

Sulu Ortamlardan Modifiye Edilmiş Toz Arıtma Çamuru Kullanılarak Toryum Metalinin Biyosorpsiyon ile Gideriminde İzoterm ve Kinetik Analizi

Muhammet Yunus PAMUKOĞLU*¹, Bülent KIRKAN², Mustafa ŞENYURT¹

¹Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği, Bölümü, 32100, Isparta

²Süleyman Demirel Üniversitesi, Su Enstitüsü, 32100, Isparta

(Alınış / Received: 05.05.2016, Kabul / Accepted: 27.01.2017, Online Yayınlanma / Published Online: 23.02.2017)

Anahtar Kelimeler

Toryum (IV),
Biyosorpsiyon,
İzoterm,
Kinetik,
Toz arıtma çamuru (TAÇ)

Özet: Bu çalışmada, sulu ortamlardan modifiye edilmiş toz arıtma çamuru (TAÇ) kullanılarak toryum iyonlarının biyosorpsiyon ile gideriminde izoterm ve kinetik analiz çalışmaları yapılmıştır. Biyo-adsorban olarak kullanılan toz arıtma çamuru, evsel atıksu arıtma tesisi havalandırma havuzundan temin edilmiştir. Elde edilen toz arıtma çamuru %1' lik H₂O₂ ile modifiye edilerek yüzeyinde bulunan kirlilikler giderilmiş ve metal bağlayacak aktif alanlar ise artırılmıştır. Modifiye edilen toz arıtma çamuru biyo-adsorbantının yapısı FTIR yöntemi ile karakterize edilmiştir. Elde edilen deneysel verilerin Langmuir, Freundlich ve genelleştirilmiş adsorpsiyon izoterm modelleri, Lagergren ve Ho's Kinetik modelleri ile uyumluluğu araştırılmıştır. Korelasyon katsayıları baz alındığında, deneysel verileri en iyi doğrulayan izoterm Freundlich izotermi olduğu görülmektedir. Th(IV) iyonunun TAÇ' u kullanılarak biyosorpsiyonla giderilmesinde uygulanan izoterm deneylerinden Langmuir izotermi sonucunda 48,9 mg/g biyosorpsiyon kapasitesi elde edilmiştir. Uygulanan kinetik çalışmalarında ise yalnızca ikinci dereceden kinetiklerin daha uyumlu olduğu görülmüştür. İkinci derece hız sabitleri Th(IV) konsantrasyonunun 5 mg/L' den 50 mg/L' a çıkması ile 0,120 (mg/g)⁻¹sa⁻¹'den 0,020 (mg/g)⁻¹sa⁻¹'e düşmüştür.

Batch Kinetics and Isotherms for Biosorption of Thorium Ions onto Pretreated Powdered Waste Sludge from Aqueous Solution

Keywords

Thorium (IV),
Biosorption,
Isotherm,
Kinetics,
Powdered waste sludge (PWS)

Abstract: In this study, the batch kinetics and isotherms for biosorption of thorium ions onto pre-treated powdered waste sludge (PWS) from aqueous solution were investigated. Powdered waste sludge is used as an adsorbent was obtained from the sewage treatment plant aeration basin. The obtained powdered waste sludge was modified with 1% H₂O₂ for removing pollution on its surface and it was increased the active sites to bind metals. The structure of the modified powdered waste sludge biosorbents were characterized by FTIR methodology. Langmuir, Freundlich, generalized adsorption isotherm and Lagergren and Ho's kinetic models compatibility were investigated on the obtained experimental results. It can be seen that the Freundlich isotherm was the best isotherms for confirming the experimental results based on the correlation coefficients. 48.9 mg/g biosorption capacity was found by using Langmuir isotherm results which were applied for the removal of Th(IV) ions by using PWS biosorption. The pseudo second order kinetics were more compatible in the applied other kinetic studies. The second order rate constants with increasing of Th (IV) concentration from 5 mg/L to 50 mg/L were decreased from 0.120 (mg/g)⁻¹h⁻¹ to 0.020 (mg/g)⁻¹h⁻¹.

*İlgili yazar: yunuspamukoglu@sdu.edu.tr

1. Giriş

Teknoloji ve sanayinin gelişmesi sonucu oluşan atıksu kirliliği ve oluşan kirliliğin kontrol altına alınması zorlaşmaktadır. Atıksuların kontrolsüz bir Şekilde alıcı ortama ulaşması sucul yasamı etkilemekte ve su kaynaklarının içme suyu amaçlı kullanılması durumunda ise pahalı arıtma tekniklerinin uygulanmasını gerekli kılmaktadır. Atık sulardan ağır metallerin uzaklaştırılmasında kullanılan okeltme, çamur ayırma, kimyasal oksidasyon, iyon değişimi, ters osmoz, elektrokimyasal uygulama ve buharlaşma gibi klasik metotlar genelde ekonomik değildir. Atıklar için uygulanan proseslerden birisi de adsorpsiyon metodu olup; sıvı ortama ilave edilen bir katı adsorplayıcı madde yardımıyla istenilmeyen turlerin katı yuzeyine adsorplanarak ortamdan uzaklaştırılmasından ibarettir. Bu nedenle son yıllarda yapılan çalışmalar, daha ekonomik, emniyetli ve etkili teknoloji geliştirilmesi uzerinde yoğunlaştırılmıştır [1].

Çevresel ortamda toryum varlığı sadece nukleer sanayiden değil aynı zamanda linyit, elektrik santrallerinde yanma, cevher işleme ve gubre kullanımı gibi antropojenik faaliyetlerden kaynaklanmaktadır. Bu tur antropojenik faaliyetlerden ve madencilik faaliyetlerden kaynaklanan işlemler sonucunda açığa çıkan atıksularda bulunan radyoaktif elementlerin giderimi de onem arz etmektedir. Toryum nitrat canlı organizmalar içine girdikten sonra bazı organlarda birikebilir veya hidroksiti halinde okebilir. Bu nedenle bu radyoaktif element ve urunlerinin biyosorpsiyon ile giderimi çok onemli bir konu olarak karşımıza çıkmaktadır [2-8].

Canlı ve olu hucrerelerin sulu çevrelerinden ağır metal iyonlarını toplayarak hucrerlerinde biriktirmeleri bilinen bir ozellik olmasına rağmen, olu ve canlı mikroorganizmaların radyoaktif metallerin uzaklaştırılmasında kullanılmalarına ilişkin çalışmalar yenidir. Radyoaktif metal içeren Atıksuların arıtılmasında kullanılan kimyasal, fiziksel ve biyolojik arıtım yontemleri tesis, donanım, malzeme açısından pratik ve ekonomik olmadığı gibi iz konsantrasyonlarındaki radyoaktif metalleri gidermek içinde verimli olmamaktadır. Pahalı ve çok verimli olmayan bu yontemlere alternatif olarak son yıllarda biyosorpsiyon proseslerinin kullanılması duşunulmuştur [7].

Biyosorpsiyon olarak adlandırılan biyolojik adsorpsiyon, mikrobiyal biyokutle ile bir ozeltiden metallerin geri kazanılmasıdır. Metal iyonlarının biyosorpsiyonu değişik mikroorganizmaların canlı veya olu olarak kullanılması sureti ile yapılabilmektedir. Biyosorpsiyon surelerinde gerçekleşebilen iyon değişimi olayı ya elektron kaybeden ya da kazanan molekuler veya atomik turler tarafından oluşturulan iyonların yer

değiştirmesi olarak tanımlanmaktadır. Ozellikle son yıllarda iyon değişimi olayının metal biyosorpsiyonunda ağırlıklı olarak alg biyokutleleri ile meydana geldiği belirtilmiştir [9]. Adsorpsiyon molekullerin katı yuzeylere bağlandığı bir prosestir. Etkileşim genellikle elektrostatik yuklere dayandırılır. Negatif adsorpsiyon, negatif adsorpsiyon bolgeleri vasıtası ile pozitif turlerin adsorpsiyonudur ve pozitif adsorpsiyonun tersidir. Adsorpsiyon terimi bir yuzey olgusunu vurgularken gerçek ayırım ya fiziksel olay (fiziksel adsorpsiyon) ya da kimyasal tutunmanın bir çeşidi vasıtası ile (kemisorpsiyon) gerçekleşebilir [10]. Metallerle biyosorpsiyon surecinin temelde iki hedefi vardır. Birincisi altın, gumuş ve platin gibi ticari değere sahip paslanmaz metallerin geri kazanımını; ikincisi ise canlı sistemleri ve çevresi için çok kuuk derişimlerde bile son derece toksik olan toryum ve uranyum gibi radyoaktif metallerin kirli sulardan uzaklaştırılmasıdır [11,12].

Bu çalışmada biyo-adsorban olarak havalandırma havuzu toz arıtma amuru (TA) kullanılarak sulu ortamlardan Toryum (IV) iyonlarının biyosorpsiyonu deneyleri kesikli deneysel çalışmalar ile araştırılmıştır. Çalışmanın başında elde edilen TA, %1'lik H₂O₂ ile modifiye edilmiştir. Modifiye edilen aktif çamurun yapısı SEM ve BET yuzey alanı teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Biyosorpsiyonda onemli olan başlangıç Th(IV) konsantrasyonu, adsorbant konsantrasyonu, deney suresi, çalkalama hızı, pH, sıcaklık gibi çevresel parametrelerden elde edilen deneysel verilerin Langmuir, Freundlich ve genelleştirilmiş adsorpsiyon izoterm modelleri, Lagergren ve Ho's Kinetik modelleri ile uyumluluğu da araştırılmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Kullanılan biyo-adsorban ve kimyasal maddeler

Bu çalışmada biyo-adsorban olarak kullanılan meteryal evsel atıksu arıtma tesisi havalandırma havuzu aktif çamurundan elde edilmiştir. Çalışmada kullanılan tum kimyasal reaktifler analitik saflıkta olup Merck veya Sigma-Aldrich firmalarından temin edilmiştir. Çalışmada deiyonize bidistile su kullanılmıştır. Hidrojen peroksit ozeltisi için %35'lik H₂O₂, Toryumun deriştirilmesi çalışmalarında, 1000 mg/L'lik ana stok ozeltisi Th(NO₃)₄.5H₂O (Merck) tuzunun bidistile saf suda ozunmesiyle hazırlanmış ve gunluk çalışma ozelteleri ana stok ozeltiden seyreltilerek hazırlanmıştır. Toryum adsorpsiyonunda tampon ozeltelerin anyonları ile toryum metali arasında kompleks iyonları oluşumunun adsorpsiyon uzerindeki olumsuz etkisi nedeniyle pH ayarlamak için tampon ozelti kullanılmamıştır. Toryumun adsorpsiyon çalışmalarında ozeltelerin pH ayarlamaları nitrik asit (HNO₃) ve sodyum hidroksit (NaOH) ozelteleriyle yapılmıştır. pH metre tampon ozelteler (pH 4 ve 7)

kullanılarak kalibre edilmiştir. Her deneysel çalışmada kör (blank) örnek kullanılmıştır.

2.2. Biyo-adsorban hazırlanışı

Evsel atıksu arıtma tesisi havalandırma havuzu aktif çamurundan temin edilen arıtma çamuru Etüv' de 105 °C' de kurutulmuş, daha sonra yüzeyinde ve arıtma fonksiyonel gruplarında bulunan kirliliklerin giderimi ve böylece metal iyonu bağlama kapasitesinin artırılması için, %1' lik H₂O₂ çözeltisi ile ön yıkama işlemine tabi tutulmuştur. Ön yıkama için 2 g toz arıtma çamuru ve %1'lik 200 mL H₂O₂ çözeltisi 500 mL' lik erlenlere konulup 150 rpm ve 25 °C sıcaklıkta 24 saat boyunca çalkalayıcıda çalkalanmıştır. Ön yıkanmış toz arıtma çamuru, bir filtre kâğıdı üzerinde pH' ı nötral oluncaya kadar saf su ile yıkanmıştır. Yıkanan toz arıtma çamuru etüvde 80 °C' de kurutulmuş ve bir havanda tekrar dövüldükten sonra 53 µm elekten elenmiştir [13,14]. Çalışmalarda biyo-adsorban olarak < 53 µm tane çaplı toz arıtma çamuru (TAÇ) kullanılmıştır.

2.3. Kullanılan cihazlar

Çalışmada, çözeltide mevcut toryum(IV) derişimleri UV-PharmaSpec 1700 marka Shimadzu UV-VIS Spectrophotometer ile ölçülmüştür. Kesikli adsorpsiyon çalışmaları, Wisd Wise Shake SHO-1P ve Gallenkamp CFC marka sıcaklık ayarlı inkübatör çalkalayıcı ile gerçekleştirilmiştir. pH değerlerinin ölçümleri için Hach senION+pH1 model pH metre kullanılmıştır. IR spektrumları Thermo-Scientific, Nicolet IS10-ATR model spektrofotometrede alınmıştır. Sentezlenen katı fazların yüzey alanları Quantochrome Autosorp 1-MP ile 77 K'de Azot adsorpsiyonu ile belirlenmiştir. Sentezlenen katı sorbentlerin yüzey karakterizasyonu JEOL marka JSM-7600F model SEM cihazı ile yapılmıştır.

2.4. Kesikli adsorpsiyon izotermi

En sık kullanılan izotermi olan Langmuir izotermi, katı yüzeyinden uzaklaştığında moleküller arası (katı, sıvı veya gaz) etkileşim kuvvetleri zayıfladığından adsorplanan tabakanın bir molekül kalınlığında olduğu temeline dayanır. Adsorban yüzeyinde aynı enerjiye sahip belirli sayıda aktif bölge bulunduğu ve adsorpsiyonun tersinir olduğu varsayımlarına dayanır. Yüzeye adsorpsiyon hızı, yüzeyden moleküllerin desorpsiyon hızına eşit olduğunda dengeye ulaşılır. Langmuir izotermi tek tabakada adsorpsiyon olduğunu ve yüzeyin homojen olduğunu kabul eden bir izotermidir bu homojen yüzeyi denge anına kadar doldurur. Denge anında maksimum adsorplama miktarına ulaşılmış olunur [15].

Bu izoterm aşağıdaki eşitlikle gösterilmektedir;

$$q_e = (q_m * C_e) / (K + C_e) \quad (1)$$

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

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

K: Adsorbatın adsorptivitesine bağlı olan sabit (mg/L).

q_m: Tek tabakalı adsorban kapasitesini göstermektedir (mg/g).

(1) formülü lineerize edildiğinde (2) formülü elde edilir.

$$1/q_e = 1/q_m + (K/q_m) * 1/C_e \quad (2)$$

1/q_e değerinin 1/C_e değerine göre değişimlerinin grafiğe dökülmesiyle ortaya çıkan doğrunun eğimi ve kesim noktasından sırasıyla K ve q_m değerleri bulunur.

Bir diğer izoterm olan Freundlich eşitliği adsorban yüzeyinde adsorplanan adsorbent miktarının üstel bir fonksiyon olduğu eşitliktir. Freundlich izotermi genellikle sıvı çözeltilerden adsorpsiyon için kullanılır, ancak gazlar içinde kullanılması mümkündür. Freundlich izotermi yaklaşımlara dayanmakta ve Langmuir adsorpsiyon izotermi ile dağılımları toplamı olarak düşünülebilmektedir. Gazın hacmi yerine çözünmüş maddenin konsantrasyonu yer alır ve eşitlik, sıvıdan katı yüzeye adsorpsiyon için düzenlenir [13,15].

Aşağıda gösterilen formülün ampirik (deneysel) bağıntısı Freundlich eşitliğidir.

$$q_e = K * C_e^{(1/n)} \quad (3)$$

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

C_e = Denge, adsorplanmadan çözeltide kalan madde konsantrasyonu (g/L)

K = Freundlich sabiti; sıcaklığa, adsorbana ve adsorplanan bileşiğe bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü gösteren adsorpsiyon sabiti (L/mg)^{-1/n}

n = Freundlich sabiti; adsorpsiyon şiddetini gösteren adsorpsiyon derecesini göstermektedir. (3) formülü lineerize edildiğinde (4) formülü elde edilir.

$$\ln q_e = \ln K + (1/n) * \ln C_e \quad (4)$$

Ln q_e'ye karşı Ln C_e grafiği çizilerek elde edilen doğrunun eğimi ve kesim noktasından n ve K değerleri hesaplanır.

Adsorpsiyon denge verilerinin tanımlanmasında kullanılan bir diğer izoterm ise genelleştirilmiş adsorpsiyon izotermidir. Genelleştirilmiş adsorpsiyon izotermi aşağıdaki eşitlikle tanımlanmıştır;

$$q_e = (q_m * C_e^n) / (K + C_e^n) \quad (5)$$

Burada, K doygunluk sabiti ((mg/L)⁻ⁿ); n etkileşimli bağlanma sabiti; q_m adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesi (mg/g); q_e (mg/g) ve C_e (mg/L) sırası ile denge halinde katı ve sıvı fazdaki ağır metal iyonları konsantrasyonlarını ifade etmektedir.

(5) formülü lineerize edildiğinde (6) formülü elde edilir.

$$\ln[(q_m/q_e)-1] = \ln K - n \cdot \ln C_e \quad (6)$$

Ln[(q_m/ q_e)-1], Ln C_e'ye karşı grafiğe döküldüğünde elde edilen doğrunun eğim ve kesim noktalarından n ve K değerleri hesaplanır.

2.5. Kesikli adsorpsiyon kinetikleri

Adsorpsiyon prosesi süresince proses dinamik bir dengeye ulaşana kadar çözültide kalan kirletici konsantrasyonu da azalır. Dengeye ulaşması için gereken zamana denge zamanı denir. Ağır metal iyonlarının adsorpsiyon ile gideriminde elde edilen verilerin analizinde, birinci ve ikinci dereceden reaksiyon hız modelleri adsorpsiyon kinetiklerini tanımlamak için kullanılmaktadır [13,15].

Lagergren (1898) adsorpsiyon kinetikleri için yalnızca birinci derece reaksiyon hızını esas alan bir model geliştirmiştir [17]. Lagergren eşitliği aşağıdaki şekildedir:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - (k_1/2,3)t \quad (7)$$

(8) eşitliği lineerize edildiği zaman aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\ln(1 - q_t/q_e) = - k_1 \cdot t \quad (8)$$

q_e denge durumundaki tutulmuş metal iyonu miktarı (mg/g), k₁ Lagergren adsorpsiyon hız sabiti (sa⁻¹) ve q_t herhangi bir sürede tutulmuş metal iyonu konsantrasyonlarını (mg/g) ifade etmektedir.

Ağır metallerin turf (çürümüş bitkilerden elde edilen yer kömürü) ile adsorpsiyonu kinetiğinin belirlenmesinde Ho ve ark. (2004) tarafından geliştirilen ve uygulanan bir yalancı-ikinci derece reaksiyon hızı eşitliği denklemi geliştirilmiştir [18]. Bu eşitlik aşağıdaki gibidir;

$$t/q_t = 1/(2 \cdot K_2 \cdot q_e^2) + t/q_e \quad (9)$$

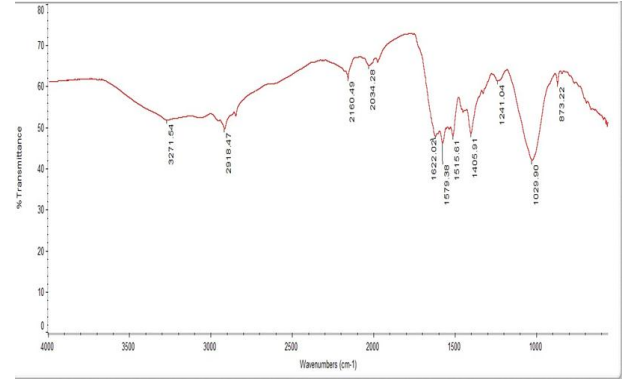
Burada, K₂ ikinci derece reaksiyon hız sabiti (mg/g)⁻¹sa⁻¹; q_e denge durumundaki tutulmuş metal iyonu miktarı (mg/g) ve q_t herhangi bir sürede tutulmuş metal iyonu konsantrasyonlarını (mg/g) ifade etmektedir. t/q_t'nin t'ye karşı grafiğe geçirilmesi ile K₂ hız sabiti hesaplanabilir.

3. Bulgular

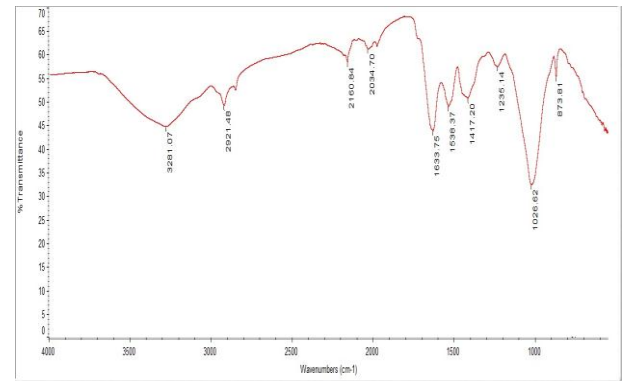
3.1. FT-IR analizleri

Biyosorbent olarak kullanılan TAÇ'un modifiye edilmeden önceki ve sonraki FT-IR spektrumları

(4000-600 cm⁻¹) Thermo-Scientific, Nicolet IS10-ATR model FT-IR spektrometresi ile alınmıştır. FT-IR spektrumunda gözlenen belirgin piklere ilişkin spektrumlar Şekil 1 ve Şekil 2'de verilmektedir.



Şekil 1. Ham toz arıtma çamuru IR spektrumu



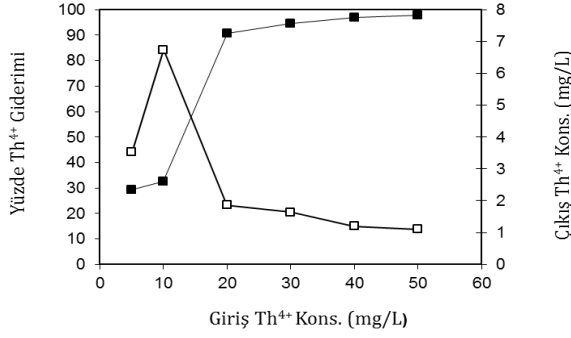
Şekil 2. Modifiye toz arıtma çamuru IR spektrumu

Ham arıtma çamur ve modifiye toz arıtma çamur spektrumları incelendiğinde modifiye işlemi sonucu arıtma çamurunda mevcut organik fonksiyonel grupların (amin, hidroksil, karboksi gibi) serbest hale geçtiği ve daha keskin piklerin oluştuğu gözlenmiştir. FTIR spektrumunun incelenmesinden modifiye toz arıtma çamur biyosorbentinin bünyesinde mevcut olan, toryum iyonlarını adsorplayabilecek temel fonksiyonel gruplara sahip oldukları anlaşılmaktadır. Modifiye toz arıtma çamur spektrumunda 3200-3600 cm⁻¹ bölgesinde gözlenen geniş absorpsiyon pikleri O-H bağları (hidroksil grupları) ve N-H bağlarının gerilme titreşimlerine aittir. 2920-2850 cm⁻¹'de C-H gerilme titreşimlerine ait gerilme absorpsiyon pikleri gözlenmiştir. 1633 cm⁻¹'de gözlenen absorpsiyon piki karakteristik C=O (karbonil) grubunun gerilme bandına aittir. 1400-1200 cm⁻¹ bölgesinde gözlenen gerilme pikleri C-O ve C-C gruplarına aittir. 1026 cm⁻¹'de ise C-O-C grubuna ait gerilme titreşimleri gözlenmiştir.

3.2. Th(IV) biyosorpsiyonu izoterm deneyleri

Th(IV)' un TAÇ üzerinde biyosorpsiyon kapasitesini ve durumunu belirlemek amacı ile izoterm deneyleri yapılmıştır. Bu deneylerde deney süresi, Çalkalama hızı, pH, sıcaklık ve adsorbant konsantrasyonu sırası ile 3 saat, 200 rpm, 4, 25 °C, 1 g/L' de sabit tutulmuş ve Th(IV) konsantrasyonları 5 ve 50 mg/L arasında

olacak şekilde değiştirilmiştir. Giriş Th(IV) konsantrasyonunun biyosorpsiyon sonrası değişimi ve Th(IV) giderim yüzdesi Şekil 3'de verilmiştir.



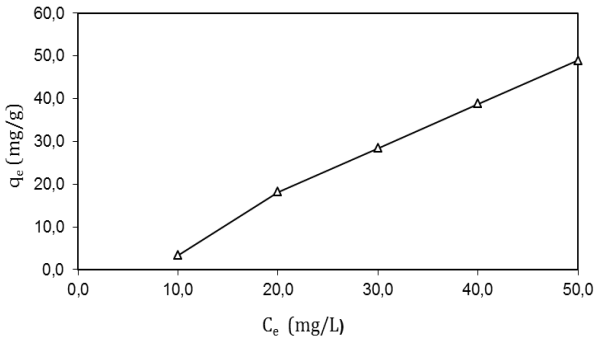
Şekil 3. Giriş Th(IV) konsantrasyonunun biyosorpsiyon sonrası değişimi ve Th(IV) giderim yüzdesi.

■ Yüzde Th(IV) giderimi, □ Th(IV) konsantrasyonu.

Denge halinde elde edilen veriler Langmuir, Freundlich ve genelleştirilmiş izotermiler ile doğrulanmıştır. İzoterm verileri adsorbant (TAÇ) konsantrasyonu sabit iken Th(IV) konsantrasyonunun değiştirilmesi ile elde edilmiştir.

Langmuir modeli, adsorban yüzeyindeki belli sayıda aktif merkeze homojen doygun tek tabakalı adsorpsiyonu kabul eden ve belli adsorplanan derişiminde, yüzeyin doygunluğa eriştiğini varsayan teorik bir modeldir. Bu model, adsorpsiyon dengesinin dinamik olduğunu yani bir dt zamanı içinde adsorplanan madde miktarının, adsorban yüzeyinden ayrılan madde miktarına eşit olduğunu varsayar.

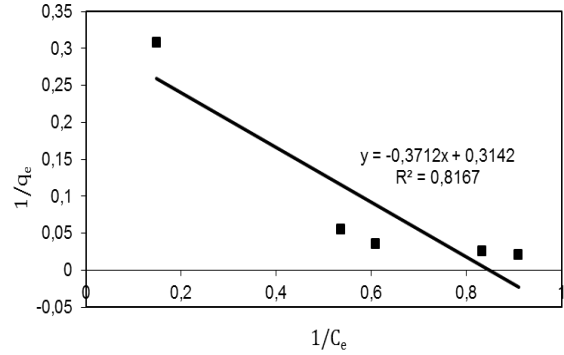
Denge halinde tutulan ve çözültide kalan Th(IV) konsantrasyonlarının (q_e ile C_e) ve aynı zamanda $1/q_e$ ile $1/C_e$ değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile elde edilen değerlerden Langmuir izotermine doğruluğu araştırılmıştır (Şekil 4 ve 5). Şekil 5'de verilen grafiğin eğim ve kesim noktasından bulunan Langmuir sabitleri Tablo 1'de verilmiştir;



Şekil 4. Denge halinde tutulan Th(IV) konsantrasyonlarının çözültide kalan Th(IV) konsantrasyonları ile değişimleri.

Langmuir izotermine denge halindeki adsorpsiyon verilerine çok uygun olmadığı açıkça görülmektedir ($R^2 = 0,816$). Aynı zamanda Şekil 6'da q_e ile C_e

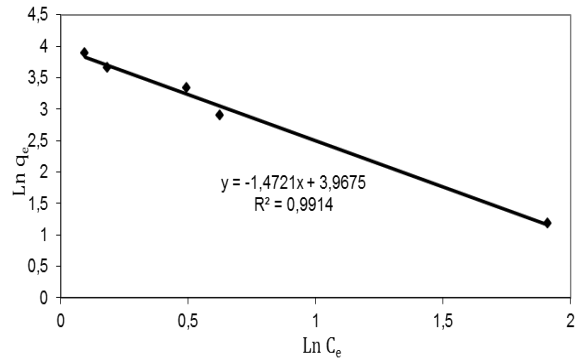
verilerinden oluşturulan grafiğin lineer şekli de Langmuir izotermine deneysel verilere uygun olmadığını göstermektedir.



Şekil 5. Langmuir izotermi eğrisi (TAÇ=1 g/L, pH=4, T=25 °C, rpm=200).

Freundlich tarafından geliştirilen ve izotermal adsorpsiyonu belirten Freundlich izotermi, heterojen yüzey enerjileri için özel bir durumu ifade eder. Genel olarak, Freundlich modeli adsorplanan maddenin derişimi arttıkça dengede adsorplanan miktarların arttığı heterojen yüzeylerdeki adsorpsiyonu ifade eden daha gerçekçi bir modeldir.

Freundlich izotermine test etmek amacı ile $\ln q_e$ ile $\ln C_e$ değişimleri verilmiştir. Şekil 6'da verilen eğrinin eğim ve kesim noktasından bulunan Freundlich izoterm sabitleri Tablo 1'de verilmiştir.

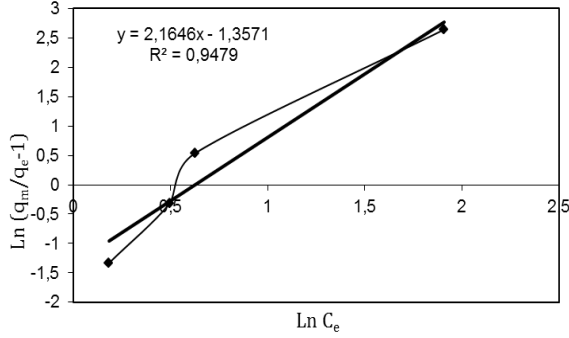


Şekil 6. TAÇ ile Th(IV) adsorpsiyonunda Freundlich izotermi eğrisi (TAÇ=1 g/L, pH=4, T=25 °C, rpm=200).

Korelasyon katsayısına bakıldığında Freundlich izotermine denge halindeki adsorpsiyon verilerine çok uygun olduğu açıkça görülmektedir ($R^2 = 0,991$). Langmuir izotermi ile karşılaştırıldığında Freundlich izotermine deneysel verileri Langmuir izoterminden daha iyi bir şekilde doğruladığı da tespit edilmiştir. Bu sonuç bize biyosorpsiyonun tek tabakalı değil, çok tabakalı olduğunu da göstermektedir. Benzer şekilde adsorban ve kirleticinin etkileşimlerinin sadece fiziksel değil, bunun yanı sıra hem fiziksel hem de kimyasal olduğunu da göstermektedir.

Deneysel verilerin doğrulanması amacı ile $\ln ((q_m / q_e) - 1)$ ve $\ln C_e$ değerlerinin karşılaştırılması ile genelleştirilmiş adsorpsiyon izotermi eğrisi elde

edilmiştir (Şekil 7). Hesaplamalarda kullanılan q_m değeri Langmuir izotermde bulunan 48,9 mg/g olarak alınmıştır. Şekil 7’de verilen eğriden elde edilen genelleştirilmiş adsorpsiyon izoterm sabitleri Tablo 1’de verilmiştir.



Şekil 7. TAÇ ile Th(IV) adsorpsiyonunda genelleştirilmiş adsorpsiyon izotermi eğrisi (TAÇ=1 g/L, pH=4, T=25 °C, rpm=200)

Korelasyon katsayıları baz alındığında deneysel verileri en iyi doğrulayan izoterm Freundlich izotermi olduğu görülmektedir. Bununla birlikte genelleştirilmiş adsorpsiyon izotermine de deneysel verileri tatmin edici derecede doğruladığı da ortaya konmuştur.

Test edilen üç farklı izoterm için hesaplanan izoterm sabitleri sonuçları Tablo 1’de verilmiştir. Genelleştirilmiş adsorpsiyon izotermine deneysel verileri iyi bir şekilde doğruladığı görülse de Freundlich izotermi kadar uygun olmadığı verilerden anlaşılmaktadır.

Tablo 1. Test edilen üç farklı izoterm için hesaplanan sabitler

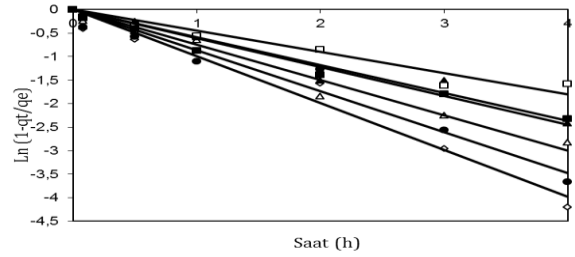
Parametre	Langmuir İzotermi	Freundlich İzotermi	Genelleştirilmiş Ads. İzotermi
q_m (mg/g)	48,9		
K	1,18	52,8	3,88
n		1,47	0,26
R ²	0,816	0,991	0,947

3.3. Kinetik deneyleri

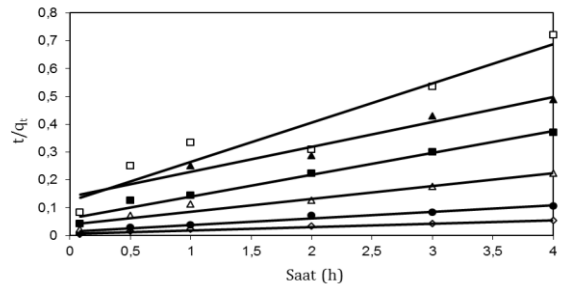
3.3.1. TAÇ konsantrasyonunun etkileri

Kinetik deney setinde deney süresi, başlangıç Th(IV) konsantrasyonu, çalkalama hızı, pH ve sıcaklık sırası ile 4 saat, 20 mg/L, 200 rpm, 4, 25 °C’ de sabit tutulmuş ve adsorban (TAÇ) konsantrasyonları 0,25 g/L ve 3,0 g/L arasında olacak şekilde değiştirilmiştir. Farklı TAÇ konsantrasyonlarında yalancı birinci (Lagergren) ve ikinci derece (Ho’s) kinetiklere göre t/q_t değerlerinin zamansal değişimleri sırası ile Şekil 8 ve Şekil 9’da verilmiştir. Bununla birlikte farklı TAÇ konsantrasyonları için elde edilen veriler lineerize edilmiş, hem yalancı 1.

derece hem de yalancı 2. derece kinetik verileri için kesim noktası ve eğimden sabitleri de hesaplanmıştır (Tablo 2). Adsorban ve kirletici maddenin etkileşimlerini doğrulayan kinetik modellerden Lagergren yalancı birinci derece kinetik modelde tüm konsantrasyonlar için yüksek korelasyon değerlerinin elde edildiği ve bu değerlerin $R^2=0,937-0,973$ arasında yer aldığı belirlenmiştir. Ho’s ikinci derece kinetik modelde ise korelasyon değerlerinin $R^2 = 0,653-0,981$ arasında olduğu hesaplanmıştır. R^2 Korelasyon değerlerine göre Lagergren birinci derece kinetik model verileri daha güvenilir olarak değerlendirilmiştir. Tablo 2 incelendiğinde birinci derece hız sabitleri TAÇ konsantrasyonunun 0,25 g/L’ den 3,0 g/L’ e artırılması ile 0,910 sa⁻¹’den 0,449 sa⁻¹’ e düşmüştür. Bir başka deyişle; daha uyumlu olan yalancı 1. dereceden kinetik hız sabitlerine bakıldığında TAÇ konsantrasyonunun artırılması ile kinetik hızlar da düşmektedir. Bu sonuç daha önceki yapılan deneysel dizayn sonuçları ile kıyaslandığında benzer sonuçlar olarak görülmekte ve birbirlerini de desteklemektedir. TAÇ konsantrasyonunun artması ile birlikte sabit olan karıştırma hızında dağılım oranları düşmekte ve buna bağlı olarak da adsorpsiyon hız ve kapasiteleri de düşmektedir [13, 15].



Şekil 8. Farklı TAÇ konsantrasyonlarında yalancı birinci derece kinetiklere göre $\ln (1 - q_t / q_e)$ değerlerinin zamansal değişimi. TAÇ kons.:(g/L): \diamond 0,25, \bullet 0,5, Δ 1, \blacksquare 1,5, \blacktriangle 2, \square 3.



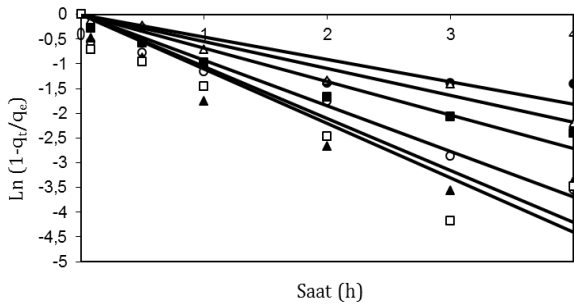
Şekil 9. Farklı TAÇ konsantrasyonlarında yalancı ikinci derece kinetiklere göre t/q_t değerlerinin zamansal değişimleri. TAÇ kons.:(g/L): \diamond 0,25, \bullet 0,5, Δ 1, \blacksquare 1,5, \blacktriangle 2, \square 3

Tablo 2. Yalancı 1. ve 2. derece hız sabitlerinin adsorban (TAÇ) konsantrasyonları ile değişimi

TAÇ (g/L)	0,25	0,5	1	1,5	2	3
k_1 (sa ⁻¹)	0,910	0,869	0,749	0,613	0,592	0,449
R ²	0,973	0,959	0,973	0,969	0,962	0,937
k_2 (mg/g)· sa ⁻¹	0,006	0,0023	0,046	0,078	0,089	0,141
R ²	0,653	0,969	0,951	0,981	0,899	0,916

3.2.2. Th(IV) konsantrasyonunun etkileri

Deney sürsü, başlangıç TAÇ konsantrasyonu, çalkalama hızı, pH ve sıcaklık sırası ile 4 saat, 1 g/L, 200 rpm, 4, 25 °C' de sabit tutulmuş ve Th(IV) konsantrasyonları 5 mg/L ve 50 mg/L arasında olacak şekilde değiştirilmiştir. Farklı Th(IV) konsantrasyonları için elde edilen veriler lineerize edilmiş, kesim noktası ve eğimden yalnız birinci ve ikinci derece kinetik model sabitleri hesaplanmıştır (Şekil 10, Şekil 11). Adsorban ve kirletici maddenin etkileşimlerini doğrulayan kinetik modellerden Lagergren yalnız birinci derece kinetik modelde tüm konsantrasyonlar için elde edilen korelasyon değerlerinin $R^2=0,686-0,963$ arasında yer aldığı belirlendi. Ho's ikinci derece kinetik modelde ise korelasyon değerlerinin $R^2 = 0,878-0,997$ arasında olduğu belirlendi. R^2 Korelasyon değerlerine göre Ho's ikinci derece kinetik model verileri daha güvenilir değerlendirmiştir. Tablo 3'de verilen ikinci derece hız sabitleri Th(IV) konsantrasyonunun 5 mg/L' den 50 mg/L' a çıkması ile sırası ile 0,120 k_2 (mg/g)⁻¹sa⁻¹'den 0,020(mg/g)⁻¹sa⁻¹'e düşmüştür. Bir başka deyişle; daha uyumlu olan yalnız 2. dereceden kinetik hız sabitlerine bakıldığında Th(IV) konsantrasyonunun artırılması ile kinetik hızlar da düşmektedir. Bu sonuç daha önceki yapılan deneysel dizayn sonuçları ile kıyaslandığında benzer sonuçlar olara görülmekte ve birbirlerini de desteklemektedir. Th(IV) konsantrasyonunun artması ile birlikte sabit olan TAÇ konsantrasyonu ve buna bağlı sabit kalan adsorpsiyon kapasitelerine bağlı olarak da adsorpsiyon hız ve kapasiteleri de düşmektedir [13, 15].

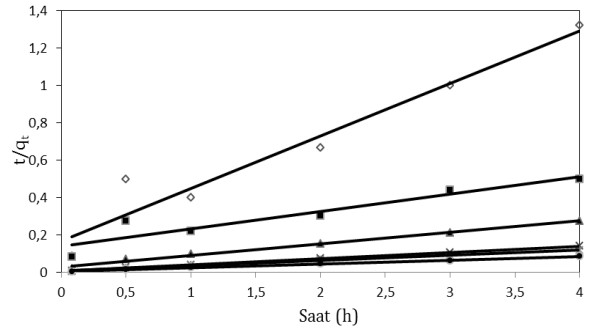


Şekil 10. Farklı Th(IV) konsantrasyonlarında yalnız birinci derece kinetiklere göre $\ln(1 - q_t / q_e)$ değerlerinin zamansal değişimi.

Th(IV) kons.:(mg/L): ● 5, △ 10, ■ 20, ▲ 30, ○ 40, □ 50.

Tablo 3. Yalnız 1. ve 2. derece hız sabitlerinin Th(IV) konsantrasyonları ile değişimi

Th(IV) (mg/L)	5	10	20	30	40	50
k_1 (sa ⁻¹)	0,454	0,545	0,677	1,049	0,923	1,102
R^2	0,686	0,963	0,922	0,945	0,940	0,832
k_2 (mg/g) ⁻¹ sa ⁻¹	0,120	0,093	0,061	0,033	0,27	0,020
R^2	0,944	0,878	0,991	0,997	0,989	0,995



Şekil 11. Farklı Th(IV) konsantrasyonlarında yalnız ikinci derece kinetiklere göre t/q_t değerlerinin zamansal değişimleri.

Th(IV) kons.(mg/L): ◇ 5, ■ 10, ▲ 20, * 30, ● 40, ○ 50.

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada biyo-adsorban olarak havalandırma havuzu toz arıtma çamuru (TAÇ) kullanılarak sulu ortamlardan Toryum (IV) iyonunun biyosorpsiyonunda kinetik ve izoterm çalışmaları araştırılmıştır. Th(IV) radyoaktif iyonlarının giderilmesinde adsorpsiyon izotermi uygulanmış ve en uygun izoterm ve sabitleri belirlenmiştir. Korelasyon katsayıları baz alındığında deneysel verileri en iyi doğrulayan izotermi Freundlich izotermi olduğu görülmektedir. Bu sonuç bize biyosorpsiyonun tek tabakalı değil, çok tabakalı olduğunu da göstermektedir. Benzer şekilde adsorban ve kirleticinin etkileşimlerinin sadece fiziksel değil, bunun yanı sıra hem fiziksel hem de kimyasal olduğunu da göstermektedir. Bununla birlikte genelleştirilmiş adsorpsiyon izotermi de deneysel verileri tatmin edici derecede doğruladığı da ortaya konmuştur. Biyosorpsiyon izotermi sonucunda maksimum biyosorpsiyon kapasitesi 48.9 mg Th(IV)/ g TAÇ olarak belirlenmiştir.

Denge halinde adsorplanan madde miktarı verilerinin doğrulanması ve hız sabitlerinin belirlenmesi amacı ile yalnız 1. ve 2. derece kinetikler uygulanmıştır. Birinci derece hız sabitleri TAÇ konsantrasyonunun 0,25 g/L' den 3,0 g/L' e artırılması ile 0,910 sa⁻¹'den 0,449 sa⁻¹ e düşmüştür. TAÇ konsantrasyonunun artması ile birlikte sabit olan karıştırma hızında dağılım oranları düşmekte ve buna bağlı olarak da adsorpsiyon hız ve kapasiteleri de düşmektedir. İkinci derece hız sabitleri Th(IV) konsantrasyonunun 5 mg/L' den 50 mg/L' a çıkması ile sırası ile 0,120 k_2 (mg/g)⁻¹sa⁻¹'den 0,020(mg/g)⁻¹sa⁻¹'e düşmüştür. Th(IV) konsantrasyonunun artması ile birlikte sabit olan TAÇ konsantrasyonu ve buna bağlı sabit kalan adsorpsiyon kapasitelerine bağlı olarak da adsorpsiyon hız ve kapasiteleri de düşmektedir.

Teşekkür

Bu çalışma, Süleyman Demirel Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu Başkanlığı tarafından 3975-YL1-14 Nolu proje ile desteklenmiştir.

Kaynakça

- [1] Nuhoglu, Y. ve Malkoç, E., 2007. Cr(VI) İyonunun Gideriminde Palamut Meşesi Atığının Kullanımı. 7. Ulusal evre Mühendisliği Kongresi, 24-27 Ekim, İzmir, 670- 675.
- [2] Bhainsa, K.C., D’Souza, S.F. 2009. Thorium biosorption by *Aspergillus fumigatus*, a filamentous fungal biomass. *Journal of Hazardous Materials*, 165 (2009), 670–676.
- [3] Ding, C., Feng, S., Cheng, W., Zhang, J., Li, X., Liao, J., Yang, Y., An, Z., Luo, S., Yang, J., Tang, J., Liu, N. 2014. Biosorption behavior and mechanism of thorium on *Streptomyces sporoverrucosus* dwc-3. *J Radioanal Nucl Chem*, 301 (2014), 237–245.
- [4] Gok, C., Turkozu, D.A. ve Aytas, S. 2011. Removal of Th(IV) ions from aqueous solution using bi-functionalized algae-yeast biosorbent. *J Radioanal Nucl Chem*, 287 (2011), 533–541.
- [5] Ozdemir, S., Okumus, V., Dündar A., Kılın, E. 2014. The Use of Fungal Biomass *Agaricus bisporus* Immobilized on Amberlite XAD-4 Resin for the Solid-Phase Preconcentration of Thorium. *Bioremediation Journal*, 18(1) (2014), 38–45.
- [6] Talip, Z., Eral, M. ve Hisönmez, Ü. 2009. Adsorption of thorium from aqueous solutions by perlite. *J Environ Radioactiv*, 100 (2009), 139–143.
- [7] Yang, S.K., Tan, N., Yan, X.M., Chen, F., Long, W., Lin, Y.C. 2013. Thorium(IV) removal from aqueous medium by citric acid treated mangrove endophytic fungus *Fusarium* sp. #ZZF51. *Marine Pollution Bulletin*, 74 (2013), 213–219.
- [8] Yang, S.K., Tan, N., Yan, X.M., Chen, F., Lin, Y.C. 2013. Adsorption of thorium(IV) from aqueous solution by non-living biomass of mangrove endophytic fungus *Fusarium* sp. #ZZF51. *J Radioanal Nucl Chem*, 298 (2013) 827–833.
- [9] Vieira, R. H. S. F., Volesky, B. 2000. Biosorption A Solution To Pollution. *Internal Microbiology*, 3 (2000), 17- 24.
- [10] Yazıcı, H. 2007. *Marrubium Globosum* Ssp. *Globosum* Bitkisi İle Sulu özeltilerden Cr ve Cu İyonlarının Biyosorpsiyonunun İncelenmesi. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 142 s, Isparta.
- [11] Anonim, 2000. Algler ve Biyosorpsiyon. evre Sorunları Araştırma Merkezi, 13s.
- [12] Alemdar, S. 2011. Biyosorpsiyon Yöntemi İle Kadmiyum Giderimi. Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 66 s, Zonguldak.
- [13] Pamukoğlu M.Y., Kargı F. 2006. Removal of copper (II) ions from aqueous medium by biosorption onto powdered waste sludge. *Process Biochemistry*, 41 (2006), 1047-1054.
- [14] Karabuğa .M. 2012. Deri Endüstrisi Atıksularında Bulunan Cr+3 Ağır Metalinin Ligand Adsorpsiyonu İle Giderimi Ve Geri Kazanımı. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 77 s, Isparta.
- [15] Pamukoglu M.Y., Kargı, F. 2006. Batch kinetics and isotherms for biosorption of copper(II) ions onto pre-treated powdered waste sludge (PWS). *J Hazard. Mater B*, 138 (2006), 479-486.
- [16] Weber, J.R. 1972. *Physicochemical Processes For Water Quality Control*. Wiley-Interscience, New York.
- [17] Lagergren, S. 1898. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar*, Band 24, No. 4, p. 1-39.
- [18] Ho Y., Chiu W., Hsu C. and Huang C. 2004. Sorption of lead ions from aqueous solution using tree fern as a sorbent. *Hydrometallurgy*, 73(1-2) (2004), 55-61.