

Sentetik atıksulardan atık çay sorbentine Cu^{+2} biyosorpsiyonu: kinetikler, eşitlikler ve termodinamik

Biosorption of Cu^{2+} from synthetic wastewater by tea waste sorbent: kinetics, equilibrium and thermodynamics

Şükrü ASLAN^{1*}, Sayıter YILDIZ², Mustafa ÖZTÜRK³

^{1,2} Çevre Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Sivas, Türkiye.
saslan@cumhuriyet.edu.tr, sayildiz@cumhuriyet.edu.tr

³ Bitkisel ve Hayvansal Üretim Bölümü, Sivas MYO, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Sivas, Türkiye.
mozturk@cumhuriyet.edu.tr

Geliş Tarihi/Received: 13.02.2020
Kabul Tarihi/Accepted: 27.05.2020

Düzeltilme Tarihi/Revision: 12.05.2020

doi: 10.5505/pajes.2020.27374
Araştırma Makalesi/Research Article

Öz

Cu^{+2} 'nin atık çaya (AÇ) biyosorpsiyonu kesikli deneyler ile araştırılmıştır. AÇ'nin giderme verimi ve biyosorpsiyon kapasitesi (q_e), pH, temas süresi, başlangıç Cu^{+2} derişimi, sıcaklık ve AÇ dozuna göre araştırılmıştır. AÇ'nin q_e değeri, çözelti sıcaklığı arttıkça yükselmiştir. Deneysel çalışmalar ile elde edilen R^2 , q_{den} ve q_{hes} değerlerine göre adsorpsiyon eşitliği en iyi, Langmuir izoterm modeli ile tanımlanmaktadır. AÇ'ye en yüksek Cu^{+2} biyosorpsiyonu, başlangıç pH ve sıcaklığı olan 6.0 ve 55 °C'de olduğu belirlenmiştir. Deneysel sonuçlar, AÇ'ye, Cu^{+2} biyosorpsiyonunun endotermik bir reaksiyon olduğunu göstermektedir. Kinetik modeller karşılaştırıldığında biyosorpsiyon en iyi yalancı II. derece kinetik model tarafından tanımlanmaktadır. Negatif ΔG° değeri AÇ'ye Cu^{+2} biyosorpsiyonunun uygulanabilir olduğunu göstermektedir.

Anahtar kelimeler: Atık çay, Biyosorpsiyon, Bakır, Biyoatık.

Abstract

The biosorption of Cu^{2+} onto the tea wastes (TW) was investigated by performing the batch experiments. The removal efficiency and biosorption capacity (q_e) of TW was investigated as a function of pH, contact time, initial Cu^{2+} concentration, temperature, and TW dose. The q_e value of TW increased with the increase of solution temperatures. According to the R^2 value, q_{exp} and q_{cal} , the adsorption equilibrium was well described by the Langmuir isotherm model. The highest sorption of Cu^{2+} onto TW was observed at the initial pH value and temperature of 6.0 and 55 °C, respectively. Experimental results confirming that the biosorption reaction of Cu^{2+} on the TW was thought to be endothermic. By the comparison of kinetic models, results demonstrated that the system was best described by the pseudo second-order kinetic model. The negative ΔG° value indicated that the Cu^{2+} sorption onto the TW is feasible.

Keywords: Biosorption, Biowaste, Copper, Waste tea .

1 Giriş

Dünyada en yaygın içeceklerden birisi olan çayın (*Camelia Sinensis*) [1], yetiştirilen 100 kg yaş yapraklarından, yaklaşık 22 kg kuru çay üretilmekte, 18 kg'ı paketlenmekte ve arta kalan 4 kg kuru çay ise atılmaktadır [2]. Bitki üzerinden toplanan yaprakların işlendikten sonra sıcak su ile haşlanmasıyla tüketilen içecek, Türkiye'nin her yöresinde oldukça popülerdir ve dünyada yılda 5 milyon ton civarında çay tüketilmektedir [3]. Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK) [4], 1988-2018 yılı verilerine göre ülkemizde çay üretimi yapılan arazi yıllara göre değişkenlik göstermesine (758,257-905,750 Dekar) rağmen, üretim alanı dikkate alındığında son yıllarda yaş çay üretimi artmaktadır (523,465-1,480,534 ton). 30 yıllık üretim verileri değerlendirildiğinde çay üretimi yapılan ortalama 832,004 dekar arazide yeşil çay üretimi 1,002,000 ton olarak hesaplanmaktadır. 2018 yılında ise 781,334 dekar arazi de 1,480,534 ton yaş çay üretimi gerçekleştirilmiştir [4]. Doğu Karadeniz Bölgesinde üretilen siyah çay fabrikası atığı normal koşullarda %3-5 arasında olması gerekirken, hasatın uygun yapılmaması nedeni ile atık miktarı %17-18'e ulaşmaktadır [5]. Alanda üretilen yaş çay, işletmelerde uygulanan yöntemlerle (Soldurma, kıvrırma, fermentasyon, kurutma ve tasnif-

ambalajlama) yaklaşık olarak %20 verim ile kuru çay üretilmektedir.

Ülkemizde üretilen çay maliyetinin diğer üretici ülkelerin hammadde fiyatlarının 1.5-2 kat, işçilik giderlerinin ise 5 kat daha yüksek olması nedeniyle ihracat (yaklaşık %5) rekabeti düşük olduğundan çay, yurt içinde tüketilmektedir [6]. 2016 yılı verilerine göre yurt içinde 122.7 ton, yurtdışına ise 5.5 ton çay satışı yapılmıştır [7]. Ülkemizde, üretilen çayın yaklaşık %50'sini işleyen özel sektör çay üreticileri de bulunmaktadır. Aynı zamanda çay ithalatı ve yurda kaçak ve kontrolsüz şekilde giren 35-40 bin ton civarında kuru çay olduğu tahmin edilmektedir [8]. Tarımsal atık malzemelerin bertarafı çoğu durumda ciddi sorun olması nedeniyle farklı alanlarda tekrar kullanımı gittikçe daha fazla önem kazanmaktadır [9]. Çay, kullanım sonrası evsel çöp olarak atılmakta ve deponi alanlarında ayrılmaktadır. Çöp hacmini artırması nedeniyle son yıllarda çay atıklarının değerlendirilmesinde uygulanabilir alanlar araştırılmaktadır. Bu amaçla, yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE) kompozit malzeme üretiminde dolgu malzemesi [3], inşaat malzemesi katkı maddesi [10],[11], enerji [12]-[15] ve solucan gübresi eldesi [16], bitki yetiştirme ortamında kompost malzemesi [17], yonga levha üretiminde katkı maddesi [18], mantar izolasyonunda büyüme ortamı [19] olarak kullanımı araştırılmıştır.

*Yazışılan yazar/Corresponding author

Esas olarak ligno-selülozik malzemeler olan bitki artıkları, iki substrat arasındaki kolombik etkileşim ve fiziksel absorpsiyon nedeniyle su içeriğindeki boyalar ve katyonlar gibi atık kimyasalları adsorbe edebilir [20]. Çay yapraklarının kuru ağırlığının %45'i hücre duvarı malzemesinden kaynaklanmaktadır. Çay yapraklarının çözünmez örtü çeperleri büyük ölçüde %37 selüloz ve hemiselüloz, %15 lignin ve yapısal proteinlerden oluşur. Çay yapraklarının toplam kuru maddesinin 1/3'ü polifenollerdir [21]. Lignin, tanen veya diğer fenolik bileşiklerdeki faydalı gruplar esas olarak karboksilat, aromatik karboksilat, fenolik hidroksil ve oksil gruplarıdır [2]. Belirtilen içerikler, metal giderimine yardımcı asidik fonksiyonel grupları içerdiğinden, atık çay yaprakları çözelti ve atıksulardan metallerin temizlenmesinde iyi bir potansiyele sahip olmalıdır [21].

Son yıllarda çay, laboratuvar çalışmalarında kesikli ve sabit kolon reaktörlerde atıksulardan ağır metallerin gideriminde adsorban olarak kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda pH, sıcaklık, adsorban/adsorbent derişimleri ve temas sürelerine bağlı olarak metallerin giderme verimleri ve/veya adsorpsiyon kapasiteleri belirlenmiştir [21]-[30]. Ağır metal giderimi çalışmalarında, Zn için en uygun pH aralığı 4.2-7.0 olarak tanımlanırken, uygulanan 30-250 dk. temas süresi aralığında, adsorpsiyon kapasitesi 14.2-166.67 mg Zn²⁺/g olarak açıklanmaktadır [21]-[24]. Ni²⁺ biyosorpsiyon çalışmaları, pH 4.0-5.0 ve 120-250 dk. karıştırma sürelerinde adsorpsiyon kapasitesi 10.8 mg/g-90.92 mg Ni²⁺/g [22], [25], [26], giderme verimi ise %94 olarak bildirilmektedir [23].

Ni²⁺ biyosorpsiyonunda en yüksek adsorpsiyon kapasitesi çözelti pH'ı 4.0 ve 25 °C sıcaklıkta 15.26 mg/g olarak açıklanmaktadır [30]. 5 mg/L, Ni ve Pb içeren çözeltilerin, biyosorpsiyon çalışmalarında 1.5 g çay biyosorbent olarak eklendiğinde %87.5 Ni ve %77.2 Cd giderimi elde edilmiştir [27]. 40 mesh partikül boyutunda, 60 dk. temas süresi için 0.5 g çay doz miktarında %96 Pb, %78 Ni ve %63 Cd artım verimine ulaşılırken, adsorbent dozunun 5.0 g'a artırılması ile yaklaşık olarak Pb'nin tamamı, su ortamından adsorbent yüzeyine alınırken, giderme verimi Ni için % 87 ve Cd için % 83 olarak belirlenmiştir [29]. 150 dev/dk. karıştırma hızında ve 45 dk. temas süresi uygulanan kesikli deneysel çalışmalarda en yüksek adsorpsiyon kapasitesi, çözelti pH'ı 5.0'te 14.9 mg Cu²⁺/g ve 10.8 mg Ni²⁺ /g belirlenirken, 50 °C sıcaklıkta, adsorpsiyon kapasitesi 10.9 mg Ni²⁺/g ve 14.7 mg Cu²⁺/g olarak tespit edilmiştir [25]. Çay boyutları 350-850 µm aralığı için 90 dk. temas süresinde Cu ve Pb biyosorpsiyonu için en uygun pH 5-6 olarak tanımlanmakta ve en yüksek metal adsorpsiyon kapasitesi 48 mg Cu/g ve 65 mg Pb/g olarak belirtilmektedir [9].

Biyolojik olarak parçalanamayan bakır, en toksik metallere birisidir ve düşük derişimlerde dahi insan sağlığı ve çevre için potansiyel bir tehdit oluşturduğu kabul edilir [30],[31]. Bakır, madencilik, metalurji, kâğıt, elyaf üretimi, petrol rafinerisi ve metal kaplama gibi endüstrilerin çıkış sularında görülmektedir. Gübre, tarım ilaçları ve hayvansal atıklar da bakır kaynaklı su kirlenmesine neden olmaktadır [30]. Düşük derişimlerde bakır, canlı organizmalar için gereklidir ve noksanlığı, anemi osteoporozu, azalmış glikoz toleransı, artrit, kardiyak aritmiler ve nörolojik problemler gibi insan sağlığı üzerinde etkilerle neden olabilir. Ancak yüksek derişimlerde bakır, lipitlere, nükleik asitlere ve proteinlere zarar verebilecek belirgin reaktif oksijen türleri oluşumuna neden olabileceğinden toksik etki gösterebilir [32]. Canlılar üzerindeki toksik etkileri nedeniyle,

yüksek derişimde bakır içeren endüstriyel atıksular, çevreye verilmeden önce arıtılması gerekir.

Ağır metallerin kuru çay malzemesine biyosorpsiyon çalışmaları literatürde yer almaktadır. Deneyler farklı sıcaklık, pH, karıştırma süresi ve hızı, çay partikül boyutu ve adsorban ve adsorbent derişimlerinde sürdürüldüğünden her metal için çalışma sonuçlarında farklı verim ve adsorpsiyon kapasiteleri belirlenmektedir. Cu²⁺'nin çaya biyosorpsiyonu ile ilgili kısıtlı sayıda ki deneysel çalışmada genellikle izoterm (Freundlich ve Langmuir), ve kinetik (Yalancı 1. ve 2. Derece reaksiyon) [9] çalışılmıştır. Atık çayın (AÇ) Cu²⁺ iyonlarını sorplama kapasitesinin belirlenmesi, AÇ'nin endüstriyel atıksuların arıtımında ön arıtım işlemi olarak uygulanabilirliğinin belirlenmesi açısından oldukça önemlidir. Çalışma kapsamında, tüketim sonrası oluşan atık çaya, su ortamında mevcut Cu²⁺ iyonlarının biyosorpsiyonu incelenmiştir. Deneysel çalışmalarda biyosorpsiyonda denge süresinin belirlenmesi ile farklı sıcaklık, pH, adsorbent miktarı ve Cu²⁺ derişimlerinin, Cu²⁺ biyosorpsiyonuna etkisi incelenmiştir. Biyosorpsiyon, farklı Cu²⁺ derişimlerinde sürdürülmüş ve elde edilen deneysel sonuçlar dört farklı izoterm ve kinetik modele uygulanmış ve termodinamik çalışmaları yapılmıştır.

2 Materyal ve yöntem

2.1 Biyosorbent atık çayın hazırlanması

Kullanım sonrası yapısında oluşabilecek kirleticileri ve bulunabilecek inert maddeleri uzaklaştırmak için AÇ, en az üç defa çeşme suyu ve daha sonra saf su ile yıkanmıştır. Yaklaşık 60 °C'de, 24 sa. süre ile içeriğindeki su, etüvde kurutularak katı biyosorbent elde edilmiştir. Kuru çay, havanda öğütülerek 250µm boyutlarında elekten geçirilmiş ve elekten geçirilen toz çay, adsorpsiyon deneylerinde kullanılmıştır.

2.2 Adsorpsiyon deneyleri

Deneysel çalışmalarda Cu²⁺ çözeltisi, 1000 mg/l derişiminde analitik saflıkta CuSO₄.5H₂O (Merck) formundan seyreltilerek hazırlanmıştır. Cu²⁺'nin, AÇ'ye biyosorpsiyonunda etkin pH, sıcaklık, adsorbent ve adsorban dozu belirlenmesi, 250 ml şilifli erlenlerde, 100 ml Cu²⁺ çözeltisi ile 0.1 g AÇ ile yapılmıştır. Adsorpsiyon çalışmaları 125 dev/dk. karıştırma hızında sürdürülmüştür. Deneysel çalışmalarda uygulanacak başlangıç Cu²⁺ derişimi 25 mg/l ve sıcaklığı 35 °C, ön deneysel çalışmalar ile belirlenmiştir. Cu²⁺ biyosorpsiyon denge süresi belirlenmesinde karıştırma 180 dk. sürdürülmüştür. Denge süresinin belirlenmesi çalışmaları haricinde diğer deneyler, tespit edilen denge süresinde, pH deneyleri ise başlangıç doğal pH değerlerinde 5.0±0.1 gerçekleştirilmiştir (pH deneyleri hariç). Deneysel çalışmalar, sıcaklık kontrollü çalkalayıcı (Gerhardt) ile yapılmıştır ve çözelti pH'ı 0.01 N H₂SO₄ veya NaOH çözeltileri ile ayarlanmıştır.

2.3 Ölçüm yöntemi

Analizler için su örnekleri, başlangıç çözeltisinden ve deney sonrası alınan örneklerin 10 dk. 4000 dev/dk.'da (NF800, NUVE) santrifüj edilmesi ile elde edilen üst sıvıdan alınmıştır. Cu²⁺ derişimleri, spektroquant kit ile (Merck 14785), Merck PHARO100 spektrofotometrede ölçülmüştür. Deney başlangıcında ve sonunda alınan su numunelerinin pH'ları, HANNA marka pH metre ile belirlenmiştir. Biyosorpsiyon deneyleri en az üç kez tekrarlanmış ve ortalama değerler hesaplanarak grafikler oluşturulmuştur (standart sapma ≤5%). Her deney setinde en az bir adet şahit örnek kullanılmıştır.

3 Bulgular ve tartışma

Cu²⁺ iyonlarının AÇ'ye biyosorpsiyon verimi (% E) ve kapasitesi (q_e) Eşitlik 1 ve 2 kullanılarak belirlenmiştir.

$$E = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

$$q_e (\text{mg/g}) = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (2)$$

Eşitlikte,

C₀: Çözültideki başlangıç Cu²⁺ derişimi (mg/l),

C_e: Deney sonucunda çözültideki Cu²⁺ derişimi (mg/l),

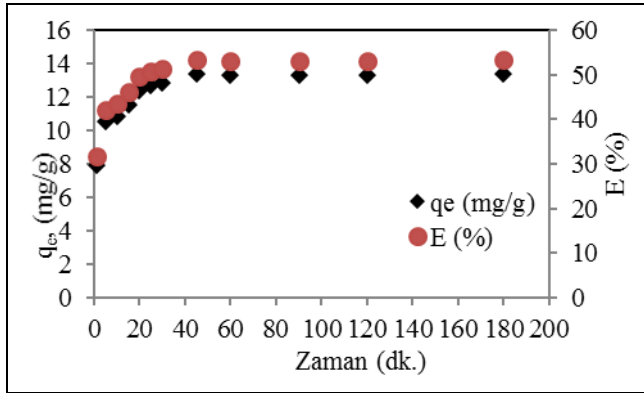
V: Çözelti hacmi (l),

m: Biyosorbent miktarı (g),

q_e: Biyosorplanan miktarı (mg Cu²⁺/g AÇ).

3.1 Temas süresi

Cu²⁺'nin, AÇ'ye biyosorpsiyonu hızla gerçekleşmiş ve 1. dk.'da alınan örnekte giderme verimi %32 olarak belirlenirken karıştırma süresi arttıkça, giderme verimi kademeli olarak artmış ve 30. dk.'da %51.4'e ulaşmıştır (Şekil 1). 30 dk. karıştırma süresinde ise q_e 12.8 mg Cu²⁺/g AÇ olarak hesaplanmıştır. Karıştırma süresinin 30 dk.'dan daha yüksek olması durumunda Cu²⁺ giderme verimi ve q_e değeri yükselmesi yaklaşık olarak %4 olduğundan karıştırma süresi 30 dk. olarak belirlenmiştir. Adsorbent ve adsorbat arasında daha uzun temas süresi, sorplanan metal miktarını artırmasına rağmen, adsorpsiyon hızını düşürmektedir [24].



Şekil 1. Cu²⁺ giderme verimine ve q_e'ye temas süresi etkisi.

Figure 1. Contact time effect on Cu²⁺ removal efficiency and q_e.

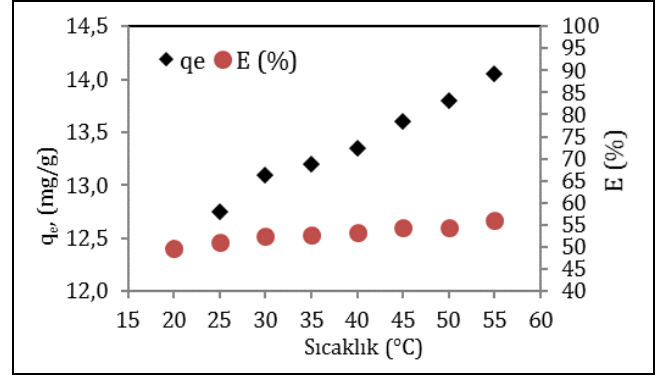
Deney başlangıcında, adsorban maddenin sorpsiyon aktif yüzeylerinin açık ve çözülti Cu²⁺ derişiminin yüksek olması, adsorpsiyon hızının artmasını sağlamaktadır. Karıştırma süresince aktif yüzey boşluklarının kısmen metal ile kaplanması ve yüzey ile çözültideki Cu²⁺ derişim farklılığının azalması ise adsorpsiyon hızının düşmesine neden olmaktadır. Cu²⁺'nin AÇ'ye biyosorpsiyonunda temas süresi farklı çalışma koşullarına (pH, sıcaklık adsorbent ve adsorban dozu) göre 90-120 dk. [2],[9],[30],[23],[33] aralığında belirlenmiştir. Adsorpsiyon çalışmaları belirlenen 30 dk. denge süresinde gerçekleştirilmiştir.

3.2 Sıcaklık etkisi

Adsorpsiyonda sıcaklık etkisi, 20-55 °C arasında 5 °C farkla incelenmiştir. AÇ'nin Cu²⁺ biyosorpsiyon kapasitesinin sıcaklıkla kısıtlı da olsa arttığı Şekil 2'de görülmektedir.

Çalışılan en düşük sıcaklık 20 °C'de q_e, 12.4 mg Cu²⁺/g AÇ olmak üzere sıcaklığın artması ile kademeli olarak artarak en yüksek sıcaklık 55 °C'de ise q_e 14.05 mg/g AÇ olarak belirlenmiştir.

55 °C'de giderme verimi %56.2 olarak gerçekleşmiştir. Aslan ve diğ. [25] AÇ'ye Cu²⁺ adsorpsiyon kapasitesini 14.7 mg Cu²⁺/g AÇ olarak açıklamaktadır.



Şekil 2. Çözelti sıcaklık değişiminin Cu²⁺ biyosorpsiyonuna etkisi.

Figure 2. The effect of solution temperature change on Cu²⁺ biosorption.

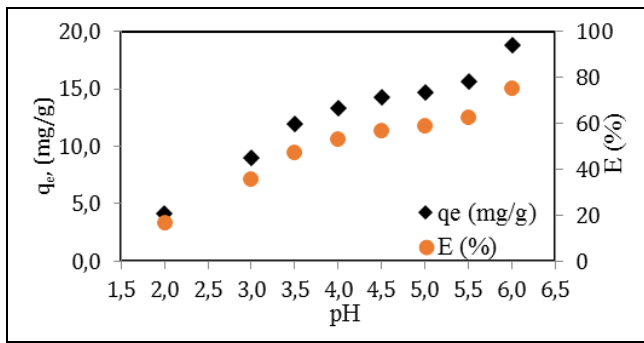
Sıcaklık, metal katyonlarının hareketliliğini artırmakta ve ayrıca sıcaklığın yükseltilmesi ile AÇ'nin iç yüzeylerinde genişleme etkisi ile metal katyonlarının aktarılması artabilir [34]. Yüksek sıcaklıklarda, doğal organik maddeler çözünmekte ve ortama organik-inorganik madde salınımları sonucu adsorbent yüzeyinde, açıklıklar oluşmaktadır [35]. 50 °C'de AÇ'den 96 mg/l KOI salınımı belirlenmiştir [35]. Çözelti sıcaklığının yükselmesi ile doğal organik maddelerden çözünebilir formlar suya verilmekte ve çözelti içerisinde kirleticiler ortaya çıkmaktadır. Çözünme ile adsorbent yüzeyinde aktif yüzey alanının arttığı bilinmektedir [30],[36]. Sıcaklık artışı ile AÇ'nin adsorpsiyon kapasitesinin artması, Cu²⁺ adsorpsiyonunun endotermik bir süreç olduğunu göstermektedir [35]. Adsorpsiyon verimi ve kapasitesinin artan sıcaklık ile yükselmesi AÇ'ye Cu²⁺ adsorpsiyonunun sadece fiziksel olmadığını aynı zamanda kimyasal sorpsiyon olduğunu göstermektedir [34].

3.3 pH etkisi

Adsorpsiyon derecesi ve hızında en önemli etkenlerden birisi olan pH [34],[37], adsorbent yüzey yükünü, adsorbatın iyonizasyon derecesini ve formunu etkilemektedir [38]-[40]. Çözelti pH'ı, biyosorbent yüzeyindeki negatif yüklü grupları ve metal iyonları ile hidrojen iyonları arasındaki rekabeti de etkilemektedir [41]. Gözlemlere göre hidrojen iyonlarının bulunması, katyonların adsorpsiyonunda yüzeylerin aktif olmasını sağladığından, düşük pH'larda anyonlar adsorbent yüzeyine adsorpsiyon eğilimi göstermektedir [42]. Adsorpsiyon kapasitesini belirlemek için deneysel çalışma farklı pH değerlerinde sürdürülmüştür.

Cu²⁺ iyonları, 6.0'dan daha yüksek pH'larda çökelti formunu oluşturduklarından [43]-[46], pH deneyleri 2.0 ve 6.0 aralığında sürdürülmüştür. Başlangıç pH'ının yükseltilmesi AÇ'nin adsorpsiyon kapasitesinin artmasını sağlamaktadır (Şekil 3). Çözelti pH'ı 2.0'de, q_e değeri 4.15 mg Cu²⁺/g AÇ, pH 6.0 için 18.8 mg Cu²⁺/g AÇ olarak belirlenmiştir. Cu²⁺ adsorpsiyon verimi artan pH ile yaklaşık olarak %17'den %75'e yükselmiştir. Temel olarak, çözeltinin düşük pH seviyelerinde

metalin biyosorpsiyonu iyonik çekim olduğunu göstermektedir [47]. Düşük pH seviyelerinde adsorpsiyon yavaş, pH'ın artması ile adsorpsiyonun hızla artması, adsorbentin yüzey yükü ve çözeltide mevcut H⁺ iyonları ile açıklanmaktadır. Düşük pH seviyelerinde, su içerisinde uzaklaştırılmak istenen katyonlar, H⁺ iyonları ile adsorbentin aktif yüzeyleri için rekabet ettiğinden adsorpsiyon, düşük seviyelerde gerçekleşmektedir. Farklı adsorbentlere ağır metal adsorpsiyonunda da benzer sonuçlar açıklanmıştır [41]. Amarasinghe ve Williams tarafından yapılan deneysel çalışmalarda, AÇ'nin zeta potansiyeli pH 3.0 ve 6.0'da -14 mV ve -22 mV olarak belirlenmiştir. Yüksek pH seviyelerinde, AÇ'nin yüzey yükünün daha yüksek negatif yüklü olması, katyonların çekimini arttırmaktadır [9]. Cu²⁺'nin çay bitkisine adsorpsiyonunda yapılan çalışmalarda da pH, 5-6 değerleri en uygun koşullar olarak tanımlanmaktadır [2],[9],[23],[30],[33].



Şekil 3. Cu²⁺ biyosorpsiyonuna pH etkisi.

Figure 3. pH effect on Cu²⁺ biosorption.

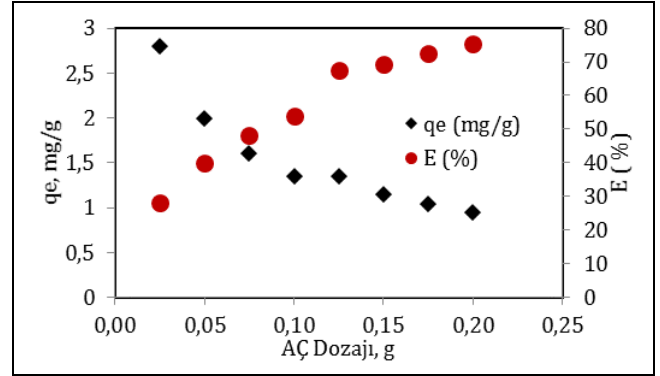
3.4 Adsorbent dozajı etkisi

İşletim koşullarında adsorbent dozunun belirlenmesi, adsorbat derişimi için adsorbent kapasitesinin tespit edilmesinde önemli bir parametredir [48],[45]. Çözeltide, adsorbent derişiminin değişimi, reaktif grupların sayısının ve temas yüzeyinin artmasına katkıda bulunarak, film difüzyonuna direnci etkileyebilir [49],[46]. Cu²⁺ adsorpsiyonuna, AÇ derişim etkisi, sabit sıcaklık (35 °C) ve Cu²⁺ derişiminde, farklı AÇ derişimlerinde (0.25-2.0 g/l) (0.025-0.20 g AÇ) sürdürülmüştür.

Şekil 4'ten görüldüğü gibi AÇ derişiminin artması ile çözeltiden uzaklaştırılan toplam Cu²⁺ miktarı artmaktadır. En düşük AÇ derişimi 0.25 g için qe, 2.8 mg Cu²⁺/g AÇ, 2.0 g AÇ için ise 0.94 mg Cu²⁺/g AÇ olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon reaksiyonu esnasında AÇ'nin bağlanma yüzeylerinin doygunluğa ulaşmamasından dolayı, AÇ miktarı arttığında, adsorpsiyon kapasitesi azalmaktadır [42]. Daha yüksek adsorbent dozunda, çözeltideki iyon derişimi daha da azalmakta ve adsorpsiyon, daha düşük q değerinde, dengeye ulaşmaktadır. Bu durum adsorpsiyon bölgelerinin doygunluğa ulaşmadığını göstermektedir [9]. En iyi AÇ dozunun belirlenmesinde, daha yüksek Cu²⁺ derişimleri için uygun bir adsorbent dozunun test edilmesi gerekmektedir [45]

Çözeltide adsorbent miktarının artması, adsorbentin metal iyonlarına olan oranını yükseltmekte, sonuçta ortamda aktif bağlanma yüzeyi artmakta ve daha fazla iyon tutulmaktadır [2]. Adsorpsiyon verimi çözelti içeriğinde AÇ derişiminin artması ile %28'den %75.4'e yükselmiştir. Adsorbent dozunun çözeltide artırılması, uzaklaştırılmak istenen kirleticinin adsorpsiyonunda daha fazla aktif yüzey alanı sağlamakta ve

kirleticinin, adsorbentin aktif sorpsiyon bölgelerine aktarımını (penetrasyon) kolaylaştırmaktadır [48].

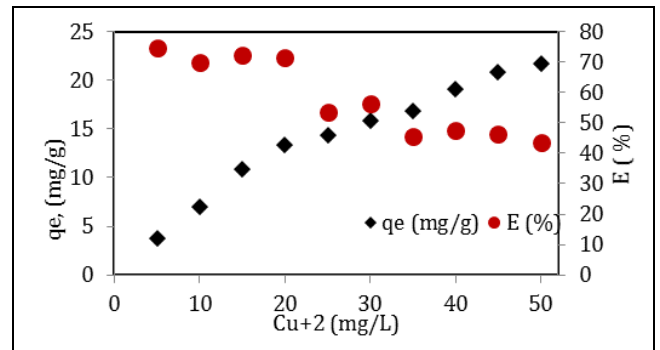


Şekil 4. AÇ dozajının Cu²⁺ biyosorpsiyonuna etkisi.

Figure 4. The effect of WS dosage on Cu²⁺ biosorption.

3.5 Cu²⁺ derişimi etkisi

Cu²⁺'nin, AÇ'ye biyosorpsiyonuna metal derişimi etkisi, 5-50 mg Cu²⁺/l aralığında çalışılmıştır. Şekil 5'ten görüldüğü gibi çözeltide Cu²⁺ derişimi arttıkça qe artmakta ve en yüksek 21.7 mg Cu²⁺/g AÇ'ye ulaşmaktadır. Adsorpsiyon verimi ise düşük Cu²⁺ başlangıç derişimi olan 5 mg/l'de %74.6 olarak belirlenmiş ancak Cu²⁺ derişiminin artması ile en yüksek derişimde (50 mg/l) en düşük verim (% 43.4) elde edilmiştir. Çözeltide adsorbent miktarının sabit tutulmasına karşılık Cu²⁺ derişiminin artması sonucu, adsorbentin yararlanılabilir aktif bölgesinin Cu²⁺ derişimine oranının azalması ile verim azalmaktadır [48]. Düşük iyon derişimlerinde, AÇ yüzey aktif bölgelerinin çözeltideki mevcut toplam iyon derişimine oranı yüksek olduğunda tüm metal iyonları adsorbent ile etkileşim içindedir ve sudan uzaklaştırılabilir. Ancak, adsorbentin birim kütlesine adsorplanan metal miktarı, yüksek derişimlerde daha yüksektir [9]. Adsorpsiyon kapasitesi, ortamda mevcut kirleticinin artması ile yükselmektedir. Yüksek Cu²⁺ derişimlerinde, kütle transferinin daha yüksek sürüklenme kuvveti ve adsorbentin yükleme kapasitesini arttırmaktadır. Sonuçta çözeltide metal iyon derişimi arttığında, adsorbentin birim yüzey alanında daha fazla metal iyonu bulunduğundan yüzey adsorpsiyonu artmaktadır [49].



Şekil 5. Biyosorpsiyona çözelti Cu²⁺ derişimi etkisi.

Figure 5. The effect of solution Cu²⁺ concentration on biosorption.

3.6 Adsorpsiyon izotermeleri

Sorpsiyon sistemlerinin tasarımında, denge sorpsiyon izotermeleri temel olarak önemlidir. Denge modellerinin eşitlikleri ve termodinamik varsayımlar genellikle sorpsiyon

mekanizması, sorbentin yüzey özellikleri ve afinitesi hakkında fikir vermektedir [50]. Çözelti ve adsorbent arasında Cu^{+2} dağılımını değerlendirmek amacıyla farklı Cu^{+2} derişimlerinde deneyler yapılmış ve Tablo 1'de sunulan izoterm eşitlikleri, parametrelerin hesaplanmasında kullanılmıştır.

Tablo 1. İzoterm model eşitlikleri.

Table 1. Isotherm model equations.

İzoterm modelleri	Eşitlikler	Kaynaklar
Langmuir	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \times K_L} + \frac{1}{q_m} C_e$ $R_L = \frac{1}{(1 + K_L \times C_0)}$	[52]
Freundlich	$\log q_e = \log K + \frac{1}{n} \times \log C_e$	[52]
Temkin	$q_e = \frac{R \times T}{b_T} \times \ln(A_T \times C_e)$	[53]
D-R	$\ln q_e = \ln q_{max} - \beta \times \varepsilon^2$ $\varepsilon^2 = R \times T \times \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right)$ $E = \frac{1}{\sqrt{-2 \times \beta}}$	[54]

AÇ'ye adsorplanan Cu^{+2} miktarının değerlendirilmesinde izoterm modeller ile elde edilen verilere göre belirlenen parametreler; β (ortalama serbest enerji, mol^2/j^2), E (biyosorpsiyon enerjisi), K_L (Langmuir sabiti, L/mg), K_F (Freundlich sabiti, L/mg), q_{max} (maksimum biyosorpsiyon kapasitesi, mg/g), b_T ve A_T (Temkin parametresi, L/mg) hesaplanmıştır. Modellerde, universal gaz sabiti, R (8.314 joule.mol/K) ve sıcaklık T (K) olarak alınmıştır.

Sorpsiyon izotermi, denge durumunda çözeltideki (C_e , mg/l) ve adsorbente adsorplanan metal iyonları (q_e , mg Cu^{+2} /g AÇ) için bilgi vermektedir [38]. Deney sonuçlarının birden fazla modele tatbik edilmesi ve modellerin karşılaştırılmasında uygulanan lineerleştirme ile belirlenen R^2 katsayısı yeterli olmayabilir. Deney sonuçlarının uygulanan izoterm modellerinden hangisine uyduğu istatistiksel olarak değerlendirilebilir [51].

Deney sonuçlarının model eşitliklerine uygulanması ile elde edilen denklemlerin deney sonuçları ile uyumluluğunu değerlendirmek için ortalama bağıl hata hesaplanmıştır (Eşitlik 3) [50].

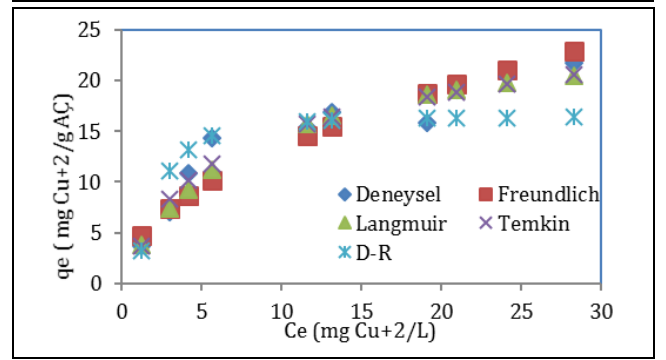
$$OBH (\%) = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{|q_{den} - q_{hes}|}{q_{den}} \right)_i \quad (3)$$

İzoterm eşitlikleri ve hesaplanan parametreler Tablo 2'de sunulmuştur. Deney verilerinin uygulandığı izoterm modelleri arasında, R^2 değerine (>0.85) göre en uygun Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modellerinin olduğu görülmektedir. OBH ve Şekil 6 incelendiğinde modeller içerisinde Langmuir diğerlerine göre daha uyumlu olarak değerlendirilebilir. Uygulanan modeller ve deneysel veriler ile elde edilen yüksek R^2 değeri, AÇ'nin Cu^{+2} biyosorpsiyonunda yüksek adsorpsiyon kapasitesine ve metal çekimine sahip olduğunu göstermektedir [55]. Cu^{+2} 'nin AÇ'ye biyosorpsiyonunda diğer araştırmacılar tarafından da Langmuir en uygun model olarak belirlenmiştir [9].

Tablo 2. Adsorbent dozu ve Cu^{+2} derişimine göre izoterm sabitleri.

Table 2. Isotherm constants according to adsorbent dose and Cu^{+2} concentration.

Model	Eşitlikler	İzoterm Parametreleri	
Langmuir	$y = 0.0387x + 0.2881$ $R^2 = 0.9421$	R^2	0.94
		K_L (L/mg)	0.134
		q_{max} (mg/g)	25.83
		R_L	0.23
Freundlich	$y = 0.5055x + 0.6253$ $R^2 = 0.9$	R^2	0.90
		K_F (L/g)	4.22
		$1/n$	0.51
		OBH (%)	9.9
Temkin	$y = 5.4425x + 2.3549$ $R^2 = 0.9239$	R^2	0.92
		A_T (L/g)	1.54
		B_T	5.44
		OBH (%)	5.99
D-R	$y = -0.7349x + 2.8016$ $R^2 = 0.828$	R^2	0.82
		β (mol^2/j^2)	-0.735
		q_{max} (mg/g)	16.47
		E (kJ/mol)	0.824
		OBH (%)	16.05



Şekil 6. Adsorpsiyon izotermi

Figure 6. Adsorption isotherms

Langmuir modeli, başlangıçta katı yüzeye gazların adsorpsiyonu için geliştirilmiştir. Modelde, adsorpsiyonun adsorbent molekülleri arasında bir etkileşim olmayan lokal alanlarda meydana geldiği ve yüzey adsorbent tek kademe ile kaplandığında maksimum adsorpsiyon olduğu kabulü varsayımına dayanmaktadır [9]. Langmuir sabiti K_L , adsorbent ve adsorbent arasında çekimi tahmin etmek için uygulanan boyutsuz R_L katsayısının belirlenmesinde kullanılabilir. Langmuir eşitliğinin ek analizi olarak boyutsuz parametre R_L , 5.0-50 mg Cu^{+2} /l başlangıç derişimleri için 0.13-0.599 aralığında olması ($0 < R_L < 1$) Langmuir'e uygunluğunu ve AÇ'ye, Cu^{+2} /l biyosorpsiyonunun elverişli olduğunu göstermektedir. Cu^{+2} 'nin AÇ'ye biyosorpsiyonunda yapılan deneysel çalışmalar ile uyumlu sonuçlar elde edilmiştir [9]. Cu^{+2} 'nin biyosorpsiyonunda doğal organik maddelerin uygulandığı deneysel çalışmalarda da Langmuir adsorpsiyon izotermi uygunluğu belirtilmektedir [43],[45],[47],[50],[52],[56]-[59]. AÇ ile elde edilen Cu^{+2} biyosorpsiyon kapasite değerleri diğer AÇ çalışmaları ile uyumlu görünmektedir. Ayrıca temas süresi de dikkate alındığında AÇ diğer atık maddeler ile rekabet edebilir bir doğal atık madde olarak değerlendirilebilir (Tablo 3).

Tablo 3. Atık maddelere Cu²⁺ biyosorpsiyon çalışmaları.

Table 3. Cu²⁺ biosorption studies to waste materials.

Adsorbent	q _{max} (mg Cu ²⁺ /g adsorbent)	Temas süresi (dk.)	Kaynak
AÇ	25.83	30	Bu çalışma
AÇ	48	15-20	[9]
AÇ	8.64	60	[2]
Balık kılçığı	150.7	1800	[60]
Biyolojik nitrifikasyon organizması	42	360	[56]
Toz atık aktif çamur	156	180	[43]
Evsel nitelikli biyolojik çamur	18.9	60	[35]
Kuru aktif çamur	91	240	[61]
Bahçe çimi	58.34	240	[62]
Yumurta kabuğu	6.48	1440	[45]
Pirinç samanı	8.14	-	[37]
Buğday samanı	4.448	-	[46]
Ayçiçeği kabuğu	30.30	120	[63]
Talaş	8.452	5	[64]
Yeşil alg, <i>Spirogyra</i>	133.3		[58]
Portakal kabuğu	4.95	120	[63]
Aktif karbon (WAC)	6.14	360	[65]
Sitrik asit ile işlenmiş Aktif karbon (CAC)	14.92	600	[65]
Sodyum hidroksit ile Aktif karbon	11.85	1200	[65]
Badem kabuğu	4.67	60	[66]

3.7 Adsorpsiyon kinetikleri

Çözeltilerden alınması hedeflenen kirleticinin adsorbent yüzeyine adsorpsiyonu esnasında etkin mekanizmaları ve temas süresine bağlı olarak alım hızını tanımlamak ve adsorpsiyon ekipman tasarımı için adsorpsiyon kinetiği belirlenmelidir [9],

[67]. Çözeltilerden kirleticinin adsorbente aktarımında adsorpsiyon hızını belirlemek amacıyla reaksiyon hız modelleri uygulanmaktadır. Cu²⁺ iyonunun AÇ'ye sorpsiyon kinetiğini belirlemek amacıyla uygulanan adsorpsiyon hız modelleri, I. ve II. derece hız eşitlikleri, partikül içi difüzyon (Weber-Morris) ve Elovich eşitlik formülleri (Tablo 4) deneysel verilere uygulanmıştır. Cu²⁺'nin AÇ'ye adsorpsiyonu, farklı pH ve sıcaklıklarda test edilmiştir. Deneysel (q_{den}) ve hesaplanan sorpsiyon kapasiteleri ve katsayılar (q_{hes}, k₁, k₂, k_{id}, β, α, C, R²) sonuçları ile grafiklerden elde edilen kinetik katsayılar Tablo 5'te sunulmuştur. Adsorbentin aktif sorpsiyon bölgelerinin açık olması, metal iyonlarının kolaylıkla temas etmesi ve ayrıca çözelti katı-sıvı ara kesitinde derişim farklılığı sonucu adsorpsiyon sürüklenme kuvvetinin başlangıçta yüksek olması [9], çalışma başlangıcında AÇ'ye, Cu²⁺ biyosorpsiyonunun hızla gerçekleştiği belirlenmiştir. Deneysel süresince, çözünenin adsorbente daha yavaş difüzyonu sonucu adsorpsiyon yavaşlayabilir [9]. Uygulanan modeller için R² değeri %90'nın üzerinde olmasına rağmen en yüksek R² değeri II. dereceden hız eşitliği modeli için belirlenmiştir. Aynı zamanda deneysel olarak belirlenen adsorpsiyon kapasitesi değeri en yakın II. dereceden hız eşitliği modelinde tespit edilmiştir. Benzer sonuç doğal organik maddelere Cu²⁺ biyosorpsiyonu çalışan diğer araştırmacılar tarafından da bildirilmiştir [31],[32],[36],[45],[56],[60].

3.8 Adsorpsiyon termodinamiği

AÇ'ye, Cu²⁺ biyosorpsiyon termodinamiği aşağıda sunulan Eşitlik 4-6 ile değerlendirilmiştir [47].

$$\Delta G^0 = -R_g \times T \times \ln K_L \quad (4)$$

$$\ln K_L = -\frac{\Delta H^0}{R_g \times T} + Sabit \quad (5)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \times \Delta S^0 \quad (6)$$

Tablo 4. Kinetik model eşitlikleri.

Table 4. Kinetic model equations.

Kinetik Modeller	Eşitlikler	Kaynaklar
Yalancı I. Derece Reaksiyon	$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 \times t}{2.303}$	[71]
Yalancı II. Derece Reaksiyon	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \times q_e^2} + \frac{1}{q_e}$	[72]
Partikül İçi Difüzyon Modeli	$q_t = k_{id} \times t^{1/2} + C$	[73]
Elovich modeli	$q_t = \frac{1}{\beta} \times \ln \alpha \beta + \frac{1}{\beta} \times \ln t$	[71]

Tablo 5. Cu²⁺ için farklı pH ve sıcaklıklarda kinetik katsayılar.

Table 5. Kinetic coefficients for Cu²⁺ at different pH and temperatures.

pH	q _e mg/g	Yalancı I. Dereceden			Yalancı II. Dereceden			Weber-Morris			Elovich		
		k ₁	q _e	R ²	k ₂	q _e	R ²	k _{id}	C	R ²	β	α	R ²
3	9	0.096	0.149	0.96	0.023	9.78	0.99	1.414	1.518	0.93	0.515	5.759	0.98
4	13.35	0.080	0.191	0.97	0.05	13.3	0.99	1.045	7.491	0.93	0.702	378.7	0.97
5	14.7	0.101	0.097	0.93	0.018	14.7	0.97	1.517	5022	0.95	0.533	55.20	0.81
T (°C)													
25	12.75	0.041	0.163	0.95	0.006	12.1	0.97	1.171	5.194	0.94	0.065	68.47	0.91
35	13.35	0.082	0.186	0.96	0.050	13.3	0.99	1.045	7.491	0.93	0.702	378.7	0.97
45	13.15	0.095	0.219	0.98	0.062	13.2	0.99	0.913	8.244	0.95	0.822	1578.1	0.94

Denklemlerde, ΔG^0 , Gibbs serbest enerji değişimi, adsorpsiyon ısısı olarak da bilinen adsorpsiyon entalpi değişimi (ΔH^0), entropi değişimi (ΔS^0) ve T, mutlak sıcaklık olmak üzere; R_g , gaz sabiti, (8.314 joule.mol/K) olarak tanımlanmaktadır. Deneysel sonuçlar ile oluşturulan grafikten elde edilen denklem ile $\Delta S^0 = 0.018 \text{ kJ/mol.K}$, $\Delta H^0 = -5.5 \text{ kJ/mol}$ ve $\Delta G^0 = -11.044 \pm 0.27 \text{ kJ/mol}$ olarak hesaplanmıştır. Negatif ΔG^0 , adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini gösterirken ΔH^0 'ın negatif olması ısıveren (ekzotermik) bir reaksiyon olarak tanımlanmaktadır [68], [69]. Cu^{+2} 'nin AÇ'ye adsorpsiyonu ile daha düzenli hale geçtiği için entropi azalır. Adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliği, ΔH^0 ve ΔG^0 'nin negatif olması ile anlaşılabilir. Pozitif ΔS^0 ise katı/çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışı göstermektedir. Termodinamik deneysel çalışması, Cu^{+2} 'nin AÇ'ye biyosorpsiyonunun ekzotermik, negatif serbest enerji değişimi ise biyosorpsiyonun kendiliğinden olduğunu göstermektedir. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon, adsorpsiyon serbest enerji değişiminin büyüklüğünden ayırt edilmektedir, $\Delta G^0 \geq -15 \text{ kJ/mol}$ fiziksel adsorpsiyonu göstergesi, $\Delta G^0 \leq -30 \text{ kJ/mol}$, kimyasal adsorpsiyonu göstermektedir [49]. Deneysel çalışma sonucunda Cu^{+2} 'nin AÇ' ye biyosorpsiyonunda ΔG^0 , -10.774 kJ/mol ve -11.314 kJ/mol aralığında bulunması, fiziksel adsorpsiyonun elektrostatik etki ile arttığını önermektedir [46]. Çözelti sıcaklığının yükselmesi ile ΔG^0 'nin azalması, daha yüksek sıcaklıklarda adsorplanabilirliğin daha iyi olduğunun bir göstergesi olarak belirtilmektedir [70],[71].

4 Sonuçlar

Ülkemizde, günlük hayatta yaygın tüketilen çay atıkları, çöp olarak deponi alanlarına gönderilmektedir. Farklı alanlarda tekrar kullanılabilirliği konusunda çalışmalar sürdürülen çay atıklarının, bu deneysel çalışmada atıksulardan adsorpsiyon ile Cu^{+2} gideriminde uygulanabilirliği değerlendirilmiştir. Uygulanan kesikli deneysel çalışmalar ile 30 dk. karıştırma süresinde q_e değeri 12.8 mg Cu^{+2}/g AÇ olarak tespit edilmiştir. Sıcaklık artışı ile q_e ve Cu^{+2} giderme veriminin kısıtlı olarak yükseldiği belirlenirken, çözelti pH'ının Cu^{+2} çökeltme formunun oluştuğu sınır değer 6.0'da en yüksek giderme verimine ulaşılmıştır. Deneysel koşullarda en uygun adsorpsiyon izoterm modeli Langmuir ve kinetik olarak ise yalancı II. dereceden hız eşitliği tespit edilmiştir. Cu^{+2} 'nin AÇ'ye adsorpsiyonu kendiliğinden, ısı salan ve fiziksel adsorpsiyon olarak tanımlanmaktadır.

Biyosorpsiyon çalışmasında, Cu^{+2} gideriminde adsorban olarak kullanılan saman, yumurta kabuğu, evsel nitelikli biyolojik çamur gibi diğer doğal atık maddeler ile karşılaştırıldığında, AÇ'nin daha uygun bir biyosorbent olduğu görülmektedir. Doğal organik maddelerin adsorpsiyon uygulaması sonrası tekrar kullanılması için yapılan geri yıkama işlemi ile adsorbent, adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı diğer çalışmalardan bilinmektedir. Ülkemizde oldukça yüksek miktarda tüketilen çay atıkları atıksu arıtımında, ağır metal gibi kirleticilerin gideriminde geri yıkama uygulanmadan, ön arıtım ünitesinde dolgu malzemesi olarak kullanıldıktan sonra uzaklaştırılabilir. AÇ'nin biyosorbent olarak ön arıtımda kullanılması, arıtma tesisinde diğer ünitelerde yükü ve toksik etkiyi azaltabilir.

5 Conclusions

In our country, the tea is widely consumed in daily life and its waste is sent to the landfill sites. In this experimental study, the

applicability of tea wastes, which are continuing studies on their reusability in different areas, was evaluated for the copper adsorption. In the batch experimental studies, q_e value of 12.8 mg Cu^{+2}/g TW was determined at the mixing time of 30 min. With the increase of temperature, limited increases of q_e value and copper removal efficiency were observed, while the maximum removal efficiency was reached at 6.0 that the limit value where the Cu^{+2} settling form of the solution pH was formed. Under the experimental conditions, the best adsorption isotherm and kinetic models were determined as Langmuir and the pseudo second-order kinetic model, respectively. Adsorption of Cu^{+2} onto TW was defined as spontaneous, exothermic and physical adsorption.

Compared with the other natural waste materials such as straw, eggshell, domestic biological sludge used as adsorbent in Cu^{+2} removal, it appears that the waste tea could be a more suitable biosorbent. For the reuse of natural organic substances after adsorption application, it is known from the other studies that the adsorption capacity of the adsorbent reduced by the backwashing process. The tea waste, which is produced in quite high quantities in our country, can be disposed after being used as a filling material in the pre-treatment unit without applying backwash in the removal of pollutants such as heavy metal in the wastewater treatment. Use of tea wastes as a biosorbent in the pretreatment, will be reduced the loads of subsequent units and toxic effect of pollutants in the treatment plant.

6 Yazar katkı beyanı

Gerçekleştirilen çalışmada Şükrü ASLAN fikrin oluşması, literatür taraması, deneylerde kullanılan malzemelerin temin edilmesi, sonuçların incelenmesi, yazım denetimi ve içerik açısından makalenin kontrolü başlıklarında; Sayıter YILDIZ deneysel çalışmaların yapılması, deney sonuçlarının incelenmesi, yazım denetimi ve içerik açısından makalenin kontrolü; Mustafa ÖZTÜRK deneysel çalışmaların yapılması başlıklarında katkı sunmuştur.

7 Etik kurul onayı ve çıkar çatışması beyanı

"Hazırlanan makalede etik kurul izni alınmasına gerek yoktur". "Hazırlanan makalede herhangi bir kişi/kurum ile çıkar çatışması bulunmamaktadır".

8 Kaynaklar

- [1] Boonamnuayvitaya C, Chaiya W, Tanthapanichakoon S, Jarudilokkul S. "Removal of heavy metals by adsorbent prepared from pyrolyzed coffee residues and clay". *Separation and Purification Technology*, 35(1), 11-22, 2004.
- [2] Çay S, Uyanık A, Özaşık A. "Single and binary component adsorption of copper(II) and cadmium(II) from aqueous solutions using tea-industry waste". *Separation and Purification Technology*, 38(3), 273-280, 2004.
- [3] Öztürk NK, Öztürk S, Sütçü M, Sever K. "Fındık kabuğu ve evsel çay atığı katkılı yüksek yoğunluklu polietilen kompozitlerin fiziksel ve mekaniksel özelliklerin belirlenmesi". *XIX. Ulusal Mekanik Kongresi*, Trabzon, Türkiye, 24-28 Ağustos 2015.
- [4] Türkiye İstatistik Kurumu. "İstatistik Veri Portalı, İstatistiksel Tablolar, Çay Üretimi 1988-2018". <https://data.tuik.gov.tr/Search/Search?text=%C3%87ay> (18.09.2020).

- [5] Usta B. Karadeniz Bölgesindeki Organik Atıkların Değerlendirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, On Dokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun, Türkiye, 2015.
- [6] ÇAYKUR, "Çay Sektörü Raporu", Çay İşletmeleri Genel Müdürlüğü, 2013.
- [7] Çaykur. "İstatistik Bülten". <http://www.caykur.gov.tr/Pages/Yayinlar/IstatistikBulteni.aspx>. (31.12.2016).
- [8] Rize Ticaret Borsası. "Çay kaçakçılığı ve sektöre verdiği zararlar 2013". <https://www.rtb.org.tr/tr/cay-sektoru-raporlari> (17.12.2019).
- [9] Amarsinghe BMWPK, Williams RA. "Tea waste as a low cost adsorbent for the removal of Cu and Pb from wastewater". *Chemical Engineering Journal*, 132, 299-309, 2007.
- [10] Demir İ. "An investigation on the production of construction brick with processed waste tea". *Building and Environment*, 41, 1274-1278, 2006.
- [11] Kara C. "Çay atığının doğal lif olarak betonda kullanılabilirliği. *Doğal Afetler ve Çevre Dergisi*, 4(2), 156-165, 2018.
- [12] Ayas N, Esen T. "Hydrogen production from tea waste". *International Journal of Hydrogen Energy*, 41, 8067-8072, 2016.
- [13] Munda US, Pholane L, Kar DD, Meikap BC. "Production of bioenergy from composite waste materials made of corn waste, spent tea waste, and kitchen waste co-mixed with cow dung". *International Journal of Green Energy*, 9, 361-375, 2012.
- [14] Uzun BB, Varol EA, Ates F, Özbay N, Pütün AE. "Synthetic fuel production from tea waste: Characterisation of bio-oil and bio-char". *Fuel*, 89, 176-184, 2010.
- [15] Yüksek T, Atamov Türüt K. "Demlenmiş çay atığı ve evsel yemek atıkları ile beslenen kırmızı kaliforniya solucanından elde edilen katı solucan gübresindeki bazı besin elementlerinin belirlenmesi". *Journal of Anatolian Environmental and Animal Sciences*, 4(2), 263-271, 2019.
- [16] Kütük AC, Çaycı G, Baran A. "Çay atıklarının bitki yetiştirme ortamı olarak kullanılabilme olanakları". *Tarım Bilimleri Dergisi*, 1(1), 35-40, 1995.
- [17] Filiz M, Usta P, Şahin HT. "Melamin, üre formaldehit tutkalı, kızılçam ve çay atıkları ile elde edilen yonga levhanın bazı teknik özelliklerinin değerlendirilmesi". *Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 15(2), 88-93, 2011.
- [18] Bisht NS, Harsh NSK. "Use of waste tea leaves as an aid to culture of some wood-rotting fungi". *International Biodeterioration Bulletin*, 17(1), 19-20, 1981.
- [19] Sun G, Shi W. "Sunflower stalks as adsorbents for the removal of metal ions from wastewater". *Industrial & Engineering Chemical Research*, 37, 1324-1328, 1998.
- [20] Tee TW, Khan ARM. "Removal of lead, cadmium and zinc by waste tea leaves". *Environmental Technology Letters*, 9, 223-232, 1988.
- [21] Malakahmad A, Tan S, Yavari S. "Valorization of wasted black tea as a low-cost adsorbent for nickel and zinc removal from aqueous solution". *Journal of Chemistry*, 1, 1-8, 2016.
- [22] Thakur LS, Parmar M. "Adsorption of heavy metal (Cu²⁺, Ni²⁺ and Zn²⁺) from synthetic waste water by tea waste adsorbent". *International Journal of Chemical and Physical Sciences*, 2(6), 6-19, 2013.
- [23] Wasewar KL, Atif M, Prasad B, Mishra IM. "Adsorption of zinc using tea factory waste: kinetics, equilibrium and thermodynamics". *Clean*, 36(3), 320-329, 2008.
- [24] Aslan S, Yıldız S, Öztürk M, Polat A. "Adsorption of heavy metals onto waste tea". *European Scientific Journal*, April Special Edition, 111-117, 2016.
- [25] Malkoc E, Nuhoglu Y. "Investigations of nickel(II) removal from aqueous solutions using tea factory waste". *Journal of Hazardous Materials*, B127, 120-128, 2005.
- [26] Mahvi AH, Naghipour D, Vaezi F, Nazmara S. "Tea waste as an adsorbent for heavy metal removal from industrial wastewaters". *American Journal of Applied Sciences*, 2(1), 372-375, 2005.
- [27] Malkoc E, Nuhoglu Y. "Removal of Ni(II) ions from aqueous solutions using waste of tea factory: Adsorption on a fixed-bed column". *Journal of Hazardous Materials*, B135, 328-336, 2009.
- [28] Singh SR, Singh AP. "Adsorption of heavy metals from waste waters on tea waste". *Global Journal of Researches in Engineering, General Engineering*, 12(1), 19-22, 2012.
- [29] Dwivedi AK, Rajput DPS. "Studies on adsorptive removal of heavy metal (Cu, Cd) from aqueous solution by tea waste adsorbent". *Journal of Industrial Pollution Control*, 30(1), 85-90, 2014.
- [30] Ahmad R, Kumar R, Haseeb S. "Adsorption of Cu²⁺ from aqueous solution onto iron oxide coated eggshell powder: Evaluation of equilibrium, isotherms, kinetics, and regeneration capacity". *Arabian Journal of Chemistry*, 5(3), 353-359, 2010.
- [31] Slijivic M, Smiciklas I, Plecas I, Mitric M. "The influence of equilibration conditions and hydroxyapatite physico-chemical properties onto retention of Cu²⁺ ion". *Chemical Engineering Journal*, 148, 80-88, 2009.
- [32] Thapak, HK, Sharma J, Boudh B, Banger N, Pragati Dwivedia. "Adsorption of copper ions in aqueous media using tea waste and sawdust as an adsorbent". *IJIRST-International Journal for Innovative Research in Science & Technology*, 2(3), 52-57, 2015.
- [33] Aksu Z. "Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of the batch biosorption of nickel(II) ions onto *Chlorella vulgaris*". *Process Biochemistry*, 38, 89-99, 2002.
- [34] Aslan S, Yıldız S, Öztürk M. "Biosorption of Cu²⁺ and Ni²⁺ ions from aqueous solutions using waste dreid activated sludge Biomass". *Polish Journal of Chemical Technology*, 20(3), 20-28, 2018.
- [35] Demirbas E, Dizge E, Sulak MT, Kobya M. "Adsorption kinetics and equilibrium of copper from aqueous solutions using hazelnut shell activated carbon". *Chemical Engineering Journal*, 148(2-3), 480-487, 2009.
- [36] Rocha GC, Zai DAM, Alfaya RVS. "Use of rice straw as biosorbent for removal of Cu(II), Zn(II), Cd(II) and Hg(II) ions in industrial effluents". *Journal of Hazardous Materials*, 166, 383-388, 2009.
- [37] Chassary P, Vincent T, Guibal E. "Metal anion sorption on chitosan and derivative materials: a strategy for polymer modification and optimum use". *Reactive Functional Polymers*, 60, 137-149, 2004.
- [38] Guzman J, Saucedo I, Revilla J, Navarro R, Guibal E. "Copper sorption by chitosan in the presence of citrate ions: influence of metal speciation on sorption mechanism and uptake capacities". *International Journal of Biological Macromolecules*, 33(1-3), 57-65, 2003.
- [39] Pamukoglu MY, Kargi F. "Removal of copper (II) ions from aqueous medium by biosorption onto powdered waste sludge". *Process Biochemistry*, 41(5), 1047-1054, 2006.

- [40] Celekli, A, Atmaca, M, Bozkurt H. "An ecofriendly process: predictive modelling of copper adsorption from aqueous solution on *Spirulina platensis*," *Journal of Hazardous Materials*, 173, 123-129, 2010.
- [41] Jianlong W, Yi Q, Horan N, Stentiford E. "Bioadsorption of pentachlorophenol (PCP) from aqueous solution by activated sludge biomass". *Bioresource Technology*, 7(5), 157-161, 2000.
- [42] Göksungur Y, Üren S, Güvenç U. "Biosorption of copper ions by caustic treated waste baker's yeast biomass". *Turkish Journal of Biology*, 27, 23-29, 2003.
- [43] Kovacevic ZF, Sipos L, Briski F. "Biosorption of chromium, copper, nickel and zinc ions onto fungal pellets of *Aspergillus niger* 405 from aqueous solutions". *Food Technology and Biotechnology*, 38, 211-216, 2000.
- [44] Polat A, Aslan S. "Kinetic and isotherm study of copper adsorption from aqueous solution using waste eggshell". *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management*, 22(02), 132-140, 2014.
- [45] Sciban M, Kalasnja M, Skrbic B. "Modified softwood sawdust as adsorbent of heavy metal ions from water". *Journal of Hazardous Materials*, 136(2), 266-271, 2006.
- [46] Ozdemir G, Ozturk T, Ceyhan N, Isler R, Cosar T. "Heavy metal biosorption by biomass of *Ochrobactrum anthropi* producing exopolysaccharide in activated sludge". *Bioresource Technology*, 90, 71-74, 2003.
- [47] Azouaou N, Sadaoui Z, Djaafri A, Mokaddem H. "Adsorption of cadmium from aqueous solution onto untreated coffee grounds: Equilibrium, kinetics and thermodynamics". *Journal of Hazardous Materials*, 184(1), 126-134, 2010.
- [48] Bermúdez YG, Rico ILR, Bermúdez OG, Guibal E. "Nickel biosorption using *Gracilaria caudata* and *Sargassum muticum*". *Chemical Engineering Journal*, 166, 122-131, 2011.
- [49] Cojocar C, Diaconu M, Cretescu I, Savi J, Vasi V. "Biosorption of copper (II) ions from aqua solutions using dried yeast biomass". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, A, 335,181-188. 2009.
- [50] Günay A, Dikmen S, Ersoy B, Evcin A. "Bazik mavi-16 boyar maddesinin kil üzerine adsorpsiyonu". *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 1(2), 29-38, 2014.
- [51] Moreira VR, Lebron YAR, Freire SJ, Santos LVS, Palladino F, Jacob RS. "Biosorption of copper ions from aqueous solution using *Chlorella pyrenoidosa*: Optimization, equilibrium and kinetics studies". *Microchemical Journal* 145, 119-129, 2019.
- [52] Ho YS, Porter JF, McKay G. "Equilibrium, isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems". *Water, Air, and Soil Pollution*, 141, 1-33, 2002.
- [53] Lin SH, Juang RS. "Heavy metal removal from water by sorption using surfactant-modified montmorillonite". *Journal of Hazardous Materials*, B92, 315-326, 2002.
- [54] Ahluwalia SS, Goyal D. "Removal of heavy metals by waste tea leaves from aqueous solution". *Engineering Life Sciences*, 5(2), 158-162, 2005.
- [55] Aslan Ş, Topçu US. "Biyolojik atık nitrifikasyon organizmasına Cu⁺² biyosorpsiyonu". *Artvin Çoruh Üniversitesi, Doğal Afetler Uygulama ve Araştırma Merkezi, Doğal Afetler ve Çevre Dergisi*, 6(1), 181-195, 2020.
- [56] Benaïssa H, Elouchdi MA. "Biosorption of copper (II) ions from synthetic aqueous solutions by drying bed activated sludge". *Journal of Hazardous Materials*, 194, 69-78, 2011.
- [57] Gupta VK, Rastogi A, Saini VK, Jain N. "Biosorption of copper(II) from aqueous solutions by *Spirogyra* species". *Journal of Colloid and Interface Science*, 296, 59-63, 2006.
- [58] Kumar Y P, King P, Prasad VSRK. "Removal of copper from aqueous solution using *Ulva fasciata* sp.-A marine green algae". *Journal of Hazardous Materials*, B137, 367-373, 2006.
- [59] Kizilkaya B, Tekinay AA, Dilgin Y. "Adsorption and removal of Cu (II) ions from aqueous solution using pretreated fish bones". *Desalination*, 264, 37-47, 2010.
- [60] Zare H, Heydarzade H, Rahimnejad M, Tardast A, Seyfi M, Peyghambarzadeh SM. "Dried activated sludge as an appropriate biosorbent for removal of copper (II) ions". *Arabian Journal of Chemistry*, 8, 858-864, 2015.
- [61] Hossain MA, Ngo HH, Guo WS, Setiati T. "Adsorption and desorption of copper (II) ions onto garden grass". *Bioresource Technology*, 121, 386-395, 2012.
- [62] Onal O, Ozcelik E, Benli S, Cabbar H C "Adsorption of Fe³⁺ and Cu²⁺ on orange skin and sunflower Shell". *4th European BioRemediation Conference*, Chania, Crete, Greece, 03-06 September 2008.
- [63] Larous S, Meniai AH, Lehocine MB. "Experimental study of the removal of copper from aqueous solutions by adsorption using sawdust". *Desalination*, 185, 483-490 2005.
- [64] Chen JP, Wu S, Chong KH. "Surface modification of a granular activated carbon by citric acid for enhancement of copper adsorption". *Carbon*, 41, 1979-1986, 2003.
- [65] Yıldız S. "Kinetic and isotherm analysis of Cu (II) adsorption onto almond shell (*Prunus dulcis*)". *Ecological Chemistry and Engineering S*, 24(1), 87-106, 2017.
- [66] Dede ÖT. "Atık sulardan metallerin gideriminde fındikkabuğunun adsorbent olarak kullanılması: Adsorpsiyon mekanizması ve kinetik modelleme". *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 22 (2), 232-242, 2018.
- [67] Ata A, Nalcaci OO, Ovez B. "Macro algae *Gracilaria verrucosa* as a biosorbent: A study of sorption mechanisms". *Algal Research*, 1(2), 194-204, 2012.
- [68] Nollet H, Roels M, Lutgen P, Van der Meeren P, Verstraete W. "Removal of PCBs from wastewater using fly ash". *Chemosphere*, 53, 655-665, 2003.
- [69] Donat R, Akdogan A, Erdem E, Cetisli H. "Thermodynamics of Pb²⁺ and Ni²⁺ adsorption onto natural bentonite from aqueous solutions". *Journal of Colloid and Interface Science*, 286, 43-52, 2005.
- [70] Yeddou N, Bensmaili A. "Equilibrium and kinetic modelling of iron adsorption by eggshells in a batch system: effect of temperature". *Desalination*, 206, 127-134, 2007.
- [71] Özacar M, Sengil İA. "A kinetic study of metal complex dye sorption onto pine sawdust". *Process Biochemistry*, 40, 565-572, 2005.
- [72] Ho YS, McKay G. "The kinetics of sorption of divalent metal ions onto Sphagnum Moss Peat ". *Water Research*, 34(3), 735-742, 2000.
- [73] Özcan A, Özcan AS, Tunali S, Akar T, Kiran İ. "Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of adsorption of copper(II) ions onto seeds of *Capsicum annum*". *Journal of Hazardous Materials*, B124, 200-208, 2005.