonun etkin olduğunu göstermektedir.

Çizelge.4.9. Elek altı KÇK ile MM ve MY adsorpsiyonunda termodinamik sonuçlar

	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 J/mol.K	$-\Delta G^0$ (kJ/mol) Van't Hoff denklemi ile			Denge sabiti Kc		
			298 K	308 K	318 K	298 K	308K	318 K
Metilen Mavisi	-5,07	44,27	11,34	11,143	11,767	97,32	77,61	85,73
Malahit Yeşili	-6,31	53,40	9,409	10,55	10,449	44,59	61,62	52,06

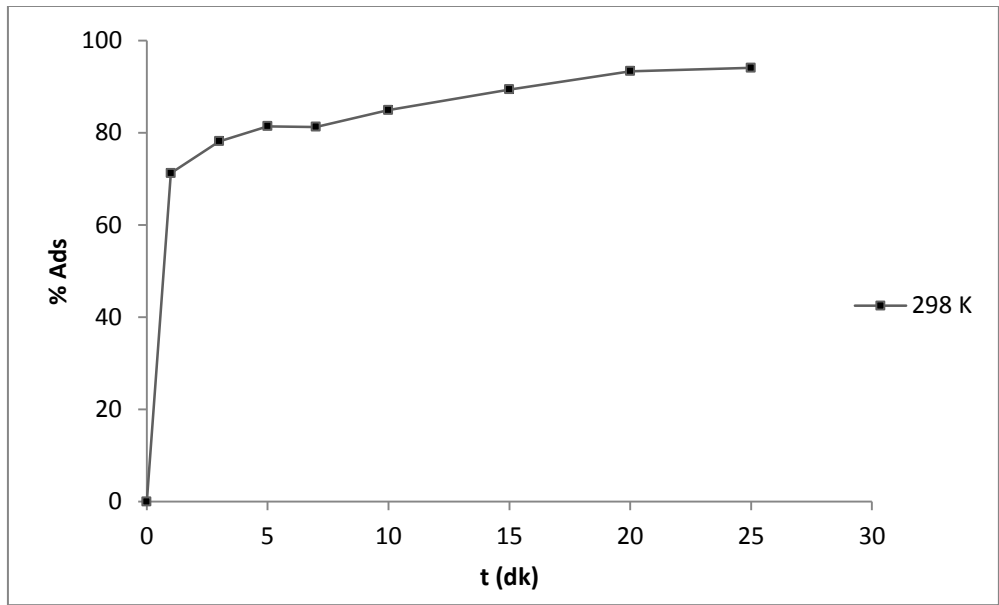
Çizelge.4.10. Elek üstü KÇK ile MM ve MY adsorpsiyonunda termodinamik sonuçlar

	ΔH^0 kJ/mol	ΔS^0 J/mol.K	$-\Delta G^0$ (kJ/mol) van't Hoff denklemi ile			Denge Sabiti (Kc)		
			298K	308K	318K	298K	308K	318K
Metilen Mavisi	-26,26	112,66	7,22	8,61	9,46	18,44	28,91	35,83
Malahit Yeşili	-43,96	163,15	4,47	6,66	7,71	6,09	13,49	18,50

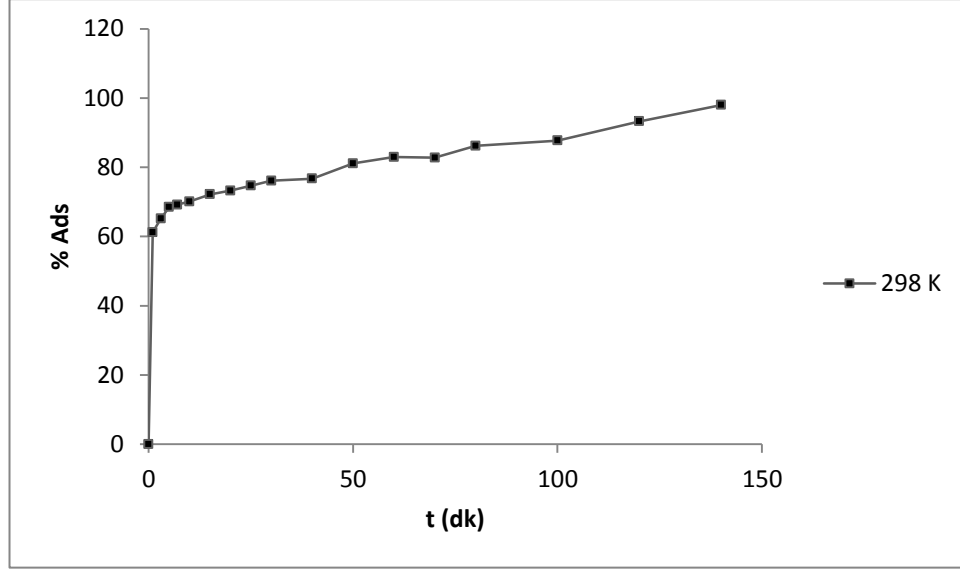
4.3. Cu (II) Adsorpsiyonu

Bu çalışmada Cu^{+2} adsorpsiyonu için elek altı ve elek üstü KÇK kullanılarak yalnızca kinetik çalışması yapılmıştır. 100 mg/L Cu^{+2} çözeltisinin zamanla elek altı ve elek üstü KÇK ile adsorpsiyonu incelenmiştir. 298 K sıcaklığında zaman - adsorpsiyon yüzdesi Şekil.4.63 ve 4.64’de verilmektedir.

Şekil.4.63, 4.64 incelendiğinde sırasıyla 100 mg/L konsantrasyonundaki Cu (II) çözeltisinin ilk sürelerde elek altı KÇK ile % 70’ lere, elek üstü KÇK ile ise % 60’ lara kadarının adsorplandığı görülmektedir. Süre ile birlikte adsorplanan yüzde miktarı artmakta ve belirli bir süreden sonra sabit kalmaktadır.



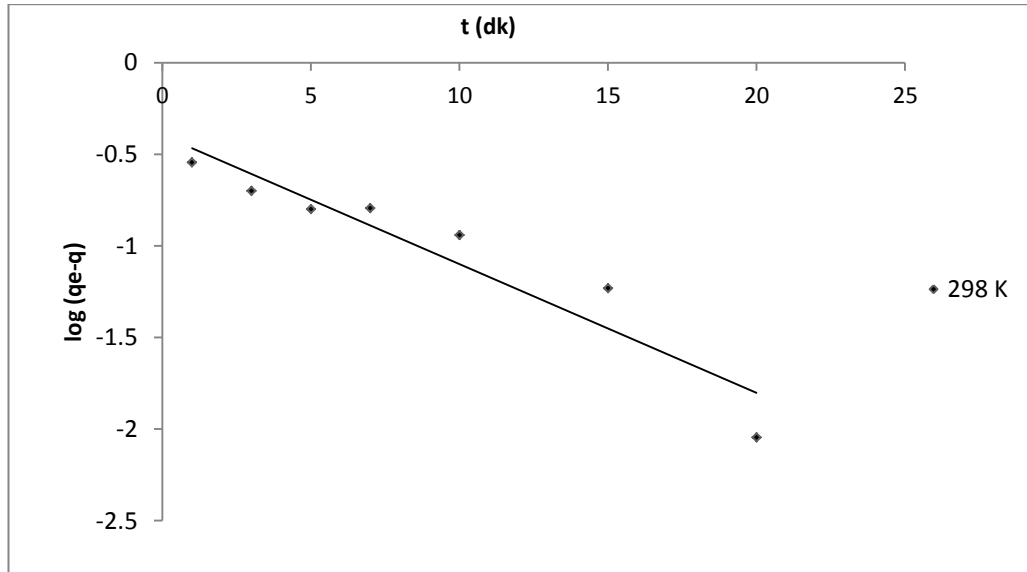
Şekil.4.63. Elek altı KÇK ile 298 K sıcaklığında Cu (II) adsorpsiyon yüzdesinin zamanla değişimi



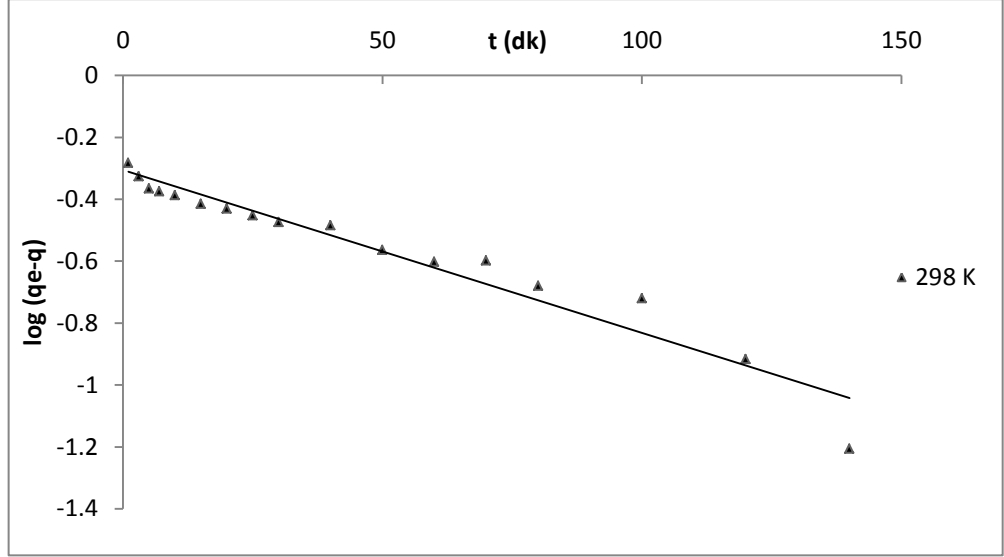
Şekil.4.64. Elek üstü KÇK ile 298 K sıcaklığında Cu (II) adsorpsiyon yüzdesinin zamanla değişimi

4.3.1.Cu (II) adsorpsiyonu için yalancı – birinci merteye kinetik çalışması

100 mg/L konsantrasyonundaki Cu^{+2} çözeltisinin elek altı ve elek üstü KÇK ile adsorpsiyonu yalancı-birinci merteye kinetiği ile incelenmiştir. 298 K sıcaklığı için Denklem 2.1.13'e göre çizilen yalancı-birinci merteye grafikleri Şekil.4.65 ve 4.66'da verilmektedir.



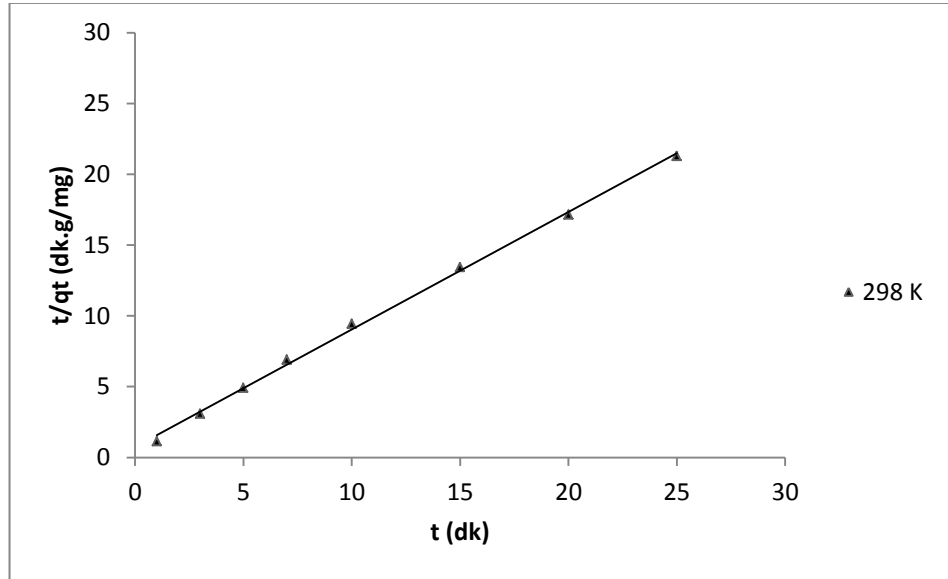
Şekil.4.65. 298 K sıcaklığı için elek altı KÇK ile Cu^{+2} adsorpsiyonunda yalancı-birinci merteye grafiği



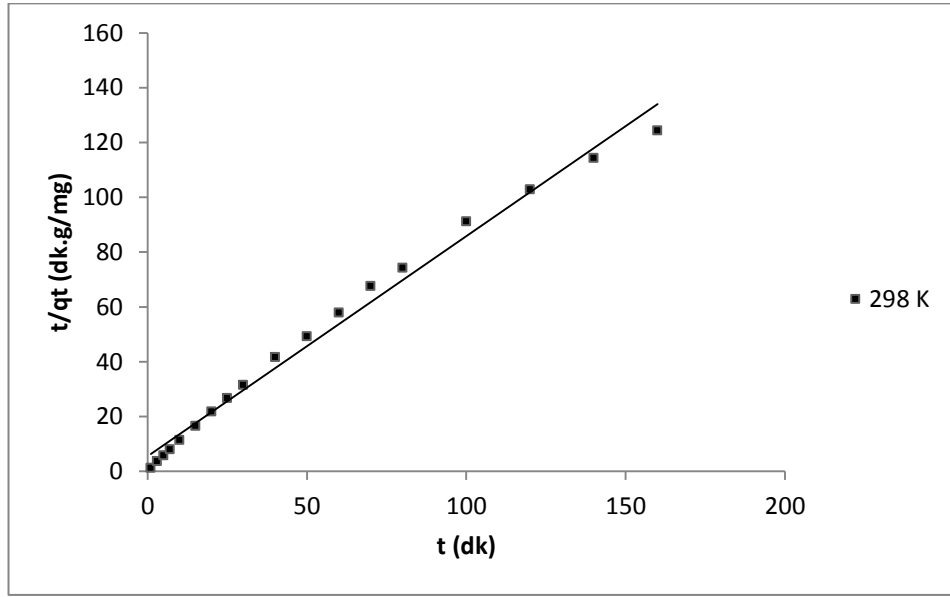
Şekil.4.66. 298 K sıcaklığı için elek üstü KÇK ile Cu (II) adsorpsiyonunda yalancı-birinci merteye grafiği

4.3.2.Cu (II) adsorpsiyonu için yalancı – ikinci merteye kinetik çalışması

100 mg/L konsantrasyonundaki Cu^{+2} çözeltisinin elek altı ve elek üstü KÇK ile adsorpsiyonu yalancı-ikinci merteye kinetiği ile incelenmiştir. 298 K sıcaklığı için Denklem 2.1.15'e göre çizilen yalancı-birinci merteye grafikleri Şekil.4.67 ve 4.68'de verilmektedir.



Şekil.4.67. 298 K için elek altı KÇK ile Cu (II) çözeltisinin adsorpsiyonunda yalancı-ikinci merteye grafiği



Şekil.4.68. 298 K için elek üstü KÇK ile Cu (II) adsorpsiyonunda yalancı-ikinci merteye grafiği

100 mg/L konsantrasyonundaki Cu^{+2} çözeltisinin elek altı ve elek üstü KÇK ile adsorpsiyonunda elde edilen kinetik veriler Çizelge.4.11' de verilmektedir. Çizelge.4.11 incelendiğinde Cu^{+2} çözeltisinin elek altı ve elek üstü KÇK ile adsorpsiyonunda denge verilerinden elde edilen değerlerden adsorpsiyon işleminin yalancı-ikinci merteye kinetik modeline uygunluğu görülmüştür.

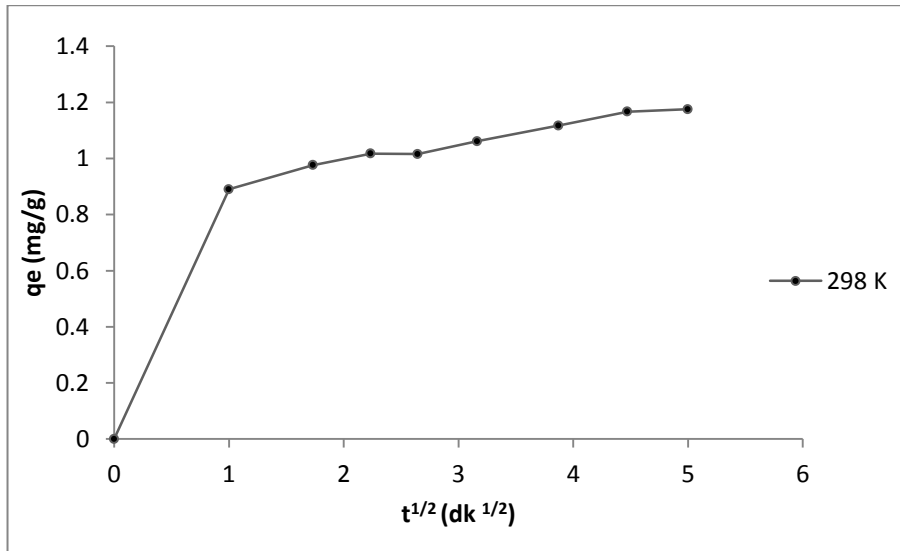
Elek altı KÇK için; q_e değeri 1,2241mg/g olarak, deneysel q_e değeri ise 1,1757 mg/g olarak 298 K için hesaplanmıştır. Elek üstü KÇK için ise; q_e değeri 1,2605 mg/g olarak, deneysel q_e değeri ise 1,2868 mg/g olarak 298 K için hesaplanmıştır. Bu değerlerin birbirine çok yakın olması ve sırasıyla korelasyon katsayılarının 0,9982 ve 0,9885 olarak bulunması bu adsorpsiyon işleminin yalancı-ikinci mertebeye uyduğunu göstermektedir.

Çizelge.4.11. Elek altı ve elek üstü KÇK ile Cu (II) çözeltisinin adsorpsiyonunda 298 K sıcaklığındaki kinetik sonuçları

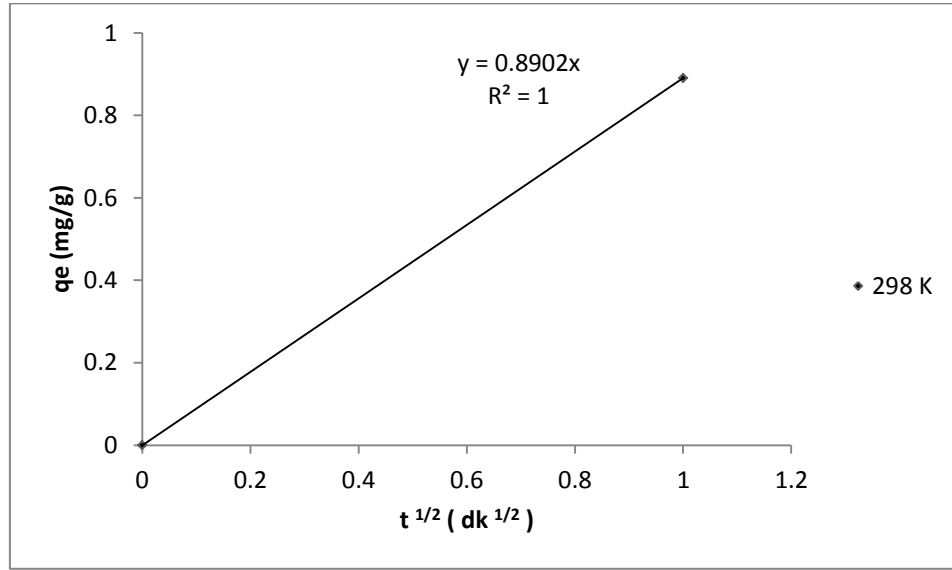
	Yalancı – birinci mertebe		Yalancı – ikinci mertebe	
	Elek altı KÇK	Elek üstü KÇK	Elek altı KÇK	Elek üstü KÇK
q_e (deneysel (mg/g))	1,1756	1,2868	1,1757	1,2868
q_e (mg/g)	0,3417	0,3417	1,2241	1,2605
k_1 (dk ⁻¹), k_2 (g/mg.dk)	0,1800 -	0,1800 -	- 0,5681	- 0,0813
h (mg/g.dk)	-	-	0,8512	0,129
R^2	0,8961	0,9378	0,9982	0,9885

4.3.3.Cu (II) adsorpsiyonu için partikül içi difüzyon kinetik çalışması

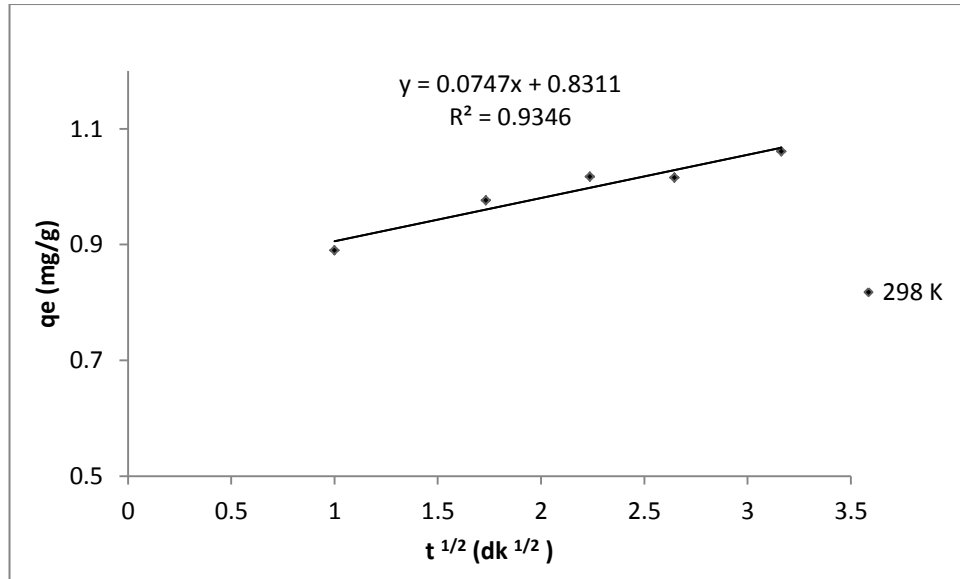
100 mg/L Cu (II) elek altı ve elek üstü KÇK ile adsorpsiyonu partikül içi difüzyon kinetik modeli ile incelenmiştir. 298 K sıcaklığında Denklem 2.1.18'e göre çizilen MM ve MY için partikül içi difüzyon grafiği Şekil.4.69'de verilmektedir.



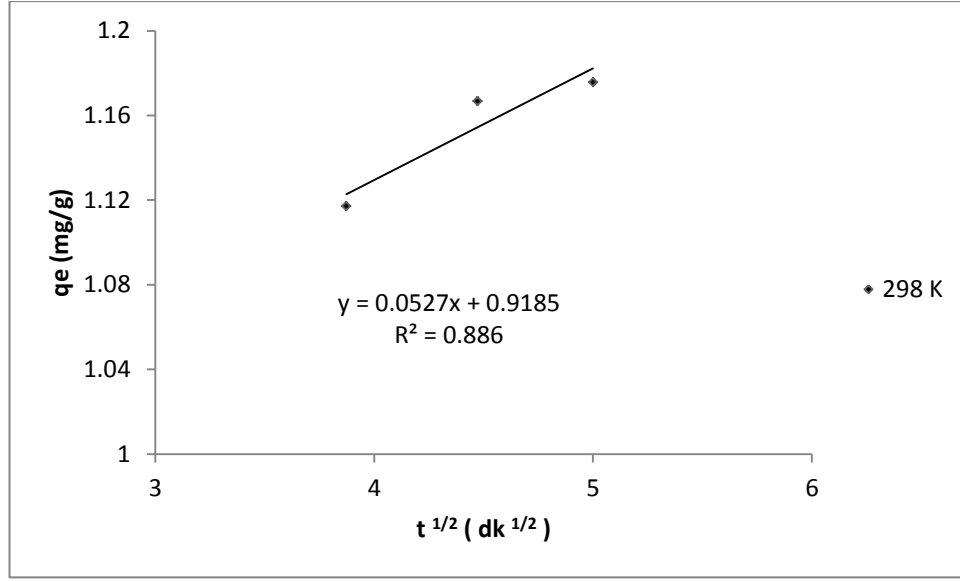
Şekil.4.69. 298 K sıcaklığında elek altı KÇK ile Cu (II) adsorpsiyonunda partikül içi difüzyon kinetik modeli grafiği



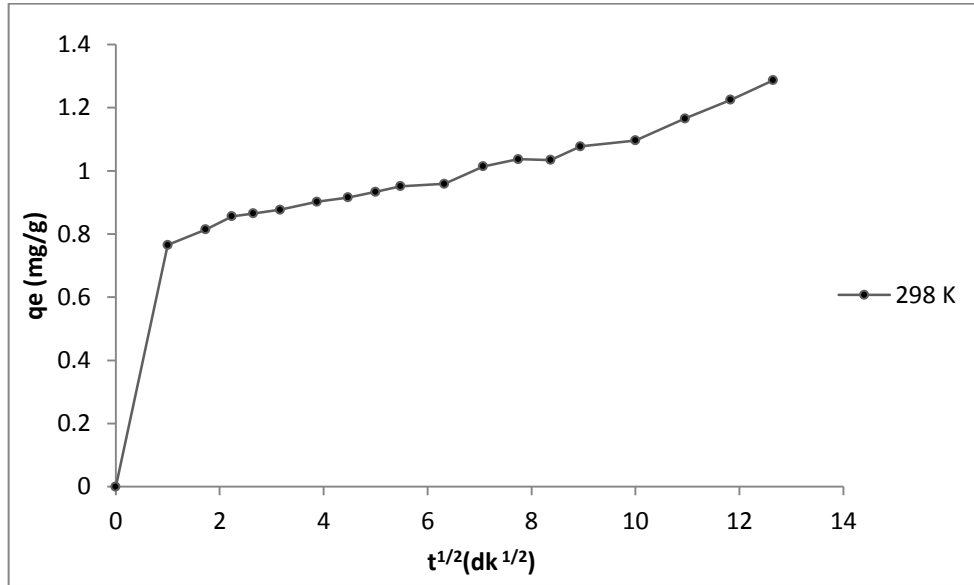
Şekil.4.70. 298 K sıcaklığında elek altı KÇK ile Cu⁺² çözeltisinin adsorpsiyonunda Cu (II) iyonlarının adsorban moleküllerinin katı yüzeyine adsorpsiyonu grafiği



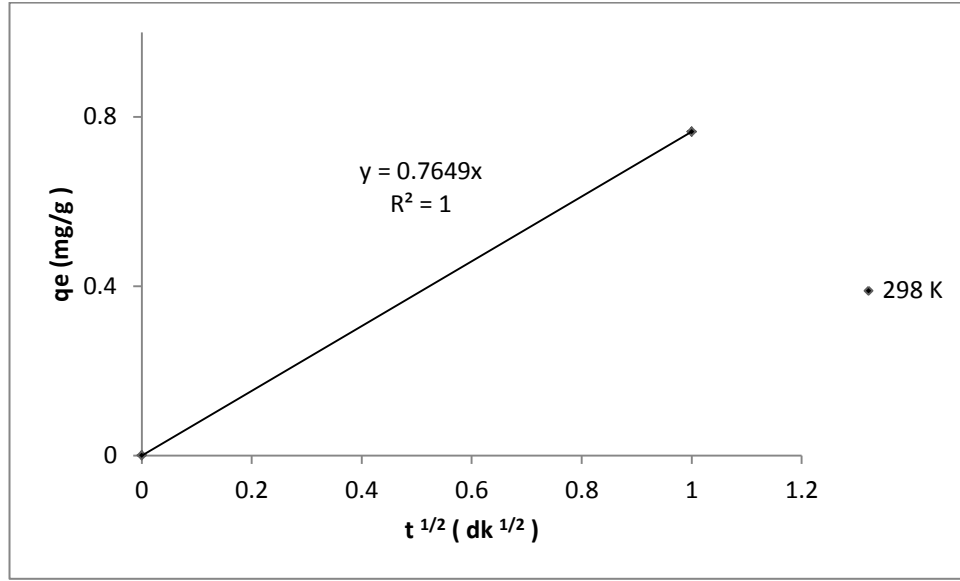
Şekil.4.71. 298 K sıcaklığında elek altı KÇK ile Cu (II) adsorpsiyonunda katı yüzeyinden iç kısımlara difüzyon grafiği



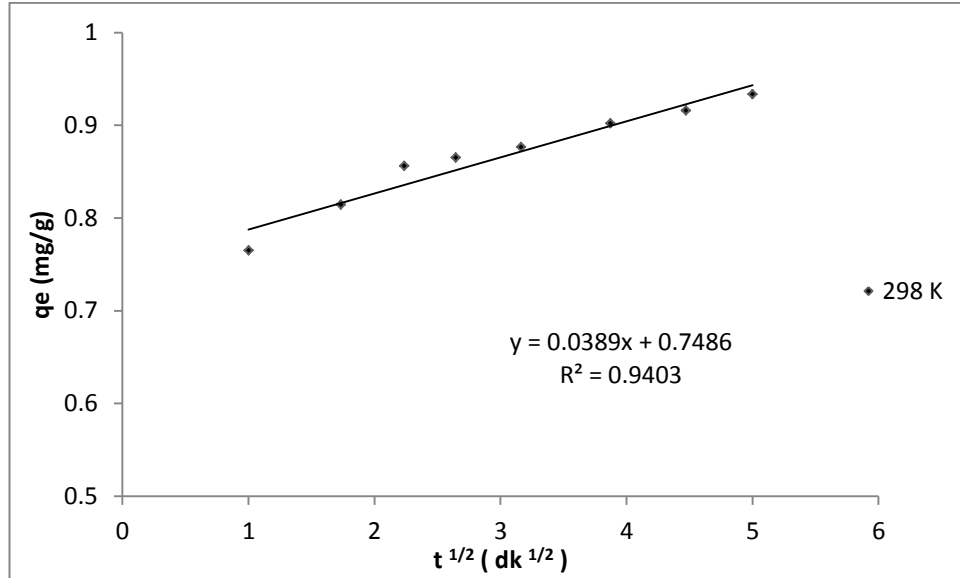
Şekil.4.72. Elek altı KÇK ile Cu (II) adsorpsiyonunda 298 K sıcaklığındaki denge difüzyon bölgesi grafiği



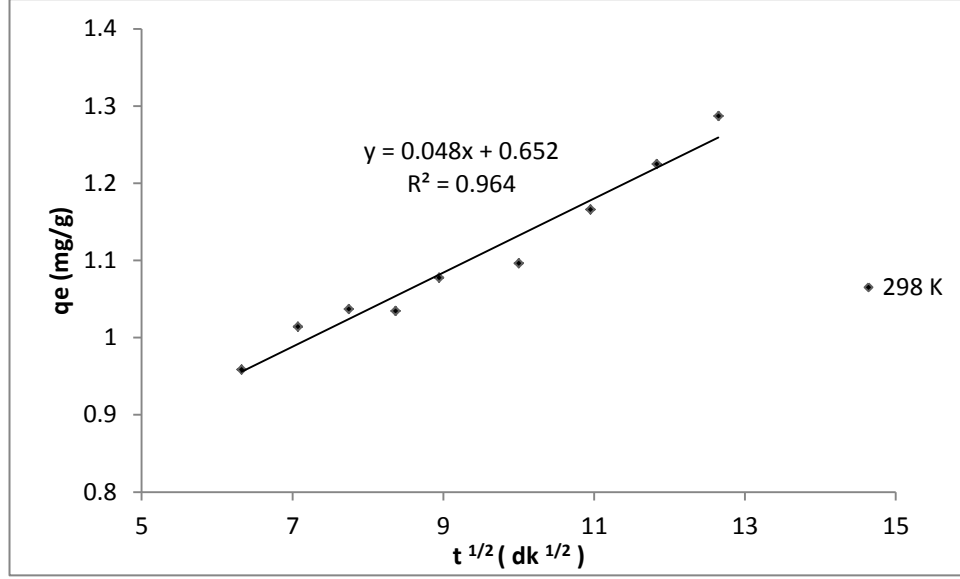
Şekil.4.73. 298 K sıcaklığında elek üstü KÇK ile Cu (II) adsorpsiyonunda partikül içi difüzyon kinetik modeli grafiği



Şekil.4.74. 298 K sıcaklığında elek üstü KÇK ile Cu (II) adsorpsiyonunda Cu (II) iyonunun adsorban moleküllerinin katı yüzeyine adsorpsiyon grafiği



Şekil.4.75. 298 K sıcaklığında elek üstü KÇK ile Cu (II) adsorpsiyonunda katı yüzeyinden iç kısımlara difüzyon grafiği



Şekil.4.76. Elek üstü KÇK ile Cu (II) adsorpsiyonunda 298 K sıcaklığında denge difüzyon bölgesi grafiği

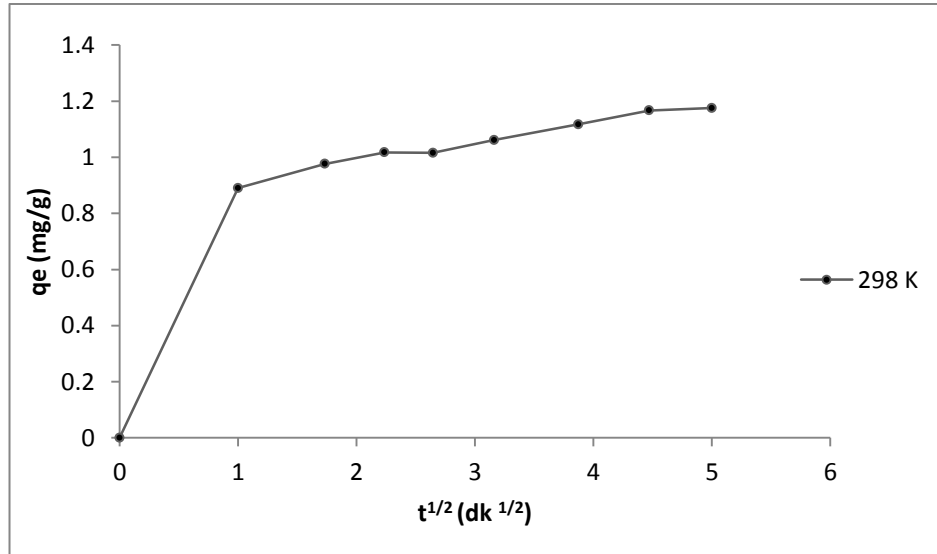
Çizelge.4.12 incelendiğinde elek altı ve elek üstü KÇK için Cu^{+2} çözeltilerinin adsorpsiyonunda ana çözeltiden adsorban yüzeyine difüzyon hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir. Sınır tabak kalınlığının sıfır çıkması bu durumu açıklamaktadır. Tanecik yüzeyinden iç kısımlara difüzyonun olduğu temel basamakta sınır tabaka kalınlığı ile artmaktadır. Sınır tabaka kalınlığının sıcaklıkla artması beklenen bir sonuçtur. Molekül içerisine difüzyon katsayısının düşmesi bu görüşü desteklemektedir. Denge adsorpsiyonunun gerçekleştiği 3. bölge için sınır tabaka kalınlığı artmaktadır. C sabitinin düşmesi biyosorpsiyonun dengeye ulaştığını göstermektedir.

Çizelge.4.12. Elek altı ve elek üstü KÇK ile Cu (II) çözeltisinin adsorpsiyonunda 298 K sıcaklığında partikül içi difüzyon sonuçları

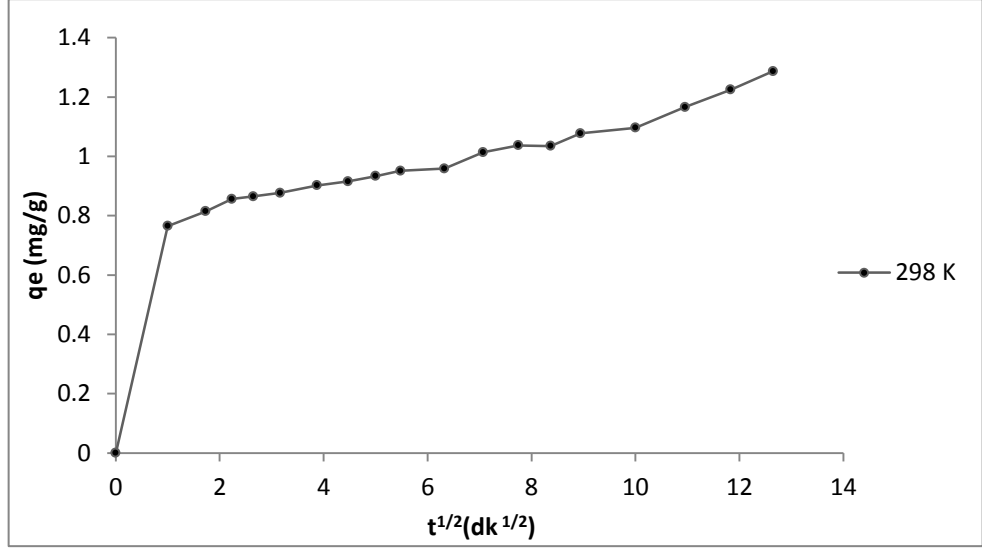
	I.BÖLGE		II. BÖLGE		III. BÖLGE	
	Elek altı KÇK	Elek üstü KÇK	Elek altı KÇK	Elek üstü KÇK	Elek altı KÇK	Elek üstü KÇK
$k_{int} (mg/g.dk^{1/2})$	0.8902	0.7649	0.0747	0.0377	0.0527	0.048
C	0	0	0.8311	0.7515	0.9185	0.652
R^2	1	1	0.9346	0.9519	0.886	0.964

4.3.4. Cu ⁺² çözeltisinin Kütle Transferi ve Difüzyonu

Elek altı ve elek üstü KÇK ile Cu ⁺² 298 K sıcaklığındaki adsorpsiyonunda Denklem 2.1.20'ye göre q_t/q_e değerlerinin $t^{1/2}$ değerlerine karşı grafiğe geçirilmesi ile D_1 difüzyon katsayısı hesaplanabilir. 298 K için $t^{1/2} - q_t/q_e$ grafikleri Şekil.4.77 ve 4.78' de verilmektedir.

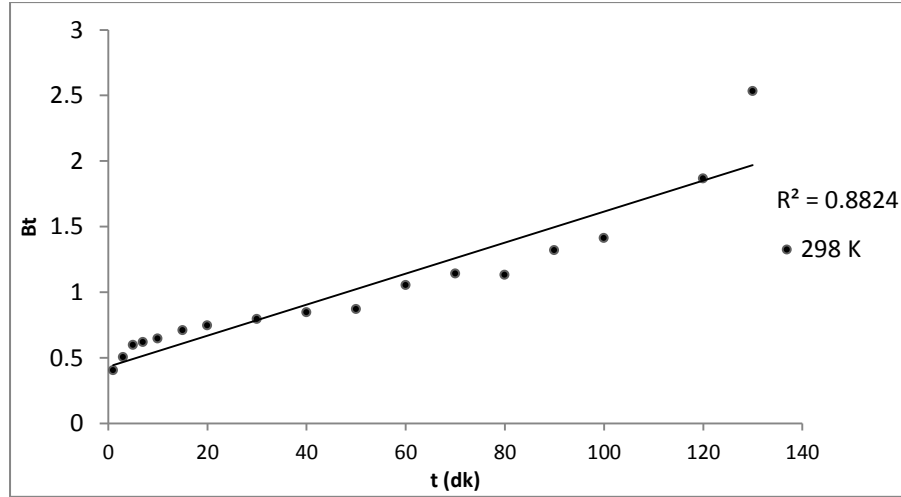


Şekil.4.77. 298 K sıcaklığında elek altı KÇK ile Cu (II) çözeltisi adsorpsiyonunda zamanla derişim değışim grafiğı

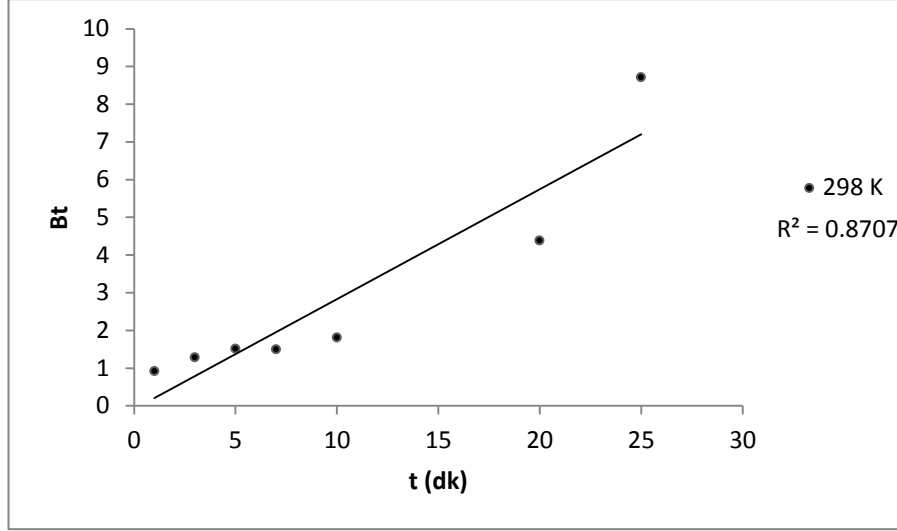


Şekil.4.78. 298 K sıcaklığında elek üstü KÇK ile Cu (II) çözeltisi adsorpsiyonunda zamanla derişim değışim grafiğı

Elek altı ve elek üstü KÇK ile Cu^{+2} çözeltisinin adsorpsiyonunda 298 K sıcaklığındaki t değerlerine karşı Bt değerlerinin grafiğı geçirilmesi ile Denklem 2.1.25 kullanılarak D_2 difüzyon katsayısı hesaplanabilir. 298 K sıcaklığı için t - Bt grafikleri Şekil.4.79 ve 4.80' de verilmektedir.



Şekil.4.79. 298 K sıcaklığındaki elek üstü KÇK ile Cu (II) çözeltisi adsorpsiyonunda t – Bt grafiğı



Şekil.4.80. 298 K sıcaklığında elek altı KÇK ile Cu (II) çözeltisi adsorpsiyonunda t – Bt grafiği

Adsorplanacak maddenin gözenekli adsorbe üzerindeki difüzyonu üç basamakta olur. Birincisinde adsorplanacak madde adsorban yüzeyine transfer olur ki bu film difüzyonudur, ikincisinde adsorbentin yüzeyine ulaşan madde daha sonra gözenekler içine hareket etmeye başlar bu da partikül difüzyonudur. Son olarak adsorbentin iç yüzeyinde adsorpsiyon tamamlanmış olur. Senthilkumar ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada t-Bt grafiği yardımıyla film difüzyon ve partikül difüzyonunun etkinliği incelenmiştir [73]. Layva-Ramos ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada kütle transfer katsayısı ve difüzyon katsayısı hesaplamaları yapılmıştır [74]. Wang ve arkadaşları tarafından yapılan çalışma sonrasında Ni adsorpsiyonu işleminde çizilen t-Bt grafiği sonucu molekül içine difüzyonun hız kontrol basamağı olduğu, düşük konsantrasyonlardaki sorpsiyon işlemlerinde film difüzyonunun etkinliği bulunmuştur [75].

Elek altı ve elek üstü KÇK ile Cu^{+2} çözeltisinin adsorpsiyonunda adsorpsiyon denge değerlerinden elde edilen veriler kullanılarak hesaplanan kütle transfer katsayıları ve difüzyon katsayıları değerleri Çizelge.4.12’de verilmektedir. Kütle transfer katsayıları incelendiğinde 298 K sıcaklığında Cu^{+2} çözeltisi için 0,056 cm/s değeri elde edilmiştir. Zamanın bir fonksiyonu olarak q_t/q_e değerlerinin grafiğe geçirilmesi sonucu D_1 difüzyon katsayıları elde edilmektedir. Cu^{+2} çözeltisinde elek

altı KÇK ile yaklaşık olarak ilk 1 dk., elek üstü KÇK ile yaklaşık olarak 5 dk. içerisinde film difüzyonu etkinliğini göstermektedir. Elde edilen D_1 difüzyon katsayı değerlerine bakıldığında oldukça düşük çıkmaktadır. Aynı şekilde ilk hız (h) değerleri de kinetik sonuçlarda düşük hesaplanmıştır. Biyosorpsiyon hızı yavaş olan Cu^{+2} moleküllerinin difüzyon katsayıları da düşük çıkmaktadır. Kütle transfer katsayısının da düşük çıkması bu durumu desteklemektedir.

Cu^{+2} difüzyonunda KÇK gözeneklerinin boyutu da önem taşımaktadır. Adsorbent molekül büyüklüğü ile adsorban gözenek büyüklüğü arasında uyumun olması gerekmektedir. Adsorbent moleküllerinin gözenek duvarlarının kalınlığı ile moleküler çaplarının uzunluğunun uyum içinde olmamasından dolayı difüzyon esnasında değişimler gözlenecektir. Cu^{+2} için çizilen t-Bt grafikleri incelendiğinde grafiğinin orijinden geçememesinden dolayı film difüzyonu yanında, partikül içi difüzyonun da etkili olduğu görülmekte ve molekül içi difüzyon grafiklerinde sınır tabaka kalınlığının bulunması da bu sonucu desteklemektedir. Bu adsorpsiyon işleminde hem molekül içi difüzyon hem de film difüzyonu etkin olmaktadır [75,76].

Çizelge.4.13. 298 K sıcaklığında elek altı ve elek üstü KÇK ile Cu^{+2} çözeltisi için kütle transferi ve difüzyon katsayıları

Sıcaklık	298 K	
	Elek altı KÇK	Elek üstü KÇK
$D_1 \cdot 10^{-5} (\text{cm}^2/\text{s})$	3.12	3.19
$D_2 \cdot 10^{-5} (\text{cm}^2/\text{s})$	1.14	1.16
$k_L (\text{cm/s})$	0.056	0.0092

5.SONUÇ VE ÖNERİLER

5.1.Sonuçlar

Bu çalışmada Malatya ili ve çevresinde kolaylıkla ve ucuz olarak temin edilebilen ve bölgesel bir tarım atığı olan kayısı çekirdeği kabuğu atıkları adsorbent olarak metilen mavisi, malahit yeşili ve Cu (II) adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmıştır. Kullanılan kayısı çekirdeği kabuklarının yüzey özellikleri belirlemek amacı ile BET yüzey alanı tayinleri Tristar 3000 Micromeritics cihazı kullanılarak yapılmıştır. Elek altı ve elek üstü kayısı çekirdeği kabukları ile metilen mavisi, malahit yeşili ve Cu (II) biyosorpsiyon denge çalışmaları, adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon termodinamiği, kütle transferi ve difüzyon çalışmaları yapılmıştır.

Bu çalışmada elde edilen ve daha ileriki çalışmalar için örnek oluşturabilecek bazı deneysel sonuçlar aşağıda özetlenmiştir;

1. Kullanılan kayısı çekirdeği kabuklarının özellikleri incelendiğinde elek altı kayısı çekirdeğinin yüzey alanı $0,0696 \text{ m}^2/\text{g}$ ve elek üstü kayısı çekirdeği kabuğu $0,0412 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak ölçülmüştür.
2. Elek altı ile sulu çözeltiden MM ve MY adsorpsiyonuna başlangıç derişimi etkisi sırasıyla 100 ve 500 mg/L derişim aralıklarında çalışıldı. Çözeltilerin derişimleri 100mg/L'den 500 mg/L'ye artarken, MM'nin %Ads'nu %95'ten %75'e, MY'nin ise % Ads'nu %98'den % 87'ye azaldığı gözlenmiştir. Elek üstü KÇK ile sulu çözeltiden MM ve MY adsorpsiyonuna başlangıç derişimi etkisi, 50 ve 250 mg/L derişim aralıklarında çalışıldı. Çözeltilerin derişimleri 50mg/L'den 250 mg/L'ye artarken, MM'nin %Ads'nu %93'ten %65'e, MY ise % Ads'nu %98'den % 70'e azaldığı gözlenmiştir. Bu durumu şöyle açıklayabiliriz; düşük derişimlerde, çözeltide bulunan tüm boyar madde molekülleri, adsorplayıcı yüzeyinde bulunan aktif merkezlerle etkileşir. Ancak, adsorplayıcı yüzeylerinde belli sayıda aktif merkez bulunur ve belli bir derişimden sonra bu aktif merkezler boyar madde molekülleri ile doymuş hale gelirler. Bu durumda, yüksek derişimli boyarmadde miktarı artar ve boyarmadde uzaklaşma yüzdesinin azalmasına neden olur. Ayrıca % Ads değerlerine

bakıldığında elek altı KÇK'nın adsorplama yeteneğinin daha iyi olduğu görülmektedir. Bu durumda yüzey alanın artmasıyla açıklanır.

3. Çizelge.4.1 ve 4.2'de 298 K sıcaklığında elek altı ve elek üstü KÇK ile sulu çözeltiden MM ve MY adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir ve Freundlich İzoterm sabitleri ve R^2 'leri içermektedir. Belirlenen R^2 'lere göre, KÇK üzerinde MM ve MY adsorpsiyonu hem Langmuir hem de Freundlich izoterm modeline uyduğu görülmektedir. Bu da, MM ve MY'nin KÇK ile adsorpsiyonunda tek başına homojen bir adsorpsiyon gerçekleşmez, bu nedenle sadece Langmuir izotermine uyum göstermemektedir. Langmuir izotermi ile beraber heterojen adsorpsiyon şeklini tanımlayan Freundlich izotermine de uygunluk görülmektedir.

4. Kinetik çalışmalarda hem elek üstü hem de elek altı fraksiyon için MM, MY ve Cu (II) adsorpsiyonu çalışmalarında mertebenin yalancı-ikinci mertebe olduğu belirlenmiştir. Elek altı KÇK ile MM adsorpsiyonunda q_e (deneysel) değeri 298 K, 308 K ve 318 K sıcaklıkları için sırasıyla 2.4745, 2.4695, 2.4713 mg/g olarak hesaplanmıştır. Yapılan çalışma sonucunda ise hesaplanan değerler 2.4802, 2.4927, 2.4832 mg/g olarak bulunmuştur. Elek altı KÇK ile MY adsorpsiyonunda q_e (deneysel) değeri 298 K, 308 K ve 318 K sıcaklıkları için sırasıyla 2.4452, 2.4771, 2.4776 mg/g olarak hesaplanmıştır. Yapılan çalışma sonucunda ise hesaplanan değerler 2.5194, 2.5305, 2.5365 mg/g olarak bulunmuştur. Elek altı KÇK ile Cu^{+2} adsorpsiyonunda 298 K sıcaklığındaki q_e (deneysel) değeri 1.1756 mg/g olarak hesaplanmıştır. Yapılan çalışma sonucunda ise hesaplanan değer 1.2241 mg/g olarak bulunmuştur. Bu değerlerden yalancı –ikinci mertebeye uyumlu olduğu anlaşılmaktadır.

5. Elek üstü KÇK ile MM adsorpsiyonunda q_e (deneysel) değeri 298 K, 308 K ve 318 K sıcaklıkları için sırasıyla 2.3714, 2.4224, 2.4253 mg/g olarak hesaplanmıştır. Yapılan çalışma sonucunda ise hesaplanan değerler 2.4176, 2.4869, 2.4738 mg/g olarak bulunmuştur. Elek üstü KÇK ile MY adsorpsiyonunda q_e (deneysel) değeri 298 K, 308 K ve 318 K sıcaklıkları için sırasıyla 2.1999, 2.3254, 2.3808 mg/g olarak hesaplanmıştır. Yapılan çalışma sonucunda ise hesaplanan değerler 2.1778, 2.3182, 2.3744 mg/g olarak bulunmuştur. Elek üstü KÇK ile Cu^{+2} adsorpsiyonunda 298 K sıcaklığındaki q_e (deneysel) değeri 1.2868 mg/g olarak hesaplanmıştır. Yapılan

Çalışma sonucunda ise hesaplanan değer 1.2605 mg/g olarak bulunmuştur. Bu değerlerden yalancı –ikinci mertebeye uyumlu olduğu anlaşılmaktadır.

6. Kinetik alışmaları sonucunda sıcaklığın denge temas suresine olan etkisi değerlendirilmiştir. 298 K, 308 K, 318 K sıcaklıklarında çalışılmıştır. Yapılan alışmalar sonucunda sıcaklığın artmasıyla denge temas suresinde önemli bir değişiklik olmamıştır. Elek altı KK ile MM, MY ve Cu^{+2} zeltilerinin adsorpsiyon sistemleri için denge temas sureleri sırasıyla 10, 20, 1 dakika olduğu görülmektedir. Elek st KK ile MM, MY ve Cu^{+2} zeltilerinin adsorpsiyon sistemleri için denge temas sureleri sırasıyla 20, 30, 5 dakika olduğu görülmektedir Bu surelerden sonra adsorplanan madde miktarlarında anlamlı bir değişiklik olmamaktadır. Bu da adsorplayıcı yüzeylerinin, denge temas suresi aşıldıktan sonra artık yüzey doygunluğuna ulaştığını göstermektedir.

7. Partikül içerisine difüzyon çalışmalarında boya adsorpsiyonunda her iki boya ve her iki fraksiyon için çözeltiden tanecik yüzeyine g oldukça hızlı olup yüzeyden tanecik içerisine difüzyon benzerdir. Sınır tabaka kalınlıkları her iki numune ve boya için uyumludur.

8. Çizelge.4.9 ve 4.10'da elek altı ve elek st KK ile MM ve MY biyosorpsiyonuna ilişkin termodinamik sonuçlar bulunmaktadır. Elek altı ve elek st KK zerinde MM ve MY adsorpsiyonu için ise ΔH^0 değeri negatiftir. Negatif ΔH^0 değerleri adsorpsiyonunun ekzotermik olduğunu göstermektedir. Her iki boya içinde ΔS^0 değerleri pozitifdir. Pozitif ΔS^0 değerleri ise, katı-çözelti ara yüzeyinde artan düzensizlikten kaynaklanmaktadır. ΔG^0 değerlerinin çalışılan tüm sıcaklıklar için negatif çıkması, elek altı ve elek st KK zerinde MM ve MY adsorpsiyonunun uygulanabilirliğini ve dışarıdan enerji gereksinimi olmadan kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. Buna göre izelge.4.9 ve 4.10'daki ΔG^0 değerleri, gerçekleşen adsorpsiyon olaylarında tane boyutu ve boya türünün termodinamik sisteme etkisinin olmadığı ve adsorpsiyonda fiziksel adsorpsiyonun etkin olduğunu göstermektedir.

9. Elde edilen D_1 difüzyon katsayı değerlerine bakıldığında oldukça düşük çıkmaktadır. Aynı şekilde ilk hız (h) değerleri de kinetik sonuçlarda düşük hesaplanmıştır. Adsorpsiyon hızı yavaş olan metilen mavisi, malahit yeşili ve Cu^{+2} moleküllerinin difüzyon katsayıları da düşük çıkmaktadır. Kütle transfer katsayısının da düşük çıkması bu durumu desteklemektedir.

10. D_2 difüzyon katsayıları MM'nde sıcaklıkla beraber artma, MY'nde ise sıcaklıkla beraber önce artma sonra ise azalma göstermektedir. Burada meydana gelen olay difüze edilen moleküllerin sıcaklıkla hızlarındaki değişim ile biyosorbe olmayan moleküllerin kendi arasındaki etkileşim sonucu oluşan kuvvetlerin artması veya azalması ile açıklanır.

5.2. Öneriler

Bu çalışma sonucunda elde edilen verilere dayanarak ileri çalışmalarda kullanılabilecek bazı öneriler aşağıda verilmektedir.

- Tarım atığı olan kayısı çekirdeği kabuğu kullanılarak elde edilen biyo-adsorbanların yüzey özelliklerinin uygunluğu göz önünde bulundurulduğunda kayısı çekirdeği kabuğu biyo-adsorban olarak kullanılabilirler.
- Kayısı çekirdeği kabuğu kullanılarak çevre açısından tehlike yaratabilecek birçok maddenin adsorpsiyonu çalışılabilir. Bunların en başta gelenleri boyalar ve ağır metaller olabilir.
- Kayısı çekirdeği kabuğu haricinde çevrede bolca bulunabilecek diğer atıklar da uygun yöntemler kullanılarak biyo-adsorban olarak kullanılabilir.

6. KAYNAKLAR

1. İlhan S., Çabuk A., Filik C. et. al., 2004, “Effect of Pretreatment on Biosorption of Heavy Metals By Fungal Biomass” , Trakya Univ J Sci, 5(1), 11-17.
2. İleri, “Çevre Biyoteknolojisi” 501-503, 2000
3. Yüksel Sarıkaya, Fizikokimya, Gazi Büro Kitabevi, Ankara, 1993.
4. Yüksel Sarıkaya, P.W. Atkins, phsysical chemistry, Oxford universty Pres, Oxford Melbourne Tokyo,1998.
5. J. W. Patrick, Porosity in Carbons, Edward Arnold, London, 1995.
6. R. C. Bansal, M. Goyal, Activated Carbon Adsorption, Taylor and Francis, London, 2005.
7. I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *Journal of the American Chemical Society*, 40 (1918), 1361-1368.
8. Annadurai, G., Ling, L.Y., Lee J.F. 2008. Adsorption of Reactive dye from an aqueous solution by chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis. *Journal of Hazardous Materials*, 152 (1): 337–346.
9. Hameed, B. H., Ahmad, A. A. 2009. Batch Adsorption of Methylene Blue from Aqueous solution by Garlic Peel, an Agricultural Waste Biomass. *Journal of Hazardous Materials*, 164:870-875.
10. Honga, S., Wena, C., Hea, J., Gana, F., Ho, Y.S. 2009. Adsorption thermodynamics of Methylene Blue onto bentonite. *Journal of Hazardous Materials*, 167 (1-3): 630-633.
11. S. Lagergren, Zur theorie dar soge nannten adsorption geloster stoffe Kungliga Svenska Vetarskopsakademiens, *Handlinga*, 24 (1898),1-39.
12. P.E.P. Barrett, L. G. Joyner, P.P.Halenda, The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms, *Journal of the American Chemical Society*, 73 (1951), 373–380.
13. Y. S. Ho, G. McKay, Sorption of dye from aqueous solution by peat, *Chemical Engineering Journal*, 70 (1998), 115-124.
14. Y.S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochemistry*, 34 (1999) 451-455.

15. Nollet, H., Roels, M., Lutgen, P., Van der Meeren, P. and Verstraete, W. 2003. Removal of PCBs from wastewater using fly ash. *Chemosphere*, 53 (6): 655-665.
16. Ponnusami, V., Vikram, S., Srivastava, S.N. 2008. Guava (*Psidium guajava*) leaf powder: Novel adsorbent for removal of methylene blue from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 152: 276–286.
17. W. J. Weber, J. C. Morris, Kinetics of adsorption on carbon from solution, Eng Div. Am. Sec. Civil Eng., 89 (1963), 31-58.
18. Waranusantigul, P., Pokethitiyook, P., Krudatrachde, M., Upatham, E. S. 2003. Kinetics of basic dye (Methylene Blue) biosorption by giant duckweed (*Spirodela polyrrhiza*). *Environmental Pollution*, 125(3): 385– 392.
19. Bhattacharyya, K.G. and Gupta, S.S. 2006. Adsorption of Fe(III) from water by natural and acid activated clays: Studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions. *Adsorption*, 12 (3):185– 204.
20. B. Z. Uysal, Kütle Transferi, Gazi Üniversitesi Basımevi, Ankara, 1996.
21. J. Crank, The Mathematics of Diffusion, Second ed., Clarendon Press, Oxford, 1975.
22. B. A. Duri, G. McKay, Use of adsorbents for Removal of Pollutants From Wastewaters, CRC Press, Boca Rotan FL, 1996.
23. Venkata Mohan, S., Ramanalah, S.V, Rajkumar, B., Sarma, P.N. 2007. Biosorption of fluoride from aqueous phase onto algal *Spirogyra* IO1 and evaluation of adsorption kinetics. *Bioresource Tecnology*, Vol. 98, 1006-1011.
24. Garg, V. K., Amita, M., Kumar, R., Gupta, R. 2004. Basic dye (methylene blue) removal from simulated wastewater by adsorption using Indian Rosewood sawdust: a timber industry waste. *Dyes and Pigments*, 63 (3): 243-250.
25. Shukla, A., Zhang, Y., Dubey, P., Margave, J.L., Shukla, S.S. The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water. *Journal of Hazardous materials*, B95 (1-2): 137-152.

26. Hameed, B.H., Ahmad, A.A., Aziz, N. 2009. Adsorption of reactive dye on palm-oil industry waste: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Desalination*, 247 (1-3): 551–560.
27. Hameed, B.H., Krishni, R.R., Sata, S.A. 2009. A novel agricultural waste adsorbent for the removal of cationic dye from aqueous solutions. *Journal of Hazardous materials*, 162 (1): 305–311.
28. Annadurai, G., Juang, R., Lee, D. 2002. Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. *Journal of Hazardous materials*, B92 (3): 263–274.
29. Hameed, B.H., El-Khaiary, M.I. 2008. Removal of basic dye from aqueous medium using a novel agricultural waste material: pumpkin seed hull. *Journal of Hazardous material*, 155 (3): 601–609.
30. Hameed, B.H., Mahmoud, D.K., Ahmad, A.L. 2008. Sorption equilibrium and kinetics of basic dye from aqueous solution using banana stalk waste. *Journal of Hazardous materials*, 158 (2-3): 499–506.
31. Gong, R., M. Yang, Li., Sun, C.Y., Chen, J. 2005. Removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption on peanut hull. *Journal of Hazardous material*, B121 (1-3): 247–250.
32. Bulut, Y., Aydin, H. 2006. Kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells. *Desalination*, 194 (1-3): 259–267
33. Dündar, M., Nuhuğlu C., Nuhuğlu, Y. 2007. Biosorption of Cu (II) ions onto the litter of natural trembling poplar forest. *Journal of Hazardous material*, Vol. 145: 878–888.
34. Ahluwalia S.S., Goyal, D. 2007. Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater. *Bioresource Technology*. Vol. 98: 2243- 2257.
35. Aksu, “Application of biosorption for the removal of organic pollutants; a review”, *Process Chemistry*, 40:997-1026, 2005 .
36. Akpınar, D. 1998. *Endüstriyel Atık Sulardaki Fenol ve Ağır Metal iyon Karışımlarının Adsorpsiyon / Biyosorpsiyonunun Karşılaştırmalı incelenmesi*, Yüksek Mühendislik Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.

37. Weber, W.J., Morris, J.C. 1964. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. *J. San. Engt. Div.*, 89: 31-39.
38. Sawyer, C. N., McCarty, P. L. 1978. *Chemistry for Environmental Engineering*. McGraw Hill Inc., Singapore, 519.
39. Özcan, A.S., Özcan, A. 2004. Adsorption of Acid Dyes from Aqueous Solutions onto Acid-Activated Bentonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 276: 39–46.
40. Tchobanoglous, G., Burton, F.L. 1991. *Wasterwater Engineering; Treatment, Disposal and reuse*, 3rd ed., Metcalf and Eddy Inc., McGraw-Hill, New York, USA.
41. Kratochil and Volesky, “Advances in the biosorption of heavy metals”. *Trends Biotechnology*, 16:291-300, 1998.
42. Vieira, H.S.F., Volesky, B. 2000. ‘Biosorption: A Solution To Pollution’. *Internal Microbiology*, 3: 17-24.
43. Tan, I.A.W., Ahmad, A.L., Hameed, B.H. 2008. Adsorption of basic dye using activated carbon prepared from oil palm shell: batch and fixed bed studies. *Desalination*, 225 (1-3): 13–28.
44. Ravikumar, K., Deebika, B., and Balu, K. 2005. Decolourization of aqueous dye solutions by a novel adsorbent:
45. Sun, X., Wong, S., Liu, X., Gong, W., Bao, N., Gao, B., Zhang, H., Biosorption Of Malachite Green From Aqueous Solutions Onto Aerobic Granules: Kinetic On Equilibrium Studies, *Bioresourse Technology*, 99, 3475- 3483, 2008.
46. Kılıçoğlu, S., Araz, N., Devrim, H., “Meydan Larousse”, Meydan yayınevi, Cilt 2, pp. 79–81, İstanbul, 1993.
47. Büyüm, N., “Ana Britannica”, Baskı: Hürriyet ofset, Cilt 4, pp. 165–166, İstanbul, 1993.
48. T.C. Resmi Gazete, Sayı: 25999, 20 Kasım 2005.
49. Tekir, O. 2006. *Fındık Zurufundan Aktif Karbon Eldesi ve Bazı Ağır Metal İyonlarının Adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi*, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya. 79.

50. Chuah, T.G., Jumasiah, A., Azni, I., Katayon, S., Thomas Choong, S.Y., 2005. Rice husk as a potentially low-cost biosorbent for heavy metal and dye removal: an overview. *Desalination*, 175 (3): 305-316.
51. İleri, R., Çakır, G. 2006. Bakır Cu (II) iyonlarının sıvı ortamdan biyosorpsiyonla gideriminin izoterm sabitlerinin matlab programı ile belirlenmesi, *Çev- Kor.* 15(59): 8-17.
52. Sud, D., Mahajan, G., Kaur, M.P. 2008. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solution A review. *Bioresource Technology*, 99 (14): 6017- 6027.
53. İmamoğlu, M. 1996. *Pirinç Kabuğundan Yapılmış Aktif Karbon Üzerinde Cu (II) ve Cd(II) İyonlarının Sulu Çözeltilerinden Adsorpsiyonla Uzaklaştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.80.
54. Vucurovic, V. M., Razmovski, R. N., Tekic M. N. 2012. Methylene blue (cationic dye) adsorption onto sugar beet pulp: Equilibrium isotherm and kinetic studies. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 43 (1): 108–111.
55. Han, X., Wang, W., Ma, X. 2011. Adsorption characteristics of methylene blue onto low cost biomass material lotus leaf. *Chemical Engineering Journal*, 171 (1): 1–8.
56. Belala, Z., Jeguirim, M., Belhachemi, M., Addoun, F., Trouvé, G. 2011. Biosorption of basic dye from aqueous solutions by Date Stones and Palm-Trees Waste: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Desalination*, 271 (1-3): 80–87.
57. Senthilkumar , P., Ramalingam , S., Sathyaselvabala , V., Dinesh Kirupha , S., Sivanesan, S. 2011. Removal of copper(II) ions from aqueous solution by adsorption using cashew nut shell. *Desalination*, 266: 63–71.
58. Aydın, H., Yerlikaya, Ç., Uzan, S. 2012. Equilibrium and kinetic studies of copper (II) ion uptake by modified wheat shells. *Desalination and Water Treatment*, 44 (1-3): 296-305.
59. Pehlivan, E., Altun, T., Parlayıcı, S. 2009. Utilization of barley straws as biosorbents for Cu^{2+} and Pb^{2+} ions. *Journal of Hazardous Materials*, 164 (23): 982–986.

60. Amarasinghe, B.M.W.P.K., Williams, R.A. 2007. Tea waste as a low cost adsorbent for the removal of Cu and Pb from wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 132 (1-3): 299–309.
61. Moussavi, G., Khosravi, R. 2011. The removal of cationic dyes from aqueous solutions by adsorption onto pistachio hull waste. *Chemical engineering research and design* 8 9: 2182–2189.
62. Abdel Salam, O. E., Reiad N.A., ElShafei, M. M. 2011. A study of the removal characteristics of heavy metals from wastewater by low-cost adsorbents, *Journal of Advanced Research*, Vol. 2:297 – 303.
63. Jain, S., Jayaram, R. V. 2009. “Removal of Basic Dyes From Aqueous Solution by Low- Cost Adsorbent: Wood Apple Shell (*Feronia Acidissima*), *Desalination*, 250(3):921-927.
64. Witek-Krowiak, A., Szafran, R. G., Modelski, S. 2011. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shell as a low-cost biosorbent, *Desalination*, 265: 126–134.
65. Uddin, T., Islam, A., Mahmud, S., Rukanuzzaman. 2009. Adsorptive Removal of Methylene Blue by Tea Waste. *Journal of Hazardous Materials*, 164:53-60.
66. Nasuha, N., Hameed, B. H., Mohd Din, A. T. 2010. “Rejected Tea as a Potential Lowcost Adsorbent for the Removal of Methylene Blue”, *Journal of Hazardous Materials*, 175(1- 3):126-132.
67. Bouzid, J., Elouear, Z., Ksibi, M., Feki, M., Montiel, A. 2008. A study on removal characteristics of copper from aqueous solution by sewage sludge and pomace ashes. *Journal of Hazardous Materials*, 152: 838–845.
68. Hameed, B. H., Ahmad, A. A. 2009. Batch adsorption of methylene blue from aqueous solution by garlic peel, an agricultural waste biomass. *Journal of Hazardous Materials*, 164:870-875.
69. Pekkuz, H., Uzun, İ., Güzel, F. 2008. Kinetics and thermodynamics of the adsorption of some dyestuffs from aqueous solution by poplar sawdust. *Bioresource Technology*, 99:2009–2017.
70. Tsai, W.T., Hsu, H.C., Su, T.Y., Lin, K.Y., Lin, C.M. 2008. Removal of basic dye (methylene blue) from wastewaters utilizing beer brewery waste. *Journal of Hazardous Materials*, 154:73-78.

71. Pavan, F. A., Mazzocato, A. C., Gushikem, Y. 2008. "Removal of Methylene Blue Dye From Aqueous Solutions by Adsorption Using Yellow Passion Fruit Peel as Adsorbent", *Bioresource Technology*, 99:3162–3165.
72. Nollet, H., Roels, M., Lutgen, P., Van der Meeren, P. and Verstraete, W. 2003. Removal of PCBs from wastewater using fly ash. *Chemosphere*, 53 (6): 655-665.
73. Senthilkumaar, P. Kalaamani, K. Parkodi, P. R. Varadarajan, C. V. Subburaam, Adsorption of dissolved Reactive red dye from aqueous phase onto activated carbon prepared from agricultural waste, *Bioresource Techonology*, 97 (2006), 1618-1625.
74. M. Ghouti, M. Khraisheh, M. Ahmad, S. Allen, Thermodynamic behaviour and the effect of temperature on the removal of dyes from aqueous solution using modified diatomite: A kinetic study, *Journal of Colloid and Interface Science*, 287 (2005), 6-13.
75. X. Wang, J. Huang, H. Hu, Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Ni(II) from aqueous solutions by Na-mordenite, *Journal of Hazardous Materials*, 142 (2007), 468-476.
76. R. Leyva- Ramos, P. Diaz-Flores, J. Leyva-Ramos, R. Femat-Flores, Kinetic modeling of pentachlorophenol adsorption from aqueous solution on activated carbon fibers, *Carbon*, 45 (2007), 2280-2289.
77. Önal Y., 'Kinetics of adsorption of dyes from aqueous solution using activated carbon prepared from waste apricot, *Journal of Hazardous Materials*, B37 (2006), 1719-1728.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Fatma Bilin

Doğum Yeri ve Tarihi: Elazığ/ 23.01.1985

Adres: Hicret Mah. Tadım Yolu Sok. No:29 ELAZIĞ/MERKEZ

E-Posta: fatosbilin@hotmail.com

Lisans: İnönü Üniversitesi Kimya Mühendisliği