

Modifiye *S.albus* Kullanılarak Sulu Çözeltilerden  
Reaktif Kırmızı 45 (RK45) Boyarmaddesinin Giderimi

İlknur Kara

**DOKTORA TEZİ**

Kimya Anabilim Dalı

Haziran 2012

Removal of Reactive Red 45 (RR45) Dye From Aqueous Solutions  
by Modified *S.albus*

İlknur Kara

**DOCTORAL DISSERTATION**

Department of Chemistry

June 2012

Modifiye *S.albus* Kullanılarak Sulu Çözeltilerden  
Reaktif Kırmızı 45 (RK45) Boyarmaddesinin Giderimi

İlknur KARA

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca  
Kimya Anabilim Dalı  
Analitik Kimya Bilim Dalında  
DOKTORA TEZİ  
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman  
Doç. Dr. Sibel AKAR  
Prof. Dr. Adnan ÖZCAN

Haziran 2012

## ONAY

Kimya Anabilim Dalı Doktora öğrencisi İlknur Kara'nın DOKTORA tezi olarak hazırladığı "Modifiye *S.albus* Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Reaktif Kırmızı 45 (RK45) Boyarmaddesinin Giderimi" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

**Danışman** : Doç. Dr. Sibel AKAR

**İkinci Danışman** : Prof. Dr. Adnan ÖZCAN

### **Doktora Tez Savunma Jürisi:**

**Üye** : Doç. Dr. Sibel Akar

**Üye** : Prof. Dr. Tevfik Gedikbey

**Üye** : Prof. Dr. A. Safa Özcan

**Üye** : Doç. Dr. Ebru Birlik Özkütük

**Üye** : Yrd. Doç. Dr. Tufan Güray

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ..... tarih ve ..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK

Enstitü Müdürü

## ÖZET

Bu çalışmada, Reaktif Kırmızı 45 (RK45) boyarmaddesinin biyosorpsiyon yöntemiyle atıksulardan uzaklaştırılması çalışılmıştır. Biyosorban olarak, Sodyum dietilditiyokarbamat (DDTC) ile modifiye edilmiş *Symphoricarpus albus* (*S.albus*) bitkisi kullanılmıştır. Bu amaçla, RK45 boyarmaddesinin biyosorpsiyon özellikleri, kesikli ve sürekli sistemde başlangıç pH'sı, biyosorban miktarı, başlangıç boyarmadde konsantrasyonu ve akış hızı gibi değişken çalışma koşulları altında araştırılmıştır. Modifiye *S.albus*, FTIR, SEM, ve zeta potansiyometri yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Biyosorpsiyon kinetiğini ve biyosorpsiyon dengesini belirlemek amacıyla, Lagergren-birinci-derece, yalancı-ikinci-derece ve partikül içi difüzyon modelleri ile Langmuir, Freundlich ve D-R izoterm modelleri deneysel verilere uygulanmıştır. Kullanılan biyosorbanın tekrar kullanılabilirliğinin araştırılması için desorpsiyon çalışmaları yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: RK45, Biyosorpsiyon, Reaktif boyarmadde, *S.albus*, Kinetik, İzoterm

## SUMMARY

In this study, removal of Reactive Red 45 (RR45) dye from wastewaters by biosorption method was investigated. Diethylthiocarbamate (DDTC) modified *S. albus* plant was used as biosorbent. For this purpose, biosorption properties of RR45 dye with initial pH, biosorbent content, initial dye concentration and flow rate were investigated both in batch and in continuous systems. Modified *S. albus* was characterised by FTIR, SEM and zeta potential measurement methods. In order to determine biosorption kinetics, Lagergren first order, pseudo second order and intra-particle diffusion models were applied to the experimental data while in order to determine biosorption equilibrium, Langmuir, Freundlich and D-R isotherm models were compared with the experimental data. Desorption studies were also made in order to determine reusability of the biosorbent.

Keywords: RR45, Biosorption, Reactive dye, *S.albus*, Kinetics, Isotherm

## TEŞEKKÜR

Doktora çalışmamın başlangıcından bitimine kadar bilgi ve önerileri ile beni yönlendiren, olumlu destekleriyle her zaman yanımda olduklarını hissettiren danışman hocalarım Doç. Dr. Sibel AKAR ve Prof. Dr. Adnan ÖZCAN'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Buralara gelmemde emeği olan, farkında olarak ya da olmayarak bir şekilde hayatımda yer eden hocalarıma, arkadaşlarıma ve dostlarıma da emekleri için teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca büyük bir sabır ve özveriyle bana destek olan kızlarım Irmak ve Çağla'ya, desteğinden ve tecrübesinden her zaman yararlandığım eşim Prof. Dr. Ferhat KARA'ya ve aileme sonsuz minnetlerimi sunarım.

**İÇİNDEKİLER****Sayfa**

<b>ÖZET .....</b>	<b>v</b>
<b>SUMMARY .....</b>	<b>vi</b>
<b>TEŞEKKÜR .....</b>	<b>vii</b>
<b>İÇİNDEKİLER .....</b>	<b>viii</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ.....</b>	<b>xv</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ.....</b>	<b>xviii</b>
<b>SİMGELER DİZİNİ.....</b>	<b>xix</b>
<b>KISALTMALAR DİZİNİ.....</b>	<b>xx</b>
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
<b>2. SU KİRLİLİĞİ.....</b>	<b>3</b>
2.1. Su Kirliliğine Neden Olan Kaynaklar.....	4
2.1.1. Endüstriyel atıksular.....	5
2.1.2. Evsel atıksular .....	5
2.1.3. Tarımsal kirlilik.....	5
2.2. Kirliliklerine Göre Su Çeşitleri.....	6
2.2.1. Oligosaprob Sular.....	7
2.2.2. β-mesosaprob Sular .....	7
2.2.3. α-mesosaprob Sular .....	7
2.2.4. Polisaprob.....	7
2.3. Su Kirliliğini Tanımlamakta Kullanılan Bazı Kavramlar.....	8
2.3.1. BOİ (Biyolojik Oksijen İhtiyacı).....	8
2.3.2. KOİ (Kimyasal Oksijen İhtiyacı) .....	8



## İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
2.3.3. TOK (Toplam Organik Karbon).....	8
2.3.4. ÇO (Çözünmüş Oksijen) .....	9
2.3.5. Askı Maddeleri .....	9
2.3.6. Toplam Çökelebilen Katılar .....	9
2.3.7. pH.....	10
2.3.8. Renk .....	10
2.3.9. Koku ve tat .....	10
2.3.10. Bulanıklık.....	10
2.4. Atıksu arıtımının önemi .....	11
<b>3. BOYA VE BOYARMADDELER .....</b>	<b>12</b>
3.1. Tekstil Boyarmaddeleri Ve Özellikleri.....	13
3.1.1. Katyonik Boyarmaddeler .....	15
<u>3.1.1.1. Bazik boyarmaddeler</u> .....	15
3.1.2. Anyonik Boyarmaddeler .....	15
<u>3.1.2.1. Direkt boyarmaddeler</u> .....	15
<u>3.1.2.2. Asit boyarmaddeler</u> .....	15
<u>3.1.2.3. Reaktif boyarmaddeler</u> .....	16
3.1.3. İyonik olmayan boyarmaddeler.....	16
<u>3.1.3.1. Dispers boyarmaddeler</u> .....	16
3.2. Reaktif Boyarmaddelerin Zararları.....	17
<b>4. TEKSTİL ATIKSULARI .....</b>	<b>19</b>
4.1. Tekstil Atıksularının Özellikleri .....	19

## İÇİNDEKİLER (devam)

	<b><u>Sayfa</u></b>
4.2. Tekstil Atıksularının Arıtım Yöntemleri .....	21
4.2.1. Kimyasal yöntemler .....	24
<u>4.2.1.1. Kimyasal Oksidasyon</u> .....	24
<u>4.2.1.2. Fotokimyasal yöntem</u> .....	25
<u>4.2.1.3. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Fe(II) tuzları (Fenton ayıracı)</u> .....	25
<u>4.2.1.4. Ozonlama</u> .....	26
<u>4.2.1.5. Klor ile renk giderimi</u> .....	26
<u>4.2.1.6. Kimyasal flokleştirme ve çöktürme</u> .....	27
4.2.2. Fiziksel Yöntemler .....	28
<u>4.2.2.1. Membran filtrasyonu</u> .....	28
<u>4.2.2.2. Adsorpsiyon</u> .....	29
<u>4.2.2.3. İyon değişimi</u> .....	30
4.2.3. Biyolojik Yöntemler .....	30
<u>4.2.3.1. Aerobik yöntem</u> .....	30
<u>4.2.3.2. Anaerobik yöntem</u> .....	30
<u>4.2.3.3. Biyosorpsiyon</u> .....	31
<b>5. ADSORPSİYON .....</b>	<b>33</b>
5.1. Adsorpsiyon Teorisi .....	33
5.2. Adsorpsiyonun Sınıflandırılması .....	34
5.2.1. Fiziksel adsorpsiyon .....	34
5.2.2. Kimyasal adsorpsiyon .....	34

## İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
5.2.3. İyonik adsorpsiyon .....	35
5.3. Çözültiden adsorpsiyon.....	35
5.4. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler.....	36
<b>6. BİYOSORPSİYON.....</b>	<b>38</b>
6.1. Biyosorpsiyona Giriş .....	38
6.2. Biyosorpsiyonda Kullanılan Biyosorbanlar.....	40
6.3. Boyarmadde Biyosorpsiyonunu Etkileyen Faktörler.....	44
6.3.1. Ortamın pH değeri.....	45
6.3.2. Sıcaklık.....	45
6.3.3. Biyosorban miktarı ve tanecik boyutu .....	45
6.3.4. İyonik şiddet.....	46
6.3.5. Adsorplanan madde ve çözücünün özellikleri.....	46
6.3.6. Başlangıç boyarmadde derişimi .....	46
6.3.7. Önişlem/Modifikasyon.....	46
6.4. Biyosorpsiyon Kinetiği.....	47
6.4.1. Lagergren - yalancı - birinci dereceden kinetik modeli .....	48
6.4.2. Yalancı ikinci dereceden kinetik modeli .....	49
6.4.3. Tanecik içi difüzyon modeli (Weber-Morris).....	50
6.5. Biyosorpsiyon Termodinamiği .....	51
6.6. Biyosorpsiyon İzotermi .....	52
6.6.1. Langmuir biyosorpsiyon izotermi .....	53

## İÇİNDEKİLER(devam)

	<b><u>Sayfa</u></b>
6.6.2. Freundlich biyosorpsiyon izotermi.....	55
6.6.3. Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modeli.....	56
6.6.4. Branuer-Emmet-Teller (BET) izoterm modeli.....	58
<b>7. LİTERATÜR ÖZETİ.....</b>	<b>60</b>
<b>8. DENEYSEL ÇALIŞMA.....</b>	<b>67</b>
8.1. Materyal.....	67
8.1.1. Biyokütlenin hazırlanması.....	67
8.1.2. Boyarmadde çözeltilerinin hazırlanması.....	69
8.2. Kullanılan Cihazlar.....	69
8.2.1. pH metre.....	69
8.2.2. Analitik terazi.....	70
8.2.3. Deiyonize su cihazı.....	70
8.2.4. UV spektrofotometresi.....	70
8.2.5. Peristaltik pompa.....	70
8.2.6. Etüv.....	70
8.2.7. Zeta potansiyometre.....	70
8.2.8. FTIR spektrofotometresi.....	71
8.2.9. Taramalı elektron mikroskobu.....	71
8.3. Biyosorpsiyon Çalışmaları.....	71
8.3.1. Kesikli sistemde <i>S.albus</i> ile RK45 biyosorpsiyonu için en uygun koşulların belirlenmesi.....	71
8.3.1.1. pH.....	71

## İÇİNDEKİLER (devam)

### Sayfa

8.3.1.2. <u>Biyosorban miktarının etkisi</u> .....	72
8.3.1.3. <u>Karıştırma süresi ve sıcaklığın etkisi</u> .....	72
8.3.1.4. <u>Boyarmaddenin başlangıç derişiminin etkisi</u> .....	72
8.3.1.5. <u>İyon şiddeti etkisi</u> .....	72
8.3.2. Sürekli sistemde RK45 boyarmaddesinin biyosorpsiyonu.....	73
8.3.2.1. <u>Biyosorban miktarının etkisi</u> .....	73
8.3.2.2. <u>Akış hızının etkisi</u> .....	73
8.3.2.3. <u>Desorpsiyon ve Tekrar Kullanılabilirlik</u> .....	73
8.4. Sürekli Sistemde Gerçek Atıksu Uygulaması.....	74
8.5. Biyosorpsiyon Kapasitesi ve Veriminin Hesaplanması.....	74
<b>9. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA .....</b>	<b>76</b>
9.1. Biyosorbanın Karakterizasyonu.....	76
9.1.1. Kullanılan biyosorbanın elementel analizi .....	76
9.1.2. SEM analizi .....	78
9.1.3. Biyosorbanın FTIR spektrumu .....	79
9.1.4. Zeta potansiyeli ölçümü .....	81
9.2. Modifikasyonun <i>S.albus</i> 'un Biyosorpsiyon Performansına Etkisi .....	82
9.3. RK 45 Biyosorpsiyon Çalışmaları .....	82
9.3.1. Kesikli Sistemde DDTC-modifiye <i>S. albus</i> biyokütlesi ile RK4 Biyosorpsiyonu .....	83
9.3.1.1. <u>pH'in etkisi</u> .....	83
9.3.1.2. <u>Biyokütle miktarının etkisi</u> .....	84

**İÇİNDEKİLER (devam)**

	<b><u>Sayfa</u></b>
<u>9.3.1.3. Biyosorpsiyon denge süresi ve sıcaklığın etkisi</u> .....	86
<u>9.3.1.4. Biyosorpsiyon kinetiğinin belirlenmesi</u> .....	87
<u>9.3.1.5. Biyosorpsiyon izotermi</u> .....	90
<u>9.3.1.6. İyonik şiddetin etkisi</u> .....	94
9.3.2. Sürekli Sistemde DDTC-modifiye <i>S. albus</i> biyokütlesi ile RK45 Biyosorpsiyonu .....	96
<u>9.3.2.1. Akış hızının etkisi</u> .....	97
<u>9.3.2.2. Biyosorban miktarının etkisi</u> .....	98
<u>9.3.2.3. Gerçek atıksu denemeleri</u> .....	99
<u>9.3.2.4. Desorpsiyon ve tekrar kullanılabilirlik</u> .....	100
<u>9.3.2.5. Kırılma eğrisi</u> .....	102
<b>10. SONUÇ</b> .....	<b>104</b>
<b>11. KAYNAKLAR DİZİNİ</b> .....	<b>106</b>
<b>12. ÖZGEÇMİŞ</b>	

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Dünyadaki suyun dağılımı .....	3
2.2. Su kirliliğine neden olan kaynaklar .....	4
4.1. Biyosorpsiyon prosesinin içerdiği değişik mekanizmalar .....	32
6.1. Yüzeysel biyosorpsiyon kinetiğinin şematik gösterimi.....	48
6.2. Genel biyosorpsiyon izoterm tipleri.....	53
6.3. Tipik bir Freundlich izoterm grafiği.....	56
6.4. BET izoterminin şekil olarak gösterimi.....	58
6.5. BET izotermi.....	59
8.1. <i>Symphoricarpus albus</i> ( <i>S.albus</i> ) bitkisi.....	67
8.2. <i>S. albus</i> biyokütlesinin modifikasyon süreci.....	68
8.3. Modifiye <i>S. albus</i> 'un modifikasyon sonrası görüntüleri : a) kurutulmadan önce, b) kurutulduktan sonra ve c) 212 µm'luk elekten geçirildikten sonra.....	68
8.4. Sodyum dietilditiyokarbamatın molekül formülü.....	69
8.5. Reaktif Kırmızı 45 (RK45) boyarmaddesinin kimyasal yapısı.....	69
9.1. a) <i>S.albus</i> b) Modifiye <i>S.albus</i> c) RK45 yüklü modifiye <i>S.albus</i> için EDX spektrumları.....	77
9.2. a) <i>S.albus</i> , b) Modifiye <i>S.albus</i> , c) RK45 yüklü modifiye <i>S.albus</i> biyosorbanlarına ait SEM görüntüleri.....	78
9.3. Doğal <i>S. albus</i> için FTIR spektrumu.....	79
9.4. DDTC-modifiye <i>S. albus</i> için FTIR spektrumu.....	79
9.5. RK45 yüklü DDTC-modifiye <i>S. albus</i> için FTIR spektrumu.....	80
9.6. DDTC modifiye <i>S. albus</i> için pH'a bağlı zeta potansiyelleri.....	82
9.7. Modifiye edilmiş <i>S. albus</i> biyokütlesi ile boya biyosorpsiyonuna başlangıç pH'ının etkisi.....	83

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
9.8. Kesikli sistemde doğal ve modifiye <i>S. albus</i> ile boyarmadde biyosorpsiyonuna biyokütle miktarının etkisi.....	85
9.9. DDTC- modifiye <i>S.albus</i> biyokütlesi ile RK45 giderimine sıcaklığın etkisi .....	86
9.10. DDTC-modifiye <i>S. albus</i> biyokütlesi ile RK45 boyarmadde biyosorpsiyonu için denge süresi.....	87
9.11. DDTC-modifiye <i>S. albus</i> biyokütlesi ile RK45 boyarmadde biyosorpsiyonu için yalancı-birinci-dereceden kinetik grafiği.....	89
9.12. DDTC-modifiye <i>S. albus</i> biyokütlesi ile RK45 boyarmadde biyosorpsiyonu için yalancı-ikinci-dereceden kinetik grafiği.....	89
9.13. DDTC-modifiye <i>S. albus</i> biyokütlesi ile RK45 boyarmadde biyosorpsiyonu için tanecik içi difüzyon grafiği.....	90
9.14. DDTC-modifiye <i>S. albus</i> biyokütlesi ile RK45 boyarmadde biyosorpsiyonu için Freundlich izoterm grafiği.....	91
9.15. DDTC-modifiye <i>S. albus</i> biyokütlesi ile RK45 boyarmadde biyosorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği.....	92
9.16. DDTC-modifiye <i>S. albus</i> biyokütlesi ile RK45 biyosorpsiyonu için D-R izoterm grafiği.....	93
9.17. DDTC-modifiye <i>S. albus</i> biyokütlesi ile RK45 biyosorpsiyonuna iyonik şiddetin etkisi.....	95
9.18. Sürekli sistem biyosorpsiyon deneylerinde kullanılan kolon sistemi....	96
9.19. DDTC-modifiye <i>S. albus</i> biyokütlesi ile RK45 biyosorpsiyonuna akış hızının etkisi.....	97
9.20. DDTC-modifiye <i>S. albus</i> biyokütlesi ile RK45 biyosorpsiyonuna biyosorban miktarının etkisi.....	98
9.21. Gerçek atıksuyun biyosorpsiyon öncesi ve sonrası UV-spektrumları ..	100



**ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)**

<b><u>Sekil</u></b>		<b><u>Sayfa</u></b>
9.22.	DDTC-modifiye <i>S. albus</i> biyokütlesi ile RK45 biyosorpsiyonuna ait biyosorpsiyon/desorpsiyon grafiği .....	101
9.23.	DDTC-modifiye <i>S. albus</i> biyokütlesi ile RK45 biyosorpsiyonuna ait a) biyosorpsiyon b) desorpsiyon görüntüleri.....	102
9.24.	DDTC-modifiye <i>S. albus</i> biyokütlesi ile RK45 biyosorpsiyonuna ait kırılma eğrisi.....	103

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Su kalite sınıfı.....	6
3.1. Boyarmaddelerin kullanım alanlarına göre sınıflandırılması.....	14
3.2. Boyarmaddelerin genel sınıflandırılması.....	14
3.3. Bazı reaktif grupların kimyasal isimleri ve yapıları.....	18
4.1. Tekstil endüstrisi atıksularının arıtılmasında kullanılan teknolojiler.....	23
4.2. Fiziksel/kimyasal işlemlerin çeşitli boyarmaddeler için etkinliği.....	24
6.1. Çeşitli biyosorbanların boyarmadde biyosorpsiyon kapasiteleri.....	40
6.2. Çeşitli bitki atıklarının maksimum biyosorpsiyon kapasiteleri .....	43
9.1. Biyosorbanların elementel bileşimi.....	76
9.2. RK45 boyarmaddesinin DDTC–modifiye <i>S. albus</i> ile biyosorpsiyonuna ait kinetik model sabitleri.....	88
9.3. RK45 boyarmaddesinin DDTC-modifiye <i>S. albus</i> biyokütlesi ile biyosorpsiyonu için izoterm model sabitleri.....	94

**SİMGELER DİZİNİ****Simgeler****Açıklamalar**

$\beta$	Beta
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat derece
$C_0$	Maddenin çözültideki başlangıç konsantrasyonu
$C_e$	Denge halinde çözültide kalan maddenin konsantrasyonu
$k_1$	Yalancı birinci dereceden hız sabiti
$k_2$	Yalancı ikinci dereceden hız sabiti
$K_F$	Biyosorpsiyon kapasitesi ile ilgili Freundlich sabiti
$K_L$	Langmuir izoterm sabiti
$k_p$	Tanecik içi difüzyon sabiti
$n$	Freundlich izoterm sabiti
pH	Çözültideki hidrojen iyonu molar derişiminin eksi logaritması
$q_e$	Dengedeki birim biyosorban üzerine biyosorplanan madde miktarı
$q_m$	Maksimum tek tabakalı biyosorpsiyon kapasitesi
$r^2$	Korelasyon katsayısı
$R_L$	Ayırma faktörü
T	Sıcaklık
t	Zaman

## KISALTMALAR DİZİNİ

### Kısaltmalar

$\mu\text{m}$   
 CPCB  
 dk  
 DDTC  
 D.P.T.  
 EDX  
 et al.  
 FTIR  
 g  
 $\text{g L}^{-1}$   
 IULA  
 kg  
 L  
 m  
 M  
 mg  
 mm  
 rpm  
 RK45  
 SEM  
*S.albus*  
 vd.

### Açıklamalar

Mikrometre  
 Central Pollution Control Board  
 Dakika  
 Sodyum dietilditiyokarbamat  
 Devlet Planlama Teşkilatı  
 Energy-dispersive X-ray spectroscopy  
 ve diğerleri  
 Fourier dönüşümlü infrared spektrometresi  
 Gram  
 Gram Litre<sup>-1</sup>  
 International Union of Local Authorities  
 Kilogram  
 Litre  
 Kütle  
 Molar  
 Miligram  
 Mililitre  
 Dakikadaki devir sayısı  
 Reaktif Red 45  
 Scanning electron microscope  
 Symphoricarpus albus  
 ve diğerleri

## 1. GİRİŞ

Su kaynakları, doğal ekosistem ve insan gelişimi açısından kritik bir öneme sahiptir. Endüstriyel atık suların neden olduğu artan çevre kirliliği, özellikle gelişmekte olan ülkelerde önemli kaygı oluşturmaktadır. Tehlikeli atıklar ile temas, kanser de dahil birçok hastalığa neden olabilir. Atıklar; insanlar, diğer türler ve ekosistemin daha fazla zarar görmesine neden olacak şekilde yüzey ve yeraltı sularını, havayı ve toprağı kirletebilir.

Hastalık yapan patojenler, atık sulardan çeşitli suyollarına sürekli olarak bırakılırlar. Ancak, bu kimyasal maddeler buzdağının sadece görünen yüzüdür. AIDS, kolera, hepatit, veba, tifo, çocuk felci vb. birçok hastalığın patojenleri, evlerden, laboratuvarlardan ve hastanelerden bırakılırlar.

Birçok virüs 20°C'de 41 güne kadar atıksu içinde canlı kalabilir. Çevreye salındıklarında ise 6 güne ve daha fazlasına kadar nehirlerde ve 100 gün kadar da toprakta yaşayabilirler. Tek hücreli parazitler 20 gün, bakteriler ise 120 gün kadar toprakta canlı kalabilirler. Toprakta yaşam süreleri nem, pH, sıcaklık, toprak türü ve organik madde varlığına bağlı olarak değişir (Anon, 1980).

Her yıl dünya çapında 1,8 milyon insanın, sudan kaynaklanan hastalıklar nedeniyle öldüğü tahmin edilmektedir. Bu ölümlerin büyük bir bölümü uygunsuz sağlık önlemlerine bağlanabilir. Atıksu yönetimi, şimdi ve gelecekte toplum sağlığının korunması için çok ciddiye alınması gereken önemli bir konudur (<http://www.intechopen.com/books/waste-water-evaluation-and-management/waste-water-treatment-options-and-its-associated-benefits>, 28.02.2012 ).

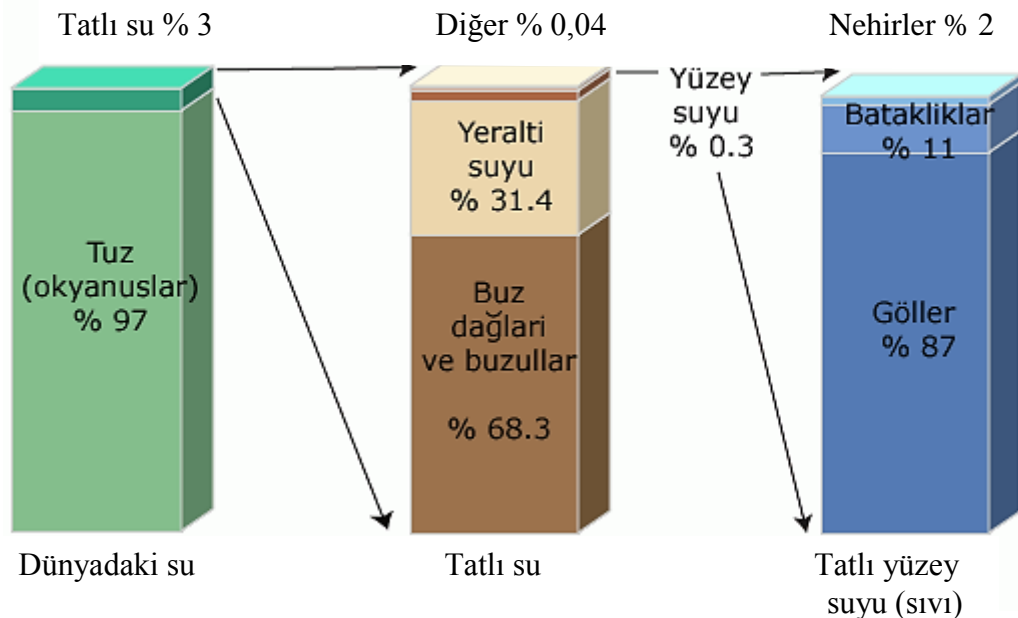
Boya, tekstil, kâğıt ve plastik endüstrisi gibi birçok endüstri, ürünlerini renklendirmek için boyarmaddeleri kullanır ve önemli ölçüde su tüketirler. Bunun

sonucunda yüksek miktarda renklenmiş atık su açığa çıkar. Küçük miktarlardaki (1 ppm'den az) boyarmaddelerin varlığı bile yüksek derecede görülebilir şekildedir ve istenmeyen bir durumdur. Aynı zamanda, bu boyarmaddelerin çoğunun toksik ve kanserojen olması canlı organizmalar için ciddi bir tehdit oluşturmaktadır. Bu yüzden, toksik boyarmaddeler ve metalleri içeren atık suların su kaynaklarına boşaltılmadan önce arıtılması gereklidir. Koagülasyon (pıhtılaştırma), flokülasyon (topaklanma), iyon değişimi, membran filtrasyon, oksidasyon gibi birçok fizikokimyasal yöntem boyarmaddelerin arıtılmasında uygulanmaktadır. Bu yöntemlerin başlıca dezavantajları; yüksek çamur oluşumu, işleme ve bertaraf etme problemleri, yüksek fiyat, teknik kısıtlamalar gibi sorunlardır. Bu sorunlar, boyarmadde içeren atık suların arıtımı için uygun maliyetli ve çevreci tekniklerin bulunmasını gerektirmektedir. 1970'lerde çevre hakkındaki artan farkındalık ve kaygılar, boyarmaddelerin kirlettiği atık suların ekonomik olarak arıtılmasında yeni ve verimli teknolojilerin araştırılmasını motive etmiştir. Bu araştırmalar, alışılmadık dışındaki atık su arıtım proseslerinin dizaynı için potansiyel bir temel oluşturacak olan adsorpsiyon/biyosorpsiyon tekniklerini ön plana çıkarmıştır. Deniz yosunu, küf, maya, bakteri, yengeç kabukları gibi endüstri yan ürünleri ile yün, pirinç, saman, hindistan cevizi kabuğu, turba yosunu, çay yaprakları, ceviz kabuğu vb. gibi tarımsal ürünlerin adsorban olarak kullanımları literatürde belirtilmiştir. Düşük maliyetli adsorbanların kullanıldığı, teknik ve ekonomik olarak uygulanabilen teknolojilerin araştırılmasına halen devam edilmektedir. Düşük maliyetli adsorbanlar, az miktarda işleme ihtiyaç duyulan maddeler olarak tanımlanabilir. Bunlar ya doğada bolca bulunan yan ürünlerdir ya da başka bir endüstriden gelen atık maddelerdir (Ramachandra et al.).

NaDDTC (Sodyum dietil ditiyokarbamat) ile modifiye edilen *Symphoricarpos albus* biyokütlesi ile sulu çözeltilerden Reaktif Kırmızı 45 (RK45) boyarmaddesinin biyosorpsiyonunun incelendiği bu çalışmada, başlangıç pH'ı, sıcaklık, başlangıç boyarmadde konsantrasyonu, biyosorban miktarı, süre ve akış hızı gibi parametrelerin boyarmadde giderim verimi üzerindeki etkisi kesikli ve sürekli sistemde incelenmiştir. Ayrıca, biyosorpsiyon süreci kinetik ve izoterm modelleriyle değerlendirilmiş ve modifiye biyosorbanın rejenerasyonu araştırılmıştır. FTIR, SEM ve EDX analizleriyle de biyosorban-boyarmadde etkileşim mekanizması da anlaşılmasına çalışılmıştır.

## 2. SU KİRLİLİĞİ

Dünyadaki toplam su miktarı 1,4 milyar  $\text{km}^3$ 'tür. Bu suların % 97' si okyanuslarda ve denizlerde, geri kalanı ise tatlı su olarak nehir ve göllerde bulunmaktadır. Bu kadar az olan tatlı su kaynaklarının % 90'ı kutuplarda ve yeraltında hapsedilmiş olarak bulunmaktadır (Şekil 2.1) (<http://ga.water.usgs.gov/edu/watercycletrkish.html>, 15.03.2012). Su, doğal hayatın devamını sağlayan ana kaynakların en önemlilerinden biridir. Suyun kalitesinin ve ortamında doğal dengesinin bozulması su kirliliği olarak kabul edilmektedir. Şehirleşmenin ve sanayileşmenin artması sonucu açığa çıkan atıksuların, arıtılmadan akarsu ve derelere verilmesi bu su kaynaklarında yüksek miktarda kirlenmeye neden olmaktadır. Ülkemizde bulunan akarsular “Kirli” ve “Çok Kirlenmiş” olarak tanımlanmaktadır (<http://www.cevreonline.com/su.htm>, 06.03.2012).



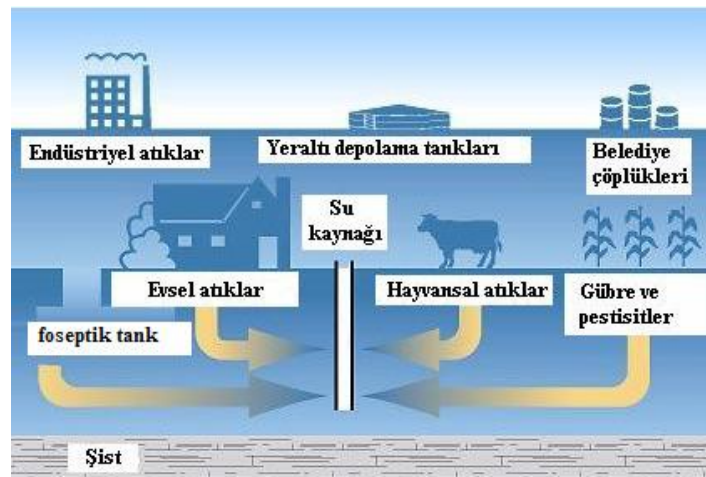
Şekil 2.1. Dünyadaki suyun dağılımı.

Su kirliliği, IULA ( International Union of Local Authorities) çevre terimleri sözlüğünde “suyun yararlı kullanımını etkileyecek miktarlarda kimyasal, fiziksel ya da

biyolojik maddelerin katılmasıyla kalitesinin bozulması” olarak ifade edilmektedir (İşbir ve Açma, 2005).

## 2.1. Su Kirliliğine Neden Olan Kaynaklar

Su kirlenmesi, genellikle doğrudan veya dolaylı olarak çevre ile ilişkilidir. Kirleticiler, etkileri ve kimyasal yapıları yönünden çok değişkendir. Bu nedenle, su kirleticilerini sınıflandırmak oldukça güçtür (Kocataş, 1999). Atıksular; evsel, endüstriyel, tarımsal ve diğer kullanımlar sonucu kirlenmiş veya özellikleri kısmen veya tamamen değişmiş sular ile maden ocakları ve cevher hazırlama tesislerinden kaynaklanan sular ve yapılaşmış kaplamalı ve kaplamasız şehir bölgelerinden cadde, otopark ve benzeri alanlardan, yağışların yüzey veya yüzey altı akışa dönüşmesi sonucunda gelen suları içermektedir (<http://web.deu.edu.tr/atiksu/ana39/skky.pdf>, 18.03.2012). Atıksulardaki kirleticilerin çeşitleri ve derişimleri su kaynağına bağlıdır (Başer ve İnanıcı, 1990). Su kirliliğine neden olan bu kaynaklar endüstriyel, evsel ve tarım kaynaklı olarak üç ana başlık altında incelenebilir. Şekil 2.2’de su kirliliğine neden olan kaynaklar verilmektedir (<http://jpsafewater.com/wells.aspx>, 28.02.2012).



Şekil 2.2. Su kirliliğine neden olan kaynaklar.



### **2.1.1. Endüstriyel atıksular**

Endüstriyel atıksular, oldukça güç bozunan organik maddeleri ve çeşitli toksik bileşikleri içermektedir (Alparslan vd., 2004). Enerji santralleri, kâğıt fabrikaları, tekstil fabrikaları, rafineri ve otomobil fabrikaları çevreye toksik madde katılımına yol açabilecek endüstriyel kuruluşların başında gelmektedir (Güler ve Çobanoğlu, 1994). Isıtma yakıtları, septik tanklardaki kaçak sızıntıları, motorin ve benzin dökülmeleri, savunma sanayiinde kullanılan radyoaktif atıklar, petrol ürünleri, elektrik ve elektronik araç yapımında kullanılan kimyasallar, boyarmadde atıkları, plastik ve sentetik madde üretiminde kullanılan çözücüler, organik ve inorganik maddeler, asitler, fenoller, formaldehit ve diğer kimyasallar su kirliliğine neden olan endüstriyel kaynaklara örnek olarak verilebilir (Çınar, 2008).

### **2.1.2. Evsel atıksular**

Evsel atıksular, organik madde, mikroorganizma, azot ve fosfor gibi çeşitli bileşenleri barındıran sulardır. Aşırı oranda organik madde içeren atıksularda çözülmüş oksijen miktarı tükenebilir ve ortamda oksijensiz (anaerobik) ayrışma başlar (Öztürk, 1999). Evsel atıksuların içerisinde deterjanlar önemli bir yer tutar. Deterjanların yapısında bulunan yüzey aktif maddelerin çevreye ve arıtma tesislerine çeşitli olumsuz etkileri vardır. Deterjanlar, içerdikleri fosfor nedeniyle ötrofikasyon (aşırı alg üremesi) oluşumuna yol açtıklarından su kirliliği açısından büyük önem taşımaktadır. Yüzey aktif maddeler, arıtma tesislerinde köpük oluşumuna neden oldukları için tesisin oksijen kazanma verimini de azaltmaktadır (Çiçek, 2006).

### **2.1.3. Tarımsal kirlilik**

Üretimi artırmak için tarım alanlarında yoğun bir şekilde kullanılan kimyasal gübreler ve pestisitler, yağmur ve sulama suyu ile taşınarak yüzey ve yeraltı su kaynaklarını kirletmektedir. Akıntılarla akarsulara ulaşan bu kimyasal maddeler akarsulardaki canlı hayatı olumsuz etkiler (Güler ve Çobanoğlu, 1994). Hayvancılıkta

kullanılan yemlerden kaynaklanan azot, fosfor ve klor içeren atıkların su kaynaklarına bırakılması da önemli bir kirlenici faktördür (Çınar, 2008).

## 2.2. Suda Meydana Gelen Değişiklikler ve Kirliliklerine Göre Su Çeşitleri

Çeşitli etkenlerin katılması ile suda doğal olmayan bir şekilde fiziksel, kimyasal ve biyolojik değişiklikler meydana gelebilir.

Fiziksel değişiklik olarak, endüstri tesislerinden çıkan sıcak suların akarsulara karışması sonucu sıcaklık artışı, bulanıklık ve renk değişikliği sayılabilir. Bu değişiklikler suda yaşayan bitki ve hayvanlar üzerinde büyük ölçüde olumsuz etki meydana getirir.

Kimyasal değişikliklerin başında, insanlar tarafından sulara karıştırılan ve kolay ayrışan organik materyaller gelmektedir. Böylece, hem suda çözülmüş olan oksijen miktarı azalır, hem de organik materyalin ayrışması sonucu ortamda birçok zararlı madde meydana gelir. Su kirlenici diğer maddeler arasında, fabrikaların sulara karıştırdığı tuzlar, ağır metaller, pestisitler ve deterjanlar sayılabilir.

Suda meydana gelen biyolojik değişiklikler, ortamda bulunan organik materyal ve organizma yoğunluğuna bağlı olan ve saprobien basamağı adı verilen bir sistemle incelenebilir. Su kalite sınıfı Çizelge 2.1’de verilmiştir ([http://www.agri.ankara.edu.tr/soil\\_sciences/1250\\_\\_Karaca\\_CevreKirliligi\\_Bolum\\_5.pdf](http://www.agri.ankara.edu.tr/soil_sciences/1250__Karaca_CevreKirliligi_Bolum_5.pdf), 28.02.2012) .

**Çizelge 2.1.** Su kalite sınıfı.

Saprobien basamağı	Kirlilik Derecesi	Su Kalite Sınıfı
Oligosaprob	Temiz	I
$\beta$ -mesosaprob	Orta derecede kirli	II
$\alpha$ -mesosaprob	Fazla kirlenmiş	III
Polisaprob	Çok fazla kirlenmiş	IV

### **2.2.1. Oligosaprob Sular**

Bu gruba giren sular duru ve oksijence zengindir. Organik materyal tamamen parçalanmış, bakteri sayısı çok azalmıştır. Bu nedenle bakterilerle beslenen organizma sayılarında da azalma görülür. Az miktarda mavi, yeşil ve kırmızı alglere rastlanır. Oligosaprob sulara örnek olarak dağların yukarı kısımlarında bulunan dereler ve göller verilebilir.

### **2.2.2. $\beta$ -mesosaprob Sular**

Bu tür sularda oksidasyon ilerlemiştir. Oksijen tüketimi %50'nin altındadır. Bakteri yoğunluğu oldukça azalmıştır. Karakteristik olarak yeşil algler, midyeler, küçük yengeçler ve yüksek su bitkilerine rastlanır. Fazla kirlenmemiş nehirlerin belirli kısımları ile göllerin büyük kısımları bu su grubuna girmektedir.

### **2.2.3. $\alpha$ -mesosaprob Sular**

Bu tür ortamlarda oksidasyon olayları yoğun bir şekilde başlar ve protein parçalanması sonucu suda aminoasitlerin birikmesi gözlenir. Oksijen tüketimi fazla olup %50'nin üzerindedir. Koku fark edilmez. Algler fazlaca çoğalarak suçüçekleri oluştururlar. Nehir koyuları, küçük göller ve su birikintileri bu su grubuna örnek gösterilebilir.

### **2.2.4. Polisaprob**

Bu sulara, kolay parçalanan organik madde bol miktarda bulunmaktadır. Bu nedenle oksijen tüketimi çok yüksektir. Amonyak ve kükürtlü hidrojen oluşumu yoğun olarak görülebilir ve bu durum koku yaratabilir.

### **2.3. Su Kirliliğini Tanımlamakta Kullanılan Bazı Kavramlar**

Suya fiziksel özelliklerini veren parametreler renk, koku, tat, bulanıklık, sıcaklık, elektriksel iletkenlik, katı maddeler, yoğunluk ve viskozitedir. pH, asitlik, alkalilik, sertlik, çözülmüş oksijen, biyokimyasal oksijen ihtiyacı, azot, klorür, fosfor ve ağır metaller ise suyun kimyasal parametreleridir.

#### **2.3.1. BOİ (Biyolojik Oksijen İhtiyacı)**

BOİ, kirliliği bir suyun kendiliğinden temizlenmesi sırasında 20 °C'de 5 gün içinde tüketilen oksijen miktarıdır. Bu değer mgO<sub>2</sub>/L su veya gO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> su olarak belirtilir. Bu değer, temiz nehir suyunda 1-3 mgO<sub>2</sub>/L, çok kirlenmiş sularda 5-8 mgO<sub>2</sub>/L, biyolojik temizlenmeye tabi tutulmuş sularda 30 mgO<sub>2</sub>/L den az olmalıdır. Evlerden çıkan kullanılmış sularda bu değer 200-300 mgO<sub>2</sub>/L arasında bulunur.

#### **2.3.2. KOİ (Kimyasal Oksijen İhtiyacı)**

KOİ, sulardaki organik maddenin tamamının oksidasyonu için gerekli olan oksijen miktarıdır. Bu amaçla, belirli miktardaki su örneğinde bulunan organik madde K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> yardımı ile okside edilir. Böylelikle, sulardaki tüm organik maddeler analiz kapsamına alınmış olur.

#### **2.3.3. TOK (Toplam Organik Karbon)**

Bu amaçla, organik olarak bağlı olan karbon tayin edilir ve mg C/L su şeklinde belirtilir. BOİ, KOİ ve TOK değerleri birbirine çevrilemez, çünkü organik maddelerin C, H, O<sub>2</sub> ve N içerikleri değişiktir. Yerleşim yerlerinden çıkan kirliliği sularda KOİ/BOİ oranı 1,4 tür ([http://www.agri.ankara.edu.tr/soil\\_sciences/1250\\_\\_Karaca\\_CevreKirliligi\\_Bolum\\_5.pdf](http://www.agri.ankara.edu.tr/soil_sciences/1250__Karaca_CevreKirliligi_Bolum_5.pdf), 28.02.2012) .

#### **2.3.4. O (özünmüş Oksijen)**

Sulardaki özünmüş oksijen düzeyi, özellikle ayrışabilir organik maddenin etkilediği su kirliliği koşullarında yukarıda verilen parametrelerle birlikte değerlendirmeye alınır. Bunun yanında çözünmüş oksijen düzeyi sıcaklık, erimiş tuzlar ve mevsimsel değişimlerle de ilgili olduğundan genel bir değerlendirme yapılmasına olanak sağlar. Normal sıcaklıklarda sudaki maksimum çözünmüş oksijen miktarı 9 mg L<sup>-1</sup>'dir. Çözünmüş oksijen seviyesinin 1-2 mg L<sup>-1</sup>'nin altına düşmesi sucul ortamda yaşayan canlılar için ölümcül bir tehlike oluşturur (Çınar, 2008; Türe, 2009; <http://web.deu.edu.tr/atiksu/ana39/skkypdf.pdf>, 18.03.2012)

#### **2.3.5. Askı Maddeleri**

Su sisteminde, özellikle akarsularda, değişik kaynaklardan gelerek su içinde taşınan mineral veya organik fraksiyonda (kısmıda) katı tanecikler bulunur. Süspansiyon halinde taşınan bu katı fraksiyonun bir miktarı koloidal nitelikte olduğundan kolaylıkla çözülmez. Bu maddeler 1 mμ ile 1 μ çap büyüklüğünde olup, su rengini etkilerler ve bulanıklığa neden olurlar.

#### **2.3.6. Toplam ökelebilen Katılar**

Suların kinetik enerjisiyle taşınan ve koloidal fraksiyonun üzerindeki büyüklükte bulunan çökelebilir taneciklerden oluşmuş fraksiyondur. Bu katı maddeler de askı maddeleri gibi zemin aşınımından veya erozyon nedeniyle akarsulara ulaşan sedimentlerden oluşmaktadır ([http://www.agri.ankara.edu.tr/soil\\_sciences/1250\\_Karaca\\_CevreKirliligi\\_Bolum\\_5.pdf](http://www.agri.ankara.edu.tr/soil_sciences/1250_Karaca_CevreKirliligi_Bolum_5.pdf), 28.02.2012).

### **2.3.7. pH**

Suyun pH derecesi belli bir sıcaklıkta içinde bulunan hidrojen iyonu aktivitesine bağlıdır. Doğal suların pH değeri içerdikleri maddelere göre değişir ve genellikle  $4 < \text{pH} < 9$  arasındadır (Çiçek, 2006).

### **2.3.8. Renk**

Suların renkli görünmesinin nedeni, içerdikleri yabancı maddelerdir. Suda çözünen ve koloidal olarak asılı olan organik maddeler suyu renklendirirler. Demir, mangan ve krom gibi bazı metal bileşiklerinin suda bulunması da suya renk verir. Bu bileşiklerden kaynaklanan renkliliğin giderilmesi daha zor olup, bu bileşiklerin kimyasal yöntemlerle uzaklaştırılması gerekmektedir (Alexeyev, 1979; Yalçın ve Gürü, 2002; Çiçek, 2006).

### **2.3.9. Koku ve tat**

Suyun kokusu ve tadı, su içinde çözünmüş bulunan gazlardan, inorganik ve organik maddelerden kaynaklanır. Genellikle amonyak, sülfür, siyanür, fenol, serbest klor, petrol atıkları, bitkisel ve hayvansal atıklar ve bazı mikroorganizmalar suya hoş olmayan kokular verir. Kullanım amacına göre pratikte büyük önem taşıyan bu özellik, bazı amaçlar için sakınca yaratmayabilir. Ancak, içme ve kullanma sularında koku istenmez. Suyun kendine özgü bir tadı olması ve içiminde hoş bir lezzet vermesi istenir (Alexeyev, 1979; Yalçın ve Gürü, 2002; Çiçek, 2006).

### **2.3.10. Bulanıklık**

Su kalitesi ve görünümü açısından istenmeyen bir özelliktir. Su içinde çözünmemiş olarak süspansiyon ve koloidal halde bulunan çok küçük çaplı katı tanecikler bulanıklığı oluşturur. Bulanıklık, özellikle güneş ışınlarını engellediği için su altı bitki ve organizmaların yaşamasını güçleştirir (Yalçın ve Gürü, 2002; Çiçek, 2006).

#### **2.4. Atıksu arıtımının önemi**

Her bir su kaynağı kendine özgü kirlilik problemine sahiptir ve su kendi doğal durumuna çevrilmek ya da çeşitli aktivitelerde tekrar kullanılmak için arıtılmalıdır. Nüfus patlaması, kentsel alanlarda düzensiz yerleşimler, teknolojik ve endüstriyel genişleme, enerji kullanımı ve evsel, kentsel ve endüstriyel kaynakların atık üretimleri nedeniyle sular, insanlara ve diğer yaşayan canlılara zararlı hale gelmiştir. Gelişen dünya ülkelerinde çevresel kirliliğe rehberlik edebilecek katı kanunlar yoktur. Bu nedenle endüstriler, arıtılmamış ya da uygunsuz arıtılmış sularını suyollarına bırakmaktadırlar. Bu suların çoğu su yaşamına büyük tehlikeler getirmektedir ve bu nedenle de mutlaka arıtılmalıdır (<http://www.intechopen.com/books/waste-water-evaluation-and-management/waste-water-treatment-options-and-its-associated-benefits>, 28.02.2012 ).

### 3. BOYA VE BOYARMADELER

İnsanlık tarihinin ilk çağlarından beri, insanoğlu ürettiği her malzemenin göze hoş görünmesini ve dış etkilere karşı dayanıklı olmasını istemiş ve bunu sağlamanın yollarını aramıştır. Bu nedenle, çevrelerindeki canlı ve cansız tüm nesnelere renk verebilen maddeler elde etmeye çalışmıştır. Sonunda malzemeleri hem dış etkenlere karşı koruyan hem de onların değişik renklerde görünmesini sağlayan madde ve karışımları bulmuştur. Genel olarak başka maddelere renk vermek ve dış etkilere karşı korumak amacıyla kullanılan madde ve madde karışımlarına 'boya' denir. Konuşma dilinde çoğu zaman boya ve boyarmadde kelimeleri birbirini yerine kullanılır. Ancak bu iki sözcük eş anlamlı değildir. Boyalar, bir bağlayıcı ile karışmış fakat çözünmemiş karışımlardır. Bir yüzeye kuruyan yağ ile birlikte fırça veya boyama tabancaları ile uygulanırlar. Boyanan yüzey, yağın kuruması ile oldukça kalın yeni bir tabaka ile kaplanır. Bu işlem gerçekte bir boyama değil bir örtmedir. Boyalar anorganik ve organik yapıda olabilirler fakat genellikle anorganik yapıdadırlar. Uygulandıkları yüzeyde hiçbir değişiklik yapmazlar. Kazımakla yüzeyden büyük parçalar halinde uzaklaştırılabilirler.

Cisimlerin (kumaş, elyaf vb.) renkli hale getirilmesinde kullanılan maddeler ise "boyarmadde" olarak adlandırılır. Ancak her renk veren veya renkli olan madde boyarmadde değildir. Bütün boyarmaddeler organik bileşiklerdir. Boyanacak cisimler, boyarmadde ile devamlı ve dayanıklı bir şekilde birleşerek cismin yüzeyini yapı bakımından değiştirirler. Boyarmaddeler genellikle, cismin yüzeyi ile kimyasal veya fizikokimyasal bir ilişkiye girerek birleşmişlerdir. Boyanan yüzey kazıma, silme, yıkama gibi fiziksel işlemlerle başlangıçtaki renksiz durumunu almaz (Başer ve İnanıcı, 1990).

Boya ve boyarmaddeler binlerce yıldan beri kullanılmaktadır. Mısır mezarlarında yapılan kazı çalışmalarında bulunan mumya sargılarında indigo mavi boyasına rastlanmıştır. Bilinen ilk organik boya/boyarmaddenin yaklaşık 4000 yıl önce kullanıldığı bulunmuştur. 19. yüzyılın sonlarına kadar boya/boyarmaddeler bitkilerin ve



hayvanların çeşitli kısımlarından üretilirken, 1856 yılından sonra Perkin'in kömür katranı olan anilinden ilk sentetik boyarmadde olan Mauven'i keşfetmesiyle sentetik boyarmadde üretimi başlamış ve ticari olarak gelişmiştir (Venkataraman, 1952;Başer ve İnanıcı, 1990; Hunger, 2003). Bu önemli buluştan sonra, anilin, benzen, toluen, naftalin, antrasen ve öteki kömür katranı bileşenlerinden binlerce boyarmadde bulunmuştur. Boyarmaddelerin elyafa kimyasal bağlanması deneyleri geçen yüzyıl başlamış fakat ilk olarak II. Dünya Savaşı'ndan sonra reaktif boyarmaddelerle önem kazanmıştır. Daha sonraki yıllarda, boyarmadde endüstrisi hızla ilerleyerek sayısız madde sentez edilmiştir (Başer ve İnanıcı, 1990).

### **3.1. Tekstil Boyaları Ve Özellikleri**

Boyarmaddenin tekstil endüstrisinde kullanılabilmesi için sahip olması gereken özelliklerinden biri renkliliği, diğeri ise elyaf üzerine bağlanabilmesidir. Tekstil endüstrisinde kullanılan boyarmaddeler, doğal ve sentetik kökenli olabilmektedir. Sentetik boyalar, doğal boyalara göre daha kolay sentezlenebilmesi, ekonomik olması, yüksek mukavemet ve renk çeşitliliğine sahip olması gibi nedenlerden dolayı daha çok kullanılmaktadır (Griffiths, 1984).

Renk kazandırmak için geçmişte bitki köklerinden elde edilen boyarmaddeler kullanılırken, artık günümüzde daha ucuza daha fazla boyama kapasiteli kimyasal yapılı boyarmaddeler kullanılmaktadır. Bu boyarmaddeler, kimyasal yapıları değiştirilerek renklerinde solmaya ve diğeri çevresel faktörlere daha dayanıklı hale getirilmekte ve tekstil sektörü ürünlerinin renklendirilmesinde çoğunlukla bu vb. boyarmaddeler kullanılmaktadır (Arslan, 2004).

Boyarmaddeler, kimyasal yapılarına ya da kullanımına göre sınıflandırılabilirler. Ancak, sınıflandırmalar ülkeden ülkeye değişebilir. Fakat, hepsinde ortaklık gösteren bazı temel kategoriler mevcuttur. Çizelge 3.1'de kullanım alanlarına göre sınıflandırmaları gösterilmiştir (Ramachandra et al.)

**Çizelge 3.1.** Boyarmaddelerin kullanım alanına göre sınıflandırılması.

Boya Sınıfı	CPCB ye göre uygulama alanları (Anon, 2002)
Asidik boyalar	Yün, ipek, naylon
Azo boyalar	Pamuk
Bazik boyalar	Akrilik
Direkt boyalar	Pamuk, deri, kâğıt ve sentetik
Dispers boyalar	Polyester
Gıda boyaları	Gıda, kozmetik
Metal kompleks	Pamuk
Mordan boyalar	Yün
Ağartma ajanları	Plastik, kâğıt, sabun
Pigment boyalar	Boya ve plastik
Reaktif boyalar	Yün ve pamuk
Solvent boyalar	Sentetik
Kükürt boyalar	Pamuk ve sentetik
Vat boya	Pamuk ve sentetik

Boyarmaddeler çözünürlük, kimyasal yapı, kullanım alanları, boyama özellikleri gibi çeşitli karakteristikleri dikkate alınarak da sınıflandırılabilirler (Başer ve İnanıcı, 1990). Genel olarak boyarmaddeler Çizelge 3.2'deki gibi üç grupta incelenebilir (Fu and Viraraghavan, 2002).

**Çizelge 3.2.** Boyarmaddelerin genel sınıflandırılması.

1. Katyonik Boyarmaddeler	a) Bazik Boyarmaddeler
2. Anyonik Boyarmaddeler	a) Direkt Boyarmaddeler
	b) Asit Boyarmaddeler
	c) Reaktif Boyarmaddeler
3. İyonik Olmayan Boyarmaddeler	a) Dispers Boyarmaddeler

### **3.1.1. Katyonik Boyarmaddeler**

#### **3.1.1.1. Bazik boyarmaddeler**

Organik bazların hidroklorürleri şeklinde olup, katyonik grubu renkli kısımda taşır. N veya S atomu içerirler. Yapılarından dolayı bazik (proton alan) olarak etki ettiklerinden anyonik grup içeren liflerle bağlanırlar. Boyarmadde katyonu, elyafın anyonik gruplarıyla tuz oluşturur (Başer ve İnanıcı, 1990). Bazik boyarmaddelerin en karakteristik özellikleri parlaklıkları ve renk şiddetleridir (Özcan, 1978).

### **3.1.2. Anyonik Boyarmaddeler**

#### **3.1.2.1. Direkt boyarmaddeler**

Bu tip boyarmaddelerde ön işlem (mordanlama) olmaksızın doğrudan boyama yapılabilmektedir. Bu boyarmaddeler sülfanik asitlerin, bazen de karboksilli asitlerin sodyum tuzlarıdır. Suya karşı dayanıklılıkları sınırlıdır (Başer ve İnanıcı, 1990). Elyafa doğrudan bağlanabilirler. Uygulamalarının kolay olması en genel karakteristikleridir. Parlak renkler için uygun olmamaları dezavantajlarıdır (Gore, 1995; Shore, 1998).

#### **3.1.2.2. Asit boyarmaddeler**

Bu boyarmaddeler öncelikle yün, ipek, poliamid, katyonik modifiye akrilonitril elyafı ile kâğıt, deri ve besin maddelerinin boyanmasında kullanılır. Bu boyarmaddelere asit boyarmaddeler denilmesinin nedeni, uygulamanın asidik banyolarda yapılması ve hemen hemen hepsinin organik asitlerin tuzları olmasıdır (Başer ve İnanıcı, 1990). Asit boyarmaddeler, 60-80 °C'de, düşük veya nötr pH değerlerinde kullanılır (Gezergen, 1998). İlk asit boyarmaddesi, Nicholson tarafından 1862 yılında anilin mavisinin sülfolanılmasıyla elde edilmiştir (Özcan, 1978).

### **3.1.2.3. Reaktif boyarmaddeler**

Tekstil elyafı ile kovalent bağ oluşturmak üzere reaksiyon veren boyarmaddelerdir. Reaktif boyalar, selülozik elyafın boyanmasında ve baskısında kullanıldıkları gibi yün, ipek ve poliamidin boyanmasında da kullanılırlar (Başer ve İnanıcı, 1990). Bütün boya sınıfları içerisinde kumaş ile kovalent bağ oluşturan tek renklendiricilerdir. Suda çözünebilirler (Zolinger, 1987). Soğuk çözeltilerde ve sürekli boyamalar için uygundur. Bütün renk serisi vardır ve renkleri parlaktır (<http://ansiklopedi.turkcebilgi.com/Boyarmaddeler>). Boyama koşullarında selülozik elyaflarla kimyasal reaksiyona girerek kovalent bağ oluşturdıklarından yaş haslıkları çok yüksektir (DPT, 1991). Soğuk suda uygulanabilmeleri ve boyama işlemlerinin kısa oluşları nedeniyle avantaj sağlarlar (Nas, 2006).

### **3.1.3. İyonik olmayan boyarmaddeler**

#### **3.1.3.1. Dispers boyarmaddeler**

Suda eser miktarda çözünebilen, bu nedenle sudaki dispersiyonları halinde uygulanabilen boyarmaddelerdir. Boyarmadde, boyama işlemi sırasında dispersiyon ortamından hidrofob elyaf üzerine difüzyon yolu ile çekilir. Boyama, boyarmaddenin elyaf içinde çözünmesiyle gerçekleşir (Başer ve İnanıcı, 1990). Dispers boyarmaddeler polyester, poliamid ve akrilik elyafın boyanmasında kullanılmaktadır (Nas, 2006).

Anyonik ve iyonik olmayan boyalardaki kromoforlar genellikle azo veya antrokinon gruplarıdır. Azo bağlantılarının indirgeyici kısmı, atık maddedeki toksik aminlerin oluşumundan sorumludur. Kaynaşmış aromatik yapıları sayesinde antrokinon bazlı boyalar biyobozunmaya daha dirençlidir ve atıksuda renkli halde kalırlar. Reaktif boyalar tipik olarak vinil sülfon, klorotriazin, trikloroprimidin, diflorokloroprimidin gibi reaktif grupların farklı çeşitleri ile kombine edilmiş azo bazlı kromoforlardır. Bunlar, pamuk gibi kovalent bağ oluşturmak için tekstil liflerine bağlandıklarından diğerlerinden farklılık gösterirler. Açık renk, düşük enerji tüketimli basit uygulama teknikleri gibi elverişli karakteristikleri ile tekstil endüstrisinde geniş bir şekilde

kullanılırlar. Suda çözünen reaktif ve asit boyalar, geleneksel arıtma sistemlerinden etkilenmeden geçtikleri için problemlidirler. Bu nedenle bu maddelerin ortamdaki uzaklaştırılmaları da çok önemlidir (Ramachandra et al.; Robinson et al., 2001).

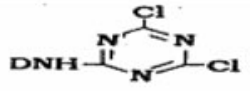


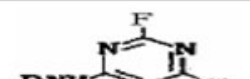
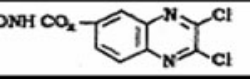
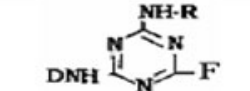
Bazı boyalar, yüksek parlaklığa ve renk yoğunluğuna sahiptir. Düşük konsantrasyonlarda bile yüksek derecede görünürlerdir (Ramachandra et al.; Fu and Viraraghavan, 2001). Metal kompleks boyalar ise genellikle kanserojen olan krom tabanlıdır (Ramachandra et al.; Clarke and Anliker, 1980; Mishra and Tripathy, 1993; Banat et al., 1996). Dispers boyalar, sulu ortamda iyonize olmazlar ve bazıları biyolojik ortamlarda birikme özelliği gösterirler (Banat et al., 1996). Bu boyaların kimyasal kararlılığı ve düşük biyobozunabilirliği nedeniyle geleneksel biyolojik atık su arıtma sistemleri, boya içeren atık suyu arıtmada verimsiz kalmaktadır.

### **3.2. Reaktif Boyaların Zararları**

Reaktif boyalar, istenen parlak renkte boyama ve kolay uygulama tekniklerinden dolayı tekstil sektörü uygulamalarında geniş yer bulur (O'mahony et al., 2002; Aksu, 2005). Bu boyalar azo veya antrakinon bazlı renklendiriciler ve çok çeşitli reaktif gruplar içerir. Reaktif grup klorotriazin, trikloroprimidin ya da diflorokloroprimidin olabilir (Mahmoud et al., 2007). Reaktif boyalar önce adsorbe olur ve sonrasında tekstil elyafı ile kovalent bağ oluşturur. Değişik tip reaktif gruplar Çizelge 3.3'de verilmiştir (Asgher, 2011).

Suda çözünebilen reaktif boyaların yaklaşık % 10-15'i atık sulara karışarak çevre için ciddi zararlar oluştururlar (Al-Degs et al., 2000). Kimyasal olarak kararlı ve biyoçözünür olmayan reaktif boyalar ise geleneksel atık giderme tesislerinde giderilmeden kalırlar ve bu nedenle uzaklaştırılmaları çok önemlidir (Chern and Huang, 1998; Özacar and Sengil, 2003).

Çizelge 3.3. Bazı reaktif grupların kimyasal isimleri ve yapıları.

Kimyasal Ad	Kısaltma	Kimyasal yapı
Dichlorotriazine	DCT	
Monochlorotriazine	MCT	
Dichloropyrimidine	DCP	
Flourochloropyrimidine	FCP	
Dichloroquinoxaline	DCQ	
Monoflouortriazine	MFT	
Vinyl Sulphone	VS	$D-SO_2-CH=CH_2$

#### 4. TEKSTİL ATIKSULARI

Son 20 yıldır kirlenmiş su havzalarının temizlenmesi, başlıca bilimsel ilgi alanlarından biri olmuştur. Tekstil, kâğıt, baskı, demir-çelik, kok, petrol, pestisit, boya, solvent ve eczacılık sektörlerinde yüklü miktarda su ve organik bazlı kimyasallar kullanılmaktadır (Aksu, 2005). Bilim adamları, endüstriyel atıklardaki organik miktarlarına uygulanan sıkı kısıtlamalar nedeniyle, atık suların verimli olarak temizlenmesi için teknoloji geliştirme arayışına girmiştir. Sentetik boyalar, kauçuk, tekstil, plastik, kâğıt ve kozmetik gibi sektörlerde renklendirme için yaygın olarak kullanılmaktadır (Chiou and Li, 2002). Tekstil sektöründe kullanılan boyaların neden oldukları atıklar çevreye salınmaktadır. Öyle ki üretilen boyaların % 2'si sulu atıklara geçmekte ve bunun sonucunda da önemli oranda renkli su ortaya çıkmaktadır (Robinson et al., 2002). Toplumdaki temiz su farkındalığı genel olarak yüksek olup, milyonda bir gibi bir miktardaki boyanın bile suyun rengini etkilediği bilinmektedir (Banat et al., 1996; Robinson et al., 2002; Kumar and Porkodi, 2007; Pavan et al., 2008). Suyu karışan boyalar güneş ışığını absorplayabilir, yansıtabilir ve bir çeşit etkileşim sonucu uzun vadede sudaki yaşam ve besin zincirine zarar verir (Banat et al., 1996; Asgher, 2011). Çoğu boyalar toksik ve kanserojendir. Bu durum, suda yaşayan canlılar için ciddi tehdit oluşturur (Akar et al., 2008; Hameed et al., 2008). Sentetik boyaların, özellikle su, sabun, ışık gibi etkilere dayanıklı olması için kompleks aromatik hidrokarbonlar kullanılmaktadır (Poots et al., 1976; McKay, 1979). Bunun sonucu olarak boyalar geleneksel biyolojik temizlik işlemlerine ve oksitleyici maddelere karşı dayanıklı hale gelirler (Fu and Viraraghavan, 2001; Radha et al., 2005; Crini, 2006; Akar et al., 2008).

##### 4.1. Tekstil Atıksularının Özellikleri

En çok kullanılan endüstrilerden biri olan tekstil endüstrisi atıksuları miktar ve bileşim yönünden çok değişken olup, kompleks bir yapıya sahiptir (Germirli vd., 1990). Boyarmaddeler basitçe, renk açığa çıkartmak için tekstil veya yüzeylere tutunan

kimyasal bileşiklerdir. Birçok boyarmadde karmaşık organik moleküllerden oluşur. Bunların, hava ve deterjan gibi birçok etkene direnç göstermesi gerekmektedir (Ramachandra et al.). Tekstil endüstrisinde boyama işlemi kumaşa renk vermek için yapılır. Tekstil ürünlerine çeşitli özellikler kazandırmak amacıyla yapılan işlemler sonucu, bazı organik ve inorganik maddeler atık suya karışmaktadır. Gerek iplik gerekse kumaş gibi ürünlere renk kazandırmak için yapılan çalışmalar sonucunda meydana gelen kirlilik, tekstil atık suları içinde en büyük paya sahiptir (Arslan, 2004).

Tekstil endüstrisi atıksuları yüksek konsantrasyonda boyarmadde, BOİ, KOİ ve AKM ihtiva eden atıksulardır (McKay, 1984). Yüksek oranda KOİ ve renk verici maddeler atıksuyu estetik olarak kötüleştirerek, normal hayat için gerekli olan çözünmüş oksijen miktarını azaltmakta ve atıksuyun arıtımını güçleştirmektedir (Asfour et al., 1985).

Dünyada üretilen boyarmaddelerin miktarı tam olarak bilinmemekle birlikte yılda 10,000 tonun üzerinde olduğu tahmin edilmektedir. Çevreye boşaltılan boyarmaddelerin miktarı da tam olarak bilinmemektedir. Üretimde %1-2, kullanımda ise %1-10 kayıp tahmin edilmektedir. Reaktif boyarmaddeler için bu oran yaklaşık % 4 olabilir. Büyük üretimi ve geniş uygulamaları nedeniyle, sentetik boyarmaddeler düşündürücü derecede çevre kirliliğine ve ciddi sağlık risklerine neden olmaktadır. Çevreyi koruma üzerine gelişen kaygılar, çevre dostu teknolojiler, tatlı su kullanımının azaltılması ve atık su çıkışının düşürülmesi ile endüstriyel gelişimi etkilemiştir (Ramachandra et al.).

Tekstil endüstrisinde atıksu bileşim ve miktar bakımından farklılık gösterir. Atıksulardaki kirleticilerin birincil nedeni liflerin doğal olarak saf olmamasıdır. İkincil neden ise işlemlerde kullanılan kimyasal materyallerdir. Çok miktarlarda boya, taşıyıcı, krom ve türevleri ve de sülfür atıksularda bulunur (Kestioğlu, 1992).

Boyaların kimyasal yapısındaki farklılıklardan ve boyama prosesinin çeşitliliğinden dolayı boyalı atıksuların karakterizasyonu oldukça zordur (Correia et al., 1994).



Tekstil endüstrisinde her 1 kg ürün için 40-65 kg atıksu oluşur. Boyama işleminin sonunda görülen atıksuyun ana karakteristik parametresi renktir ve bu ayrılmış ve de koloidal olmuş rengin kaynağı da bu işlemlerde kullanılan boyama maddeleridir (Tekoğlu and Özdemir, 2010).

Kompleks oluşumları yanında, tekstil atıksuları yüksek hacimleri nedeniyle de problemler yaratır. Su tüketiminde birinci sırada yer alan tekstil endüstrisi, su kaynaklarını kurtarma amaçlı atıksu geri dönüşümü konularında da önemli bir yer tutmaktadır. Tekstil endüstrisinin neden olduğu bir diğer problem, bu endüstrinin birçok alt bölüme sahip olması ve bu nedenle de farklı oluşum ve hacimde atıksu üretmesidir. Bu durum arıtma yöntemlerini seçmede genelleme yapmayı çok zorlaştırır ve her bir üretim alanını farklı bir örnek olarak almayı zorunlu hale getirir (Demiral, 2008).

#### **4.2. Tekstil Atıksularının Arıtım Yöntemleri**

Boya endüstrisi atıkları, yüksek kimyasal oksijen ve biyolojik oksijen talepleri, bekletilmiş katı maddeler, bulanıklık, toksik yapıtaşları ve gözle görülebilen renkleri nedeniyle müdahale edilmesi gereken en problemlili atık sularından biridir. Boyarmaddeler, ışık geçirgenliğini azaltması nedeniyle su yaşamındaki fotosentetik aktiviteyi, içindeki aromatiklerin ve metallerin mevcudiyeti nedeniyle de su yaşamını etkileyebilir (Clarke and Anliker, 1980; Zolinger, 1987; Mishra and Tripathy, 1993; Banat et al., 1996; Fu and Viraraghavan, 2001; Robinson et al., 2001).

Tekstil endüstrisi atıksularında kirletici parametrelerinin çok çeşitli olması, bu sektöre ait atıksuların arıtılmasında farklı arıtma yöntemlerinin kullanılmasını gerektirir. Atıksu arıtma tesislerinin ilk yatırım ve işletme maliyetlerinin en aza indirilebilmesi için en uygun arıtma tipinin belirlenmesi gerekir (Abo-Elela et al., 1988). Arıtma yöntemleri fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak sınıflandırılabilir. Bunlar adsorpsiyon, koagülasyon/flokülasyon, ileri oksidasyon işlemleri, ozonlama, membran filtrasyonu, elektrofiltrasyon, elektrokinetik koagülasyon, elektrokimyasal

bozunma, iyon değiştirme ve biyolojik işlemlerdir. Bu yöntemler, endüstriyel atıkta renk giderimi sağlayabilir ancak pahalıdırlar (Gong et al., 2005). Ayrıca bu yöntemlerde depolama problemi olan atık çamurların oluşunu da bir diğer dezavantajdır. Bu yöntemler içinde sorpsiyon iyi sonuç verdiğinden ve birçok renklendirici malzemenin uzaklaştırılmasını sağladığından en çok kullanılan yöntemdir (Ho and McKay, 2003; Jain et al., 2003; zacar and Şengil, 2005; Vasanth Kumar and Sivanesan, 2007).

Yaygın olarak kullanılan biyolojik arıtma işlemlerinin çoğu, boya, KOİ ve bulanıklık gideriminde etkili olmalarına rağmen renk gidermede etkisiz kalmaktadır (Lin and Chen, 1997).

Endüstri atık sularının arıtılması işleminden önce, endüstrinin verdiği kirliliğin cinsi ve düzeyinin saptanması gerekir. ABD’de endüstrinin günümüzdeki düzeyine henüz ulaşmadığı ve nüfusunun 170 milyon dolaylarında olduğu devrede yapılan saptamalara göre, farklı endüstrilerin meydana getirdiği kirlenmenin insan metabolizma kirliliği cinsinden oranları řu Şekilde belirtilmektedir:

Kâğıt endüstrisinin oluşturduğu kirlilik 44 milyon insanın,

Fermantasyon endüstrisi (bira, şarap, alkol üretimi) 30 milyon insanın,

Şeker pancarı 17 milyon insanın,

Et işleme endüstrisi 13 milyon insanın,

Tekstil endüstrisi 10 milyon insanın,

Konserve endüstrisi 9 milyon insanın,

Sentetik lastik, dericilik, sabun ve yağ işleme 5 milyon insanın,

Petrol rafinerisi ise 4 milyon insanın,

karşılığı olan kirliliğe neden olmaktadır ([http://www.agri.ankara.edu.tr/soil\\_sciences / 1250 \\_ Karaca\\_CevreKirliligi\\_Bolum\\_5.pdf](http://www.agri.ankara.edu.tr/soil_sciences/1250_Karaca_CevreKirliligi_Bolum_5.pdf), 28.02.2012).

Çizelge 4.1’de tekstil endüstrisi atıksularının arıtılmasında kullanılan teknolojiler ve Çizelge 4.2’de de fiziksel/kimyasal işlemlerin çeşitli boyalar için etkinliği verilmiştir (Vandevivere et al., 1998; (Kouba and Zhuang, 1994).

**Çizelge 4.1.** Tekstil endüstrisi atıksularının arıtılmasında kullanılan teknolojiler.

Proses	Arıtma kademesi	Performans	Sınırlama
Fenton prosesi	Ön arıtma	Çok iyi renk giderimi, düşük ilk yatırım ve işletme maliyeti	Toksik çamur oluşumu
Elektroliz	Ön arıtma	Çok iyi renk giderimi ve ucuz	Köpük oluşumu ve elektrot ömrü kısa
Flotasyon	Ön arıtma	%90 renk giderimi, %40 KOİ giderimi	
Membran filtre	İkinci kademe veya ileri arıtma	Yüksek performans, su veya kimyasal madde geri kazanımı	Konsantrenin arıtımı zor ve pahalı
Aktif çamur	İkinci kademe arıtma	KOİ ve azot giderimi	Yüksek kalıcı KOİ, N, renk ve yüzey aktif maddeler
Anaerobik/Aerobik	İkinci kademe arıtma	İyi KOİ, renk ve toksik madde giderimi	Yüksek kalıcı renk ve KOİ
Biyofilm Reaktörler	İkinci kademe arıtma	İyi KOİ ve renk giderimi	
Mantarlar/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	İkinci kademe arıtma	Çok iyi renk giderimi	
Koagülasyon/Flokülasyon	Ön, ikinci kademe veya ileri arıtma	Çok iyi renk giderimi, su geri kazanımı	Her zaman etkili değil, çamur problemi
Ozon	İleri arıtma	Çok iyi renk giderimi, su geri kazanımı	Pahalı, aldehit oluşumu
Sorpsiyon (karbon, kil, biyokütle)	Ön ve ileri arıtma	Yeni sorbentler, etkili ve ucuz, su geri kazanımı	Yüksek bertaraf ve rejenerasyon maliyeti
Fotokataliz	İleri arıtma	İyi renk ve toksik madde giderimi	Sadece son adımda kullanılabilir

**Çizelge 4.2.** Fiziksel/kimyasal işlemlerin çeşitli boyalar için etkinliği.

Proses	Asidik boyalar	Direkt boyalar	Dispers boyalar	Reaktif boyalar	Sülfür Boyalar	Vat boyalar
Adsorpsiyon	x	x	x	x	x	x
Koagülasyon	x	x	x	x	x	x
Kimyasal Oksidasyon	-	x	x	x	-	x
Membran Filtrasyon	x	x	x	x	x	x
Elektrokimyasal	x	-	x	-	-	-

(x) uygun; (-) uygun değil

#### 4.2.1. Kimyasal yöntemler

##### **4.2.1.1. Kimyasal Oksidasyon**

Kimyasal maddeler kullanılarak renk gideriminin sağlandığı bir işlemdir. Temeli, ortamdaki kimyasal türler arasındaki elektron transferine dayanır. Kolay uygulanabildiği için çok yaygın olarak kullanılır. Bu yöntemde, boya molekülündeki aromatik halkanın kırılmasıyla atıksuda boyarmadde giderimi gerçekleşir. Aynı zamanda, boyarmaddelerden kaynaklanan toksik bileşikler oksitlenerek biyolojik olarak indirgenebilir hale getirilir. Başlıca kullanılan oksidantlar; ozon (O<sub>3</sub>), klor (Cl<sub>2</sub>), hidrojen peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), potasyum permanganat (KMnO<sub>4</sub>)'tır. Sıcaklık, pH, reaktantlar, ürün konsantrasyonları, kataliz varlığı gibi parametreler oksidasyonun sonucunu etkileyen temel faktörlerdir (Kocaer ve Alkan, 2002; Erkurt, 2006; Nas, 2006; Yılmaz, 2007).

Kimyasal arıtma yöntemlerinin KOİ, renk ve toksisite giderimi gibi avantajlarının yanı sıra, atık sudaki kirleticilerin çamura transfer olması nedeniyle çamur problemi oluşturması gibi dezavantajları da vardır (Robinson et al., 2001).

#### **4.2.1.2. Fotokimyasal yöntem**

Fotokimyasal yöntemde, boya molekülleri, hidrojen peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) varlığında UV radyasyonu ile CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O'ya dönüştürülür. Parçalanma yüksek konsantrasyonlardaki OH radikallerinin oluşmasıyla meydana gelir. Bu da, UV ışığının H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'i aktive ederek iki OH radikaline parçalaması ile oluşur.



Boyarmaddenin giderim hızı, UV radyasyonunun şiddetine, pH'a, boyarmaddenin yapısına ve boya banyosunun bileşimine bağlıdır. Boya içeren atıksuların fotokimyasal yöntemlerle arıtılmasının en önemli avantajı, atık çamur oluşmaması ve kötü kokulara neden olan organiklerin önemli derecede azaltılmasıdır (Robinson et al., 2001; Kocaer ve Alkan, 2002).

#### **4.2.1.3. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Fe(II) tuzları (Fenton ayıracı)**

Hidrojen peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), normal şartlarda renk giderimi bakımından tek başına yetersizdir. Fakat asidik ortamda Fe(II) ile reaksiyona girerek H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'ya göre daha avantajlı olan fenton ayıracını oluşturmaktadır. Fenton ayıracı, biyolojik olarak uzaklaştırılması zor olan bileşikler ve toksik madde içeren atıksuların arıtımı için oldukça uygundur. Bu arıtım yöntemi ön oksidasyon ve koagülasyon olmak üzere iki adımda gerçekleşir.



Atıksuların fenton ayıracı ile arıtılmasında, hem renk yok edilir hem de adsorbe olabilen organohalojenürler giderilir. Aynı zamanda, metal bileşik türündeki boya kaynaklı ağır metaller, demiroksitlerle birlikte nötralizasyon basamağında çöktürülebilmektedir. Bu nedenle, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile arıtmaya göre fenton ayıracı daha avantajlıdır (Sewekow, 1993; Uysal, 2010).

Prosesin; KOİ, renk ve toksisite giderimi gibi avantajlarının yanında, floklaşma işleminin gerçekleşmesi nedeniyle atıksudaki kirleticilerin çamura transfer olması ve çamur probleminin ortaya çıkması gibi dezavantajları da mevcuttur (Robinson et al., 2001).

#### **4.2.1.4. Ozonlama**

Ozon, iyi bir oksitleyici ajanı olarak yıllardır kullanılmaktadır. Ozon ile hidrokarbonları, fenoller, pestisitleri ve aromatik yapıları parçalamak mümkündür. Bu özelliğinden dolayı sulardaki sentetik boyarmaddelerin gideriminde ozonlama tekniği kullanılmaya başlanmıştır (Lin and Lin, 1993; Xu et al., 1999; Forgacs et al., 2004).

Ozonlama yönteminde, boya giderimi için ozon gazı kullanıldığından, atık veya çamur oluşmaz. Ancak, reaksiyon sonucunda oluşan ürünlerin bazen renkli olması, tam anlamıyla renk gideriminin olmadığını göstermektedir (Churchley, 1994). Ham tekstil atık suyunda ozonlama yöntemi yeterince verimli değildir. Bu nedenle son uygulama olarak veya en azından kimyasal koagülasyonu takiben kullanımı daha uygundur. Ham atıksulara uygulanan ozonlama %50'lik renk giderimi sağlarken, kimyasal çöktürmeden geçmiş tekstil sularına uygulandığında bu %90'lara çıkmaktadır (Tzitzis et al., 1994).

Ozonlama sonucunda kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) çok azalır ve BOİ artar. Pek çok boyarmaddenin, kükürt klorür ve klor içermesi nedeniyle parçalanma ürünleri bazen oldukça toksik olabilmektedir (Robinson et al., 2001). Ozonlama yönteminin bir diğer dezavantajı ise reaksiyonun tuz, pH ve sıcaklık gibi faktörlere duyarlılığıdır (Slokar and Le Marechal, 1997; Wu and Wang, 2001). Çıkış sularının ozonlandıktan sonra tekrar kullanılabilmesi, arıtım tesisi için kimyasal madde ve su tasarrufu sağlamaktadır (Perkins et al., 1995).

#### **4.2.1.5. Klor ile renk giderimi**

Boyarmadde içeren atıksuların kimyasal oksidasyonu klorlu bileşiklerle de yapılabilir. Sodyum hipoklorit (NaOCl) kullanılarak yapılan renk giderim

çalışmalarında klor, boya molekülünün amino grubuna saldırarak azo bağının kırılmasını sağlamaktadır. Boyarmadde giderim verimi, ortamdaki klor konsantrasyonunun miktarıyla doğru orantılıdır. Alıcı ortamdaki olumsuz etkileri nedeniyle bu yöntem çok sık kullanılmaz. Ayrıca, reaksiyon sonucu oluşan kanserojen ve toksik özellikteki aromatik aminlerin alıcı ortamlara bırakılması bu yöntemin dezavantajlarından (Slokar and Le Marechal, 1997; Robinson et al., 2001; Kocaer ve Alkan, 2002; Uysal, 2010).

#### **4.2.1.6. Kimyasal flokleştirme ve çöktürme**

Bu yöntemde flokleştirme ve çökeltme kimyasal maddeler yardımıyla sağlanır. Bu kimyasal maddeler, atıksuya katıldıklarında meydana gelen flokleştirme sayesinde çözünmüş madde ve koloitleri giderirler. En çok kullanılan kimyasallar,  $Al_2(SO_4)_3$ ,  $FeCl_3$ ,  $FeSO_4$  ve kireç sayılabilir (Erkurt, 2006).

Son yıllarda boyarmaddelerin yapılarında meydana gelen değişimler, onların kimyasallarla giderimini güçleştirmektedir. Bu amaçla organik polimerler kullanılmaya başlanmıştır. Bu polimerlerin kullanılmasıyla inorganik maddelere göre daha iyi renk giderimi ve daha az çamur oluşumu gözlenmektedir. Ancak organik polimerler de tam bir renk giderimi sağlamak için yetersizdir. Katyonik, asit, direkt, vat, mordant ve reaktif boyalar zor koagüle olmakta, ortama flokülant eklenmesi bile çökeltme verimini çok fazla değiştirmemektedir. Bu nedenle bu tip boyaların kimyasal çöktürme ve flokülasyon ile uzaklaştırılmasında çok iyi sonuçlar alınmamaktadır (Gökkuş, 2006). Sülfür ve dispers boyalar ise çok iyi koagüle olmaktadır. Bu nedenle, kolaylıkla çökeltme olmakta ve böylece iyi bir renk giderimi sağlanmaktadır. Kimyasal çöktürme ve flokülasyon işlemi bu tür boyalar için oldukça etkili bir renk giderim yöntemidir (Başbüyük vd., 1998). Aşırı miktarda koagülant kullanılmasına bağlı olarak oluşan fazla çamur miktarı ve yüksek işletme maliyeti, bu yöntemin en önemli dezavantajlarıdır (Gezergen, 1998).

## 4.2.2. Fiziksel Yöntemler

### 4.2.2.1. Membran filtrasyonu

Membran filtrasyonu, ürün arındırma işlemi için birçok endüstri tarafından kullanılmaktadır. Membran, iki farklı fazı veya ortamı birbirinden ayıran ve maddelerin bir taraftan diğer tarafa özel bir şekilde geçişini sağlayan yarı geçirgen bir tabakadan oluşmaktadır. Membrana giren su, besleme suyu ve membran içinden geçen su süzüntü olarak adlandırılır. Membran teknolojilerinin; boyarmaddelerin temizlenmesi, boya oluşumu için kullanılan yardımcı kimyasalların tekrar kullanılabilmesi ya da saflaştırılmış su üretimi potansiyeline sahip olması gibi avantajları vardır. Bu yöntem durulama, yoğunlaştırma ve en önemlisi boyayı atıktan uzaklaştırma yeteneğine sahiptir (Mishra and Tripathy, 1993; Xu and Lebrun, 1999). Diğer metotlarla kıyaslandığında; mikrobiyal aktiviteye, sıcak ve elverişsiz kimyasal ortamlara dayanıklılık gibi bazı üstünlükleri vardır. Ayırıştırılmadan sonra kalan yoğunlaşmış kalıntıların bertaraf problemleri, yüksek yatırım maliyeti, membran değişimi ve olası tıkanıklık problemleri ise bu metodun dezavantajlarıdır.

Membranlar çok ince olmakla beraber, yoğunluklarına bağlı olarak sahip oldukları boşluk yapısına göre organik veya inorganik yapıdaki iyon veya moleküllere geçişi sağlar veya sağlamaz. Membran sistemlerin çalışma prensibi, aralarında yarı geçirgen membran bulunan, farklı iyon konsantrasyonuna sahip olan iki çözeltinin osmotik basınç yardımıyla iyon konsantrasyonlarının eşitlenmesidir. Membran sistemleri, ultrafiltrasyon, ters osmoz ve nanofiltrasyon olarak sıralanabilir.

**Ultrafiltrasyon:** Ultrafiltreleme boyanın ve suyun geri kazanımı ya da yeniden kullanım olasılığı gibi avantajlara sahiptir. Membranın uzaklaştırma özellikleri membran kalınlığı ve döküm parametrelerinden etkilenir. Boya ayırma katsayısı, çözücü buharlaşma zamanı arttığında ve dökme solüsyonunun ısı azaldığında artar. 45 °C ilk sıcaklıkta ve 60 saniye çözücü buharlaşma zamanında dökme solüsyonlardan hazırlanan membranlar basınca ve uygulanan boya konsantrasyonlarına bakmaksızın % 95-100 arasında boya ayırma gerçekleştirirler. 90-100 µm kalınlıktaki polisülfon



membranlar literatürde rapor edilen en iyi taşıma özelliklerini göstermişlerdir (Ramachandra et al.).

**Ters Ozmoz:** Su arıtma endüstrisinde ters ozmoz, bazen suyun yarı geçirgen bir membrandan geçirilmeye zorlandığı bir işlem olan hiperfiltreleme olarak da ifade edilir. Ters ozmoz, iyonları ve daha geniş türleri boya banyosu atıklarından uzaklaştırmak için uygundur. Osmotik basınç farklılıkları bu uygulamaları sınırlamaktadır. Kentsel ve endüstriyel atıksuyun geri kullanımı için ters ozmoz fazla kullanılmamasına rağmen, deniz suyunun ve hafif tuzlu suyun tuzdan arındırılması için kullanılması oldukça yaygındır.

**Nanofiltrasyon:** Nanofiltrasyon, ters ozmoz ile ultrafiltreleme arasında membran ve performans özellikleri ile bir ayırma yöntemidir. Nanofiltrasyon membranları, negatif yüzeysel yüklerinden dolayı iyon seçicidir. Yani çok değerli anyonlar, tek değerli anyonlara göre daha sıkı tutulurlar. Nanofiltrasyon membranları kalınlığı 100 ile 300 µm arasında değişen ve yüksek poroziteli bir alt katman ile desteklenen filtreleme yüzeyinden oluşan asimetric bir yapıya sahiptir. Stoyko ve Pencho (1993), reaktif boya ile kirlenmiş suyu nanofiltrasyon yöntemini kullanarak, (85-90% boya tutma ve 30-45 L/hm<sup>2</sup> süzüntü akımı düşünülerek), saflaştırma çalışmaları yapmış ve suyun yeniden kullanımı için tatmin edici sonuçlar elde etmiştir. Tekstil endüstrisinde yapılan çalışmaların sonuçları, renk tutmanın DK1073 için yaklaşık % 99 olduğunu göstermiştir (Ramachandra et al.).

#### **4.2.2.2. Adsorpsiyon**

Adsorpsiyon yöntemleri, kirleticilerin giderilmesinde diğer yöntemlere göre daha iyi sonuçlar vermektedir. Gerek ekonomik olması, gerekse atıksudan boyarmadde uzaklaştırma veriminin yüksek olması bakımından tercih edilmektedir. Adsorpsiyonla renk gideriminde en çok aktif karbon yöntemi tercih edilmektedir. Aktif karbon dışında kullanılan adsorbanlar aktif kömür, silika jel, odun, boksit, selüloz türevleri, zeolit, bentonit, sepiyolit ve odun külü gibi kolay elde edilen ve ucuz olan adsorbanlardır (Bahar, 2011). Adsorpsiyon konusu Bölüm 5'de ayrıntılı olarak incelenmiştir.

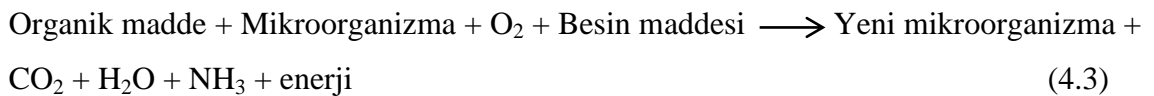
#### **4.2.2.3. İyon değişimi**

Henüz çok yaygın olarak kullanılan bir yöntem değildir. Bunun ana nedeni, bu yöntemin uygulandığında olumlu sonuç alınan boya sınıfının kısıtlı olmasıdır. Bu yöntemde; atıksu, mevcut değişim bölgeleri doğunluğa erişene kadar iyon değiştirici reçineler üzerinden geçer. Bu şekilde hem anyonik hem de katyonik boyalar uzaklaştırılabilmektedir. Yöntemin avantajları, rejenerasyonla adsorban kaybının bulunmaması, çözücünün kullanıldıktan sonra iyileştirilebilmesi ve çözünebilir boyaların etkin şekilde giderilebilmesidir. Her boya türü için uygun olmaması ve organik çözücülerden dolayı maliyetinin yüksek olması ise en büyük dezavantajlarıdır (Robinson et al., 2001).

#### **4.2.3. Biyolojik Yöntemler**

##### **4.2.3.1. Aerobik yöntem**

Aerobik parçalanma, çözülmüş oksijen varlığında mikroorganizmaların yaşamlarını devam ettirebilmeleri için ortamda bulunan organik ve inorganik maddeleri okside ederek kararlı hale getirmeleridir. Mikroorganizmalar, oksijen yardımıyla karbonlu bileşikleri parçalayarak CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O'ya dönüştürmektedirler. Azotlu bileşikler, ilk etapta amonyağa daha sonra da nitrat formuna dönüşürler.



##### **4.2.3.2. Anaerobik yöntem**

Anaerobik arıtma yöntemi, organik maddelerin oksijensiz ortamda anaerobik mikroorganizmalar tarafından parçalanması esasına dayanır. İlk aşamada, katı organik maddeler, sistemdeki bakterilerin hücre dışı enzim salgılarıyla hidrolize edilerek basit ve çözünebilir organik maddeler haline getirilirler. Bu fermantasyon ürünleri daha sonra asidojenik bakteriler tarafından kullanılır ve asetik asit, karbondioksit ve

moleküler hidrojen açığa çıkar. Son olarak metanojenik bakteriler tarafından asetik asit, karbondioksit ve metana dönüştürülerek gaz olarak ortamdaki uzaklaştırılır. Bu arıtma yöntemi genelde organik kirliliği yüksek olan atıksuların arıtılmasında kullanılmaktadır (Filibeli ve Ayol, 2000).

Boyarmaddelerin anaerobik parçalanması, özellikle aerobik ortamda parçalanamayan, suda çözünabilir reaktif azo boyarmaddelerin giderilmesinde etkilidir (Balcı, 2007).

Anaerobik arıtımın gerçekleşebilmesi için fazladan karbon kaynağına gerek vardır. İlave karbonun metan ve karbondioksit'e dönüştürülmesi sonucunda elektronlar açığa çıkmaktadır. Açığa çıkan bu elektronlar, elektron taşıma zincirinden son elektron alıcısına yani azo-reaktif boyaya taşınmaktadır ve burada boyayla reaksiyona girerek azo bağı kırılmaktadır. Böylece anaerobik parçalanma sonucunda azo boyarmaddelerdeki renkten sorumlu azo bağı kırılmakta ve renk giderimi gerçekleşmektedir (Robinson et al., 2001).

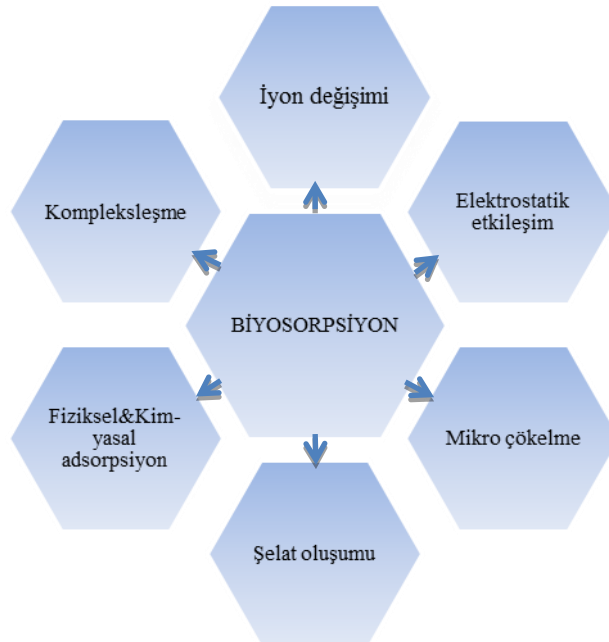
Azo bağı kırılmasıyla, anaerobik olarak parçalanamayan aromatik aminler de meydana gelebilmektedir. Oluşan bu aromatik aminler, boyarmaddeler üzerinde sitotoksik, mutajenik veya kanserojenik etkiler gösterebilmektedir. Bu nedenle anaerobik sistemler aerobik arıtmadan önce yer alan bir ön arıtım metodu olarak tavsiye edilmektedir. Bunun nedeni, aromatik aminlerin aromatik bileşiğin halkasını açarak hidroksilasyonla aerobik ortamda mineralize olabilmeleridir. Böylece, boyarmadde içeren atıksuların anaerobik-aerobik proseslerle arıtılması sonucunda etkili bir renk giderimi sağlanmakta ve anaerobik ortama karşı dirençli olan aminler aerobik basamakta ortadan kaldırılabilmektedir (O'Neill et al., 2000).

#### **4.2.3.3. Biyosorpsiyon**

Biyosorpsiyon, sulu ortamda kirlilik yaratan çeşitli bileşenlerin (organik, inorganik, metal iyonu vb.) biyolojik kökenli malzemeler tarafından (biyokütle, biyopolimer vb.) ortam pH'sına bağlı olarak aktif ya da pasif alınımı olarak

tanımlanmaktadır. Pasif alınımla, biyosorban yüzeyindeki aktif merkezlerle yüzey adsorpsiyonu, kompleks ve şelat oluşumu gibi mekanizmalarla gerçekleşirken, aktif alınımla ise kirleticinin hücre içine alınımı şeklinde olup, kovalent bağ oluşumu, yüzey çöktürme, redoks reaksiyonları, hücre zarında sitoplazmaya taşınım ve sitoplazmadaki protein, lipid gibi yapılara bağlanmayla olur (Kertmen, 2006; Çelik, 2011).

Biyosorpsiyon üzerine metal ve ilgili elementlerle ilgili birçok bilimsel araştırma yapılmıştır. Günümüzde ise pestisit, boya ve fenoller gibi çok çeşitli organik maddelerin uzaklaştırılmasında da bu yöntem uygulanabilmektedir (Aksu, 2005). Biyosorpsiyon, bir fizikokimyasal süreçtir ve bitkilerin hücre duvarlarında ve mikrobiyal hücrelerde meydana gelen metabolizmadan bağımsız birçok süreci içerir (Şekil 4.1). Biyosorpsiyonda, tarım ve endüstriyel atık biyokütle gibi doğada yaygın bulunan ve çok az işlem içeren malzemeler kullanılır (Asgher, 2011). Biyosorpsiyon, hızlı gelişen ve atıksulardaki yüksek miktarlardaki boya konsantrasyonunu çok daha düşük seviyelere düşüren bir son işlem sürecidir (Fu and Viraraghavan, 2002). Biyosorpsiyonla ilgili ayrıntılı bilgi Bölüm 6'da verilecektir.



**Şekil 4.1.** Biyosorpsiyon sürecinin içerdiği değişik mekanizmalar (Asgher, 2011).

## 5. ADSORPSİYON

### 5.1. Adsorpsiyon Teorisi

Adsorpsiyon, akışkan fazdaki atom, iyon veya moleküllerin bir katı yüzeyine transferine dayanan ve genellikle faz yüzeylerinde oluşan bir ayırma işlemidir. Bir katının veya sıvının sınır yüzeyindeki konsantrasyon değişimine adsorpsiyon adı verilir. Konsantrasyon değişimi artıyorsa pozitif adsorpsiyon, azalıyorsa negatif adsorpsiyon olarak adlandırılır. Özellikle çözücünün adsorplandığı durumlarda negatif adsorpsiyon gerçekleşmektedir. Adsorpsiyonun tersi olarak kabul edilen, tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılması olayına ise desorpsiyon denir. Çözünmüş maddenin katı yüzeyinde tutunması için, bu maddenin çözücünden alınması, çözücünün katı yüzeyinden uzaklaşması ve çözünmüş maddenin yüzeye bağlanması gerekir. Bu bağlamda yüzeyde konsantrasyonu artmış olan maddeye adsorplanan, yüzeyinde tutan maddeye de adsorban ya da adsorplayıcı madde denir (Berkem vd., 1994; Akkaya, 2005; Kaykioğlu and Debik, 2006).

Adsorpsiyon olayı absorpsiyon ile karıştırılmamalıdır. Adsorpsiyon süreci, ara yüzeyde birikme veya derişimin artmasıyla birlikte yürüyen, maddeyi bulunduğu fazdan ayırma işlemidir. Absorpsiyon ise maddenin bir fazdan diğerinin içine nüfuz etmesi şeklinde gerçekleşir. Bu iki olayın birlikte gerçekleştiği süreç için ise sorpsiyon terimi kullanılmaktadır (Weber, 1985).

Adsorpsiyon, adsorbanın yüzey molekülleri arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelir. Bir adsorpsiyon prosesinde etkin olan parametreler, adsorplanan madde ile adsorban yüzeyi arasında konsantrasyon, basınç ve elektrostatik yüklerin farklı olmasından meydana gelen kuvvetler ile adsorbanın yüzey özellikleridir. Çözeltide çözünmüş maddeler, atom ya da moleküllerin denkleşmemiş kuvvetleri tarafından adsorban yüzeyine tutulur ve böylece yüzey kuvvetleri dengelenmiş olur. Bunun sonucu olarak çözeltide çözünmüş maddelerin adsorpsiyonu gerçekleşir. Adsorpsiyon olayı sırasında açığa çıkan adsorpsiyon ısı, adsorban

yüzeyindeki doymamış kuvvetlerle adsorplanan tanecikler arasındaki etkileşmelerin sonucudur (Berkem ve Baykut, 1980; Sarıkaya, 1993).

## **5.2. Adsorpsiyonun Sınıflandırılması**

Adsorpsiyon, adsorplanan atom, iyon veya moleküller ile adsorban yüzey arasındaki bağlanma kuvvetlerine bağlı olarak, genelde fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon olmak üzere iki şekilde gerçekleşir.

### **5.2.1. Fiziksel adsorpsiyon**

Fiziksel adsorpsiyon, adsorplanan madde ve katı molekülleri arasında çekim kuvvetlerinin sonucu olarak kendiliğinden meydana gelen bir olaydır. Bu adsorpsiyon olayında, adsorplanan maddenin desorpsiyonu mümkündür. Fiziksel adsorpsiyonda atom, molekül ya da iyon şeklinde olabilen adsorplanan tanecikler ile katı yüzey arasında uzun mesafeli fakat zayıf olan Van der Waals kuvvetleri etkindir. Fiziksel adsorpsiyona sebep olan kuvvetler, bir gazın sıvılaşmasına neden olan kuvvetler ile aynı tiptedir. Fiziksel adsorpsiyon genellikle düşük sıcaklıklarda gözlenir ve adsorplanan madde katının kristal örgüsü içine girmez ve çözünmez, fakat yüzeyi tamamen kaplar. Ancak, adsorplanan madde katıyı ıslatma özelliğine sahipse ve katı da çok gözenekli ise, katının örgüsüne girebilir (Çiçek, 2007).

Fiziksel adsorpsiyon tek tabakalı ya da çok tabakalı olarak gerçekleşirken, genellikle hızlı ve ekzotermik bir süreçtir. Sıcaklık arttıkça fiziksel adsorpsiyon azalmaktadır (Erdem, 2010).

### **5.2.2. Kimyasal adsorpsiyon**

Kimyasal adsorpsiyon, adsorplanan moleküller ile adsorbanın yüzey molekülleri veya atomları arasında kimyasal bağların ve genellikle de kovalent bağların oluşmasıyla meydana gelmektedir. Bir aktivasyon enerjisi eşliğinde meydana geldiği için

aktiflenmiş adsorpsiyon adını da almaktadır. Kimyasal bağın uzunluğu değişebilir ve bilinen anlamda kimyasal bileşikler oluşmayabilir.

Kimyasal adsorpsiyonun hızı fiziksel adsorpsiyona göre daha düşük olup, hızını aktivasyon enerjisi belirlemektedir. Kimyasal adsorpsiyon tersinmez ve tek tabakalı olup genellikle yüksek sıcaklık aralığında gerçekleşir, ayrıca rejenerasyonu da zordur. Kimyasal adsorpsiyon, yüzeydeki aktif bölgelerin belirlenmesi ve yüzey reaksiyon kinetiği çalışmalarında önem kazanır (Çiçek, 2007; Erdem, 2010).

### **5.2.3. İyonik adsorpsiyon**

Seçimli olarak bir iyonun katı yüzeyine tutulması olayı elektrostatik çekim kuvvetlerinin oluşması ile açıklanır. İyon değişimi bu gruba girmektedir. İyon değişimi, belirli katılar ve elektrolit ile bir çözelti arasındaki iyonların tersinir değişimidir. Burada, zıt elektrik yüklerine sahip adsorban yüzeyi ile adsorplanan maddenin birbirini çekmesi önem kazanmaktadır. Elektrik yükü fazla olan iyonların ve küçük çaplı iyonların daha iyi adsorbe oldukları bilinmektedir. İyon değişimi olayı adsorpsiyondan daha karışık olsa da genel teknikler ve elde edilen sonuçlar çok benzerdir. Tüm bu adsorpsiyon çeşitlerine rağmen, bir adsorpsiyon işlemini tek bir adsorpsiyon çeşidi ile açıklamak zordur (Arslan, 2009; <http://mekremcakmak.com/files/adsor.pdf>, 03.03.2012).

### **5.3. Çözeltiden Adsorpsiyon**

Bir çözeltideki çözünmüş maddenin adsorpsiyonu, yüzey gerilimindeki değişiklikten ve elektrostatik kuvvetlerden kaynaklanır. Katı yüzeyindeki moleküllerde, denkleşmemiş kuvvetlerin olmasından ileri gelen doğal bir enerji oluşur. Ancak, bu enerji yüzeyin her noktasında eşit değildir. Sıvılarda ise katılardan farklı olarak, yüzeyle sıvının içi arasında dinamik bir denge bulunduğundan, serbest yüzey enerjisi her noktada aynıdır. Bir sıvı, çözünmeyen bir katı yüzeyi ile etkileştiğinde genellikle

her iki fazın molekülleri birbirini çeker ve ara yüzey gerilimi her iki fazın ayrı ayrı yüzey gerilimleri toplamından daha düşük olur (Öncü, 2006).

Bir çözeltideki çözünen maddenin dağılımı, yüzey tabakası ile sıvının içerisinde aynı değildir. Yüzey gerilimini düşüren maddeler su içerisinde bulunduğunda su moleküllerinin birbirine olan ilgisi, çözeltideki çözünen maddelere olan ilgisinden fazla olduğundan yüzeyde kolaylıkla birikirler. Bu birikme sonucu yüzeyde konsantrasyon artar ve bu durumda pozitif adsorpsiyon gerçekleşir. Aynı olay sıvı-sıvı ve katı-sıvı temas yüzeyinde de kendini gösterir. Suyun gerilimini artıran maddeler ise yüzeyden ayrılarak suya karışırlar. Bu durumda sınır yüzeyinde çözünen madde konsantrasyonu azalmış olur. Bu durumda negatif adsorpsiyon gerçekleşmiş olur. Deterjan türü maddeler suyun yüzey gerilimini önemli ölçüde düşürerek ıslatma gücünü artırırılar (Berkem vd., 1994; Uysal, 2010).

#### **5.4. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler**

Adsorpsiyonun etkili bir şekilde gerçekleşmesi için etkili olan bazı parametreler vardır. Adsorpsiyon sürecinde adsorpanlanan maddenin ve adsorbanın özellikleri, ortamın pH'ı ve sıcaklık bunlardan bazılarıdır.

Bütün katılar az veya çok adsorplama gücüne sahiptirler. Ancak, endüstride kullanılacak iyi bir adsorbanın taşınması gereken bazı özellikler vardır. Bunlar (Yücel, 1992) :

- Ucuz ve bol miktarda olması,
- Kolaylıkla rejenere edilerek tekrar kullanılabilmesi,
- Çözücü ile kimyasal reaksiyona girmemesi,
- Fiziksel dayanıklılığının olması,
- Adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olması,
- Bir karışımdan ayrılmak istenen maddelere karşı seçici olmasıdır.



Adsorplanan maddenin hidrofilik (suda çözünebilen) veya hidrofobik (suda az çözünen) yapıda olması da adsorpsiyonu etkiler. Hidrofilik bir madde, hidrofobik bir maddeye göre daha az adsorbe olur. Polar adsorplanan maddeler hidrofilitirler. Zeolit, poroz alümina, silika jel bunlara örnektir. Ayrıca karbon esaslı adsorplanan maddeler, polimer adsorplanan maddeler ve silikat gibi apolar adsorbanlar ise suya karşı hidrofobik özellik gösterirler.

Adsorpsiyon bir yüzey olayıdır. Bu nedenle maksimum adsorpsiyon miktarı spesifik yüzey alanı ile doğru orantılıdır. Spesifik yüzey alanı, toplam yüzey alanının adsorpsiyon için kullanılabilir kısmı olarak ifade edilir. Bu nedenle daha fazla gözenek hacmine sahip ve daha fazla tanecikli yapıda katı adsorbanların kullanımı da adsorpsiyon kapasitesini yükseltir. Bunu sağlamak için de genellikle katı adsorbanlar toz haline getirilerek kullanılır. Adsorbanın yüzey alanı, adsorbanın birim ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı ile belirlenir. Sonuç olarak, adsorbanın yüzey alanı genişledikçe adsorpsiyon kapasitesi de artmaktadır (Uysal, 2010).

pH, ortamdaki hidronyum ve hidroksil iyonlarının bir fonksiyonu olarak tanımlanabilir. Çözüldüden hidronyum ve hidroksil iyonlarının adsorplanmasıyla, adsorbanın yüzeyindeki yükün türüne bağlı olarak ortamdaki diğer iyonların adsorpsiyonu engellenmiş olur. Asidik pH'larda adsorban yüzeyinin pozitif yüklenme ihtimali yükseldiğinden yüzey, negatif yüklü iyonların adsorpsiyonu için daha uygun hale gelir. Bazik pH'larda ise pozitif yüklü iyonların adsorpsiyonunda artış olması beklenir (Naz, 2009).

Sıcaklığın adsorpsiyon üzerindeki etkisi, adsorpsiyon prosesinin endotermik ya da ekzotermik olmasına göre değişiklik gösterir. Eğer adsorpsiyon ekzotermik ise, sıcaklıktaki artış, adsorplanan madde miktarında veya adsorbanın adsorpsiyon kapasitesinde azalmaya neden olmaktadır. Adsorpsiyonun endotermik olduğu durumda ise, sıcaklığın yükselmesine bağlı olarak adsorbanın adsorpsiyon kapasitesinde artış meydana gelir (Bütün, 2006).

## 6. BİYOSORPSİYON

### 6.1. Biyosorpsiyona Giriş

1970'lerde artan çevresel farkındalık ve kaygılar, kirlenmiş atık suların masrafsız bir şekilde arıtılması için yeni tekniklerin araştırılmasına öncülük etmiştir. Atık suların arıtılmasındaki bu yeni teknoloji araştırmaları, çeşitli biyolojik maddelerin bağlama kapasitelerine dayanan biyosorpsiyona dikkati çekmiştir. Bugüne kadar biyosorpsiyon alanında yapılan araştırmalar, sıvı atıklar içeren metal veya boyaların arıtılmasında biyosorpsiyonu ideal bir alternatif olarak sunmaktadır. Doğal olarak oluşan biyokütle/adsorban ya da harcanmış biyokütle etkin bir şekilde kullanılabilirdiği için biyosorbanlar ilgi çekici olmuştur. Biyosorpsiyon, sulu ortamda kirlilik yaratan çeşitli bileşenlerin, biyolojik kökenli malzemeler tarafından ortam pH'sına bağlı olarak alınımı olarak tanımlanmaktadır (Ramachandra et al.).

Biyosorpsiyon teknolojisinin en önemli avantajlarından birinin ucuz biyosorbanlar kullanılarak boya derişiminin düşük seviyelere kadar azaltılması olduğu belirtilmektedir (Crini, 2006). Yeryüzündeki ormanlar ve bitkiler, okyanus ve tatlı sudaki plankton, alg ve balıklar, hayvanlar da dahil tüm yaşayan canlılar tamamen biyokütle olabilir (Ramachandra et al.).

Biyosorpsiyonda, sulu ortamdaki zararlı bileşenlerin uzaklaştırılmasında ölü veya canlı hücreler kullanılabilir. Ölü hücrelerin kullanıldığı biyosorpsiyon işlemi hücre metabolizmasından bağımsız bir süreç olup, adsorpsiyon, kompleks oluşumu ve iyon değişimi gibi mekanizmaları da içerebilmektedir (Volesky, 1990; van Driessel and Christov, 2002; Aksu, 2005). Canlı hücrelerin kullanıldığı biyosorpsiyon işlemi ise biyoakümülyasyon olarak adlandırılmaktadır. Biyoakümülyasyon, hücrenin metabolik aktivitesine bağımlı olan bir süreçtir ve bu süreçte kirleticilerin hücre duvarına bağlanmasının yanı sıra hücre içine alınması da söz konusudur (Kujan et al., 1995; Deng and Wilson, 2001; Koçberber and Dönmez, 2007).

Biyokümülyasyon uygulamaları, sürekli besi yeri gereksiniminin olması, canlı hücrenin kirleticilere karşı direnç göstermesi ve hücre içine alınan kirleticilerin toksik özellik göstermesi bakımından dezavantaj oluşturmaktadır. Ölü hücrelerin kullanıldığı biyosorpsiyon çalışmalarının ise, ölü hücrenin iyon değiştirebilme özelliği ile ilgili olan biyosorpsiyonun hızlı bir şekilde gerçekteşmesi, toksiste probleminin olmaması ve ölü hücrenin canlı hücreye nazaran çevre koşullarına daha toleranslı olması gibi önemli avantajları vardır (Çelik, 2011).

Biyosorpsiyon geleneksel tekniklerle karşılaştırıldığında bazı avantajlara sahiptir (Volesky, 1999). Bunlar:

- Maliyet: Biyosorbanlar genellikle atık ya da çokça bulunan maddelerden yapıldıkları için ucuzdur.
- Metal/Boya seçiciliği: Farklı biyokütlelerin metal/boya tutma performansları çok ya da az seçici olabilir. Bu; biyokütle türü, çözelti bileşimi, biyokütle hazırlama ve fizikokimyasal arıtma çeşidi gibi faktörlere dayanmaktadır.
- Yenilenebilmesi: Metal/boya geri dönüştürüldükten sonra biyosorbanlar tekrar kullanılabilir.
- Silaj üretimi olmaması: Çöktürme gibi diğer birçok teknikte olduğu gibi biyosorpsiyon ile oluşan silajda ikincil bir problem yoktur.
- Rekabetçi performansı: Biyosorpsiyon en benzer yöntem olan iyon değişimi ile karşılaştırılabilir bir performansa sahiptir. İyon değişimi oldukça pahalıdır ve biyosorpsiyonun düşük masraflı olması onu daha çekici yapmaktadır.

Biyosorpsiyon hem teknik hem de ekonomik anlamda tercih edilen bir yöntemdir. İlk önce radyoaktivite ve metal iyonlarının giderilmesi üzerine biyosorpsiyon çalışmaları yapılmış, daha sonra tekstil atıksularından boya gideriminin önem kazanması ile çalışmalar bu alana da kaymıştır. Bu çalışmalar sonucu elde edilen yüksek verim ve maliyetin düşük olması bu yöntemin üstünlüğünü artırmıştır (Geçgel, 2009)

## 6.2. Biyosorpsiyonda Kullanılan Biyosorbanlar

Biyolojik kökenli biyokütlelerin metal ve boyarmadde gibi kirleticilere olan ilgisi, bunların biyosorban olarak kullanım olanaklarını akla getirmiştir. Biyosorpsiyon işleminde kullanılan biyosorbanların; ucuz, etkili ve kolay elde edilebilir olması önemlidir. Aktif çamur, endüstriyel kökenli fabrika atıkları, fermantasyon artıkları, fungal, bakteriyel veya algal biyokütleler gibi materyaller biyosorban olarak değerlendirilebilir (Volesky, 1990; Wase and Forster, 1997).

Çizelge 6.1'de çeşitli biyosorbanların maksimum biyosorpsiyon kapasitelerine örnekler verilmiştir (Sharma et al., 2011).

**Çizelge 6.1.** Çeşitli biyosorbanların boyarmadde biyosorpsiyon kapasiteleri.

Biyosorban	Boyarmadde	pH	Biyosorpsiyon Kapasitesi	Referans
Pirinç kabuğu	Indigo karmine	5.4	65.90 mg g <sup>-1</sup>	(Lakshmi et al., 2009)
Aktif karbon – RHC	Asit sarı 36	3.0	86.90 mg g <sup>-1</sup>	(Malik, 2003)
Pirinç kabuğu	$\alpha$ -picoline	7.0	15.46 mg g <sup>-1</sup>	(Lataye et al., 2009)
Aktif karbon	Kristal viyole	10.8	64.80 mg g <sup>-1</sup>	(Mohanty et al., 2006)
Aktif karbon - RHS	Kristal viyole	10.8	61.60 mg g <sup>-1</sup>	(Mohanty et al., 2006)
Aktif karbon - RHZ	Asit mavi	2.0	55.40 mg g <sup>-1</sup>	(Mohamed, 2004)
Pirinç kabuğu	Kongo kırmızı	6.0	$\approx$ 14.00 mg g <sup>-1</sup>	(Han et al., 2008)
Pirinç kabuğu	Safran	7.0	178.10 mg g <sup>-1</sup>	(Kumar and Sivanesan, 2007)
Pirinç kabuğu külü	Brilliant yeşil	3.0	26.20 mg g <sup>-1</sup>	(Mane et al., 2007a)
Şeker kamışı küspesi	Metilen mavi	5.8	34.20 mg g <sup>-1</sup>	(Filho et al., 2007)
Şeker kamışı küspesi	Metilen mavi	7.0	99.60 mg g <sup>-1</sup>	(Raghuvanshi et al., 2004)
Şeker kamışı küspesi	Metil kırmızı	7.0	54.60 mg g <sup>-1</sup>	(Azhar et al., 2005)
Aktif karbon	Asit oranj 10	7.0	5.78 mg g <sup>-1</sup>	(Tsai et al., 2001)
Şeker kamışı küspesi	Bazik viyole 3	7.0	3.79 mg g <sup>-1</sup>	(Khattri and Singh, 2000)
Aktif karbon	Asit mavi 80	7.0	112.30 mg g <sup>-1</sup>	(Choy et al., 2000)
Aktif karbon	Asit kırmızı 114	7.0	103.30 mg g <sup>-1</sup>	(Choy et al., 2000)
Aktif karbon	Asit sarı 117	7.0	155.80 mg g <sup>-1</sup>	(Choy et al., 2000)
Aktif karbon	Reaktif mavi 2	7.0	0.27 mmol g <sup>-1</sup>	(Al-Degs et al., 2008)

**Çizelge 6.1.** devam ediyor

Aktif karbon	Reaktif sarı 2	7.0	0.24 mmol g <sup>-1</sup>	(Al-Degs et al., 2008)
Aktif karbon	Reaktif kırmızı 4	7.0	0.11 mmol g <sup>-1</sup>	(Al-Degs et al., 2008)
Aktif karbon	Metilen mavi	3.0	0.93 mmol g <sup>-1</sup>	(Wang and Zhu, 2007)
Aktif karbon	Kristal viyole	3.0	0.43 mmol g <sup>-1</sup>	(Wang and Zhu, 2007)
Aktif karbon	Rodamin B	3.0	0.48 mmol g <sup>-1</sup>	(Wang and Zhu, 2007)
Uçucu kül SFA	Metilen mavi	5.0	2.40×10 <sup>-3</sup> mol g <sup>-1</sup>	(Janoš et al., 2003)
Uçucu kül CFA	Rodamin B	5.0	1.00×10 <sup>-3</sup> mol g <sup>-1</sup>	(Janoš et al., 2003)
Pamuk atığı	Bazik mavi	7.0	277.00 mg g <sup>-1</sup>	(McKay et al., 1999)
Uçucu kül	Asit oranj 7	7.0	4.00 µg g <sup>-1</sup>	(Albanis et al., 2000)
Uçucu kül	Pirdin	6.0	31.06 mg g <sup>-1</sup>	(Lataye et al., 2006)
Uçucu kül	Brilliant yeşil	3.0	65.9 mg g <sup>-1</sup>	(Mane et al., 2007b)
Uçucu kül	Metomega krom	7.0	742.80 µg g <sup>-1</sup>	(Gupta and Shukla, 1996)
Sulu çamur	Metilen mavi	4.0	3.5×10 <sup>-6</sup> mol g <sup>-1</sup>	(Weng and Pan, 2006)
Sulu çamur	Reaktif mavi 2	7.0	250.00 mg g <sup>-1</sup>	(Aksu, 2001)
Sulu çamur	Reaktif sarı 2	7.0	333.30 mg g <sup>-1</sup>	(Aksu, 2001)
İpekböceği kozası	Bazik mavi 4	7.0	6.33 mmol g <sup>-1</sup>	(Noroozi et al., 2008)
Aktif karbon (bitki elyafı)	Reaktif kırmızı	6.1	200.00 mg g <sup>-1</sup>	(Senthilkumaar et al., 2006)
Aktif karbon (Pirinç kabuğu)	Malahit yeşil	10.2	1.49 mmol g <sup>-1</sup>	(Guo et al., 2003)
Metal hidroksit çamuru	Reaktif kırm. 141	8.5	45.00 mg g <sup>-1</sup>	(Netpradit et al., 2004)
Uçucu kül	Metilen mavi	5.0	3.47 mmol kg <sup>-1</sup>	(Woolard et al., 2002)
Buğday samanı	Remazol kırmızı	7.0	2.50 mg g <sup>-1</sup>	(Nigam et al., 2000)
Buğday samanı	Remazol siyah B	7.0	2.10 mg g <sup>-1</sup>	(Nigam et al., 2000)
Mısır koçanı	Remazol kırmızı	7.0	0.60 mg g <sup>-1</sup>	(Nigam et al., 2000)
Mısır koçanı	Remazol siyah B	7.0	0.60 mg g <sup>-1</sup>	(Nigam et al., 2000)
Aktif karbon CC-1	Asit mavi 80	7.4	333.30 mg g <sup>-1</sup>	(Valix et al., 2004)
Keten tohumu yağı	Bazik mavi 41	7.0	303.10 mg g <sup>-1</sup>	(Liversidge et al., 1997)
Mısır koçanı	Boya karışımı	7.0	4.60 mg g <sup>-1</sup>	(Robinson et al., 2002)
Arpa kabuğu	Boya karışımı	7.0	8.30 mg g <sup>-1</sup>	(Robinson et al., 2002)
Beyaz kül	Kongo kırmızı	7.0	171.00 mg g <sup>-1</sup>	(Chou et al., 2001)
Toprak adsorban	Kongo kırmızı	7.0	31.70 mg g <sup>-1</sup>	(Chou et al., 2001)
Cüruf	Bazik mavi 9	11.0	9.95 mg g <sup>-1</sup>	(Ramakrishna and Viraraghavan, 1997)
Karbonlanmış adsorban	Asit mavi 113	7.0	221.20 mg g <sup>-1</sup>	(Jain et al., 2003)
İpekli pamuk karbon	Malahit yeşil	4.9	222.50 mg g <sup>-1</sup>	(Kadirvelu et al., 2003)
Hindistancevizi talaşı	Rodamin B	3.2	247.50 mg g <sup>-1</sup>	(Kadirvelu et al., 2003)
Mısır koçanı karbon	Rodamin B	3.2	206.60 mg g <sup>-1</sup>	(Kadirvelu et al., 2003)
Muz kabuğu karbon	Rodamin B	3.2	206.60 mg g <sup>-1</sup>	(Kadirvelu et al., 2003)
Buğday samanı	Metilen mavi	7.0	312.50 mg g <sup>-1</sup>	(Gong et al., 2008)
Ay çekirdeği yağı – AC1	Metilen mavi	6.0	10.21 mg g <sup>-1</sup>	(Karagöz et al., 2008)

### Çizelge 6.1. devam ediyor

Akt. karbon (badem kabuğu)	Metilen mavi	7.0	1.33 mg g <sup>-1</sup>	(Aygün et al., 2003)
Akt. karbon (kayısı çekirdeği)	Metilen mavi	7.0	4.11 mg g <sup>-1</sup>	(Aygün et al., 2003)
Akt. karbon (fındık kabuğu)	Metilen mavi	7.0	8.82 mg g <sup>-1</sup>	(Aygün et al., 2003)
Akt. karbon (ceviz kabuğu)	Metilen mavi	7.0	3.53 mg g <sup>-1</sup>	(Aygün et al., 2003)
Kabuk	Safran	7.0	1119.00 mg g <sup>-1</sup>	(McKay et al., 1999)
Saç	Safran	7.0	190.00 mg g <sup>-1</sup>	(McKay et al., 1999)
Kömür	Safran	7.0	120.00 mg g <sup>-1</sup>	(McKay et al., 1999)
Kabuk	Metilen mavi	7.0	914.00 mg g <sup>-1</sup>	(McKay et al., 1999)
Pirinç kabuğu	Metilen mavi	7.0	312.00 mg g <sup>-1</sup>	(McKay et al., 1999)
Pamuk atığı	Metilen mavi	7.0	270.00 mg g <sup>-1</sup>	(McKay et al., 1999)
Saç	Metilen mavi	7.0	158.00 mg g <sup>-1</sup>	(McKay et al., 1999)
Kömür	Metilen mavi	7.0	250.00 mg g <sup>-1</sup>	(McKay et al., 1999)
Çekirdek özü	Asit viyole	3.0	1.60 mg g <sup>-1</sup>	(Namasivayam et al., 2001)
Çekirdek özü	Asit brilliant mavi	3.0	16.60 mg g <sup>-1</sup>	(Namasivayam et al., 2001)
Çekirdek özü	Rodamin B	3.0	203.20 mg g <sup>-1</sup>	(Namasivayam et al., 2001)
Pirinç kabuğu	Safran	7.0	838.00 mg g <sup>-1</sup>	(McKay et al., 1999)
Pamuk atığı	Safran	7.0	875.00 mg g <sup>-1</sup>	(McKay et al., 1999)
Şeker kamışı tozu	Bazik viyole 10	7.0	50.4 mg g <sup>-1</sup>	(Ho et al., 2005a)
Şeker kamışı tozu	Bazik viyole 1	7.0	13.9 mg g <sup>-1</sup>	(Ho et al., 2005a)
Şeker kamışı tozu	Bazik yeşil 4	7.0	20.6 mg g <sup>-1</sup>	(Ho et al., 2005a)
Pamuk	Direkt kırmızı 28	7.0	1×10 <sup>-2</sup> kg g <sup>-1</sup>	(Sawada and Ueda, 2003)
Bambu tozu karbon	Metilen mavi	7.4	143.20 mg g <sup>-1</sup>	(Kannan and Sundaram, 2001)
Hindistancevizi kabuğu	Metilen mavi	7.4	277.90 mg g <sup>-1</sup>	(Kannan and Sundaram, 2001)
Groundnut kabuğu karbon	Metilen mavi	7.4	164.90 mg g <sup>-1</sup>	(Kannan and Sundaram, 2001)
Pirinç kabuğu karbon	Metilen mavi	7.4	343.50 mg g <sup>-1</sup>	(Kannan and Sundaram, 2001)
Saman karbon	Metilen mavi	7.4	472.10 mg g <sup>-1</sup>	(Kannan and Sundaram, 2001)
Şeker kamışı tozu	Metilen mavi	7.0	96.56 mg g <sup>-1</sup>	(Raghuvanshi et al., 2004)
Aktive şeker kamışı tozu	Metilen mavi	7.0	99.63 mg g <sup>-1</sup>	(Raghuvanshi et al., 2004)
Lignin (şeker kamışı tozu)	Metilen mavi	4.5	16.50 mg g <sup>-1</sup>	(Filho et al., 2007)
Pirinç kabuğu	Rodamin B	2.1	5.87×10 <sup>-5</sup> mg g <sup>-1</sup>	(Jain et al., 2007)
Buğday kepeği karbon	Metilen mavi	2.5	222.20 mg g <sup>-1</sup>	(Özer and Dursun, 2007)

Çizelge 6.2’de çeşitli bitki atıklarının boyarmadde biyosorpsiyonu için maksimum biyosorpsiyon kapasiteleri verilmiştir (Sharma et al., 2011).

**Çizelge 6.2.** Çeşitli bitki atıklarının maksimum biyosorpsiyon kapasiteleri.

Biyosorban	Boyarmadde	pH	Biyosorpsiyon Kapasitesi	Referans
<i>Azadirachta indica</i> Yaprak tozu	Rodamin B	7.2	25.80 mg g <sup>-1</sup>	(Sarma et al., 2008)
<i>Azadirachta indica</i> Yaprak tozu	Kongo kırmızı	6.7	128.30 mg g <sup>-1</sup>	(Bhattacharyya and Sharma, 2004)
Aktive çöl bitkisi	Metilen mavi	6.4	23.00 mg g <sup>-1</sup>	(Bestani et al., 2008)
Guava yaprak tozu	Metilen mavi	7.0	95.10 mg g <sup>-1</sup>	(Ponnusami et al., 2008)
Çay atığı	Metilen mavi	4.3	85.16 mg g <sup>-1</sup>	(Uddin et al., 2009)
Palmiye ağacı	Metilen mavi	7.0	90.90 mg g <sup>-1</sup>	(Ahmad et al., 2007)
Palmiye çekirdeği lifi	Metilen mavi	7.1	49.96 mg g <sup>-1</sup>	(Ofomaja, 2008)
Fern bitkisi	Bazik kırmızı 13	7.0	408.00 mg g <sup>-1</sup>	(Ho et al., 2005b)
Ceviz talaşı	Asit mavi 25	7.0	36.98 mg g <sup>-1</sup>	(Ferrero, 2007)
Kiraz talaşı	Asit mavi 25	7.0	31.98 mg g <sup>-1</sup>	(Ferrero, 2007)
Meşe talaşı	Asit mavi 25	7.0	27.85 mg g <sup>-1</sup>	(Ferrero, 2007)
Çam kozalağı talaşı	Asit mavi 25	7.0	26.19 mg g <sup>-1</sup>	(Ferrero, 2007)
Karbon talaşı	Asit sarı 36	3.0	183.80 mg g <sup>-1</sup>	(Malik, 2003)
Çam talaşı (işlenmemiş)	Asit sarı 132	3.5	398.80 mg g <sup>-1</sup>	(Özacar and Şengil, 2005)
Çam talaşı (işlenmemiş)	Asit mavi 256	3.5	280.30 mg g <sup>-1</sup>	(Özacar and Şengil, 2005)
Avokado çekirdek tohumu- AGAP	Bazik mavi 41	7.0	72.60 mg g <sup>-1</sup>	(Elizalde-González et al., 2007)
Avokado çekirdek tohumu- AGAP1	Bazik mavi 41	7.0	43.40 mg g <sup>-1</sup>	(Elizalde-González et al., 2007)
Avokado çekirdek tohumu - AGAP800	Bazik mavi 41	7.0	67.10 mg g <sup>-1</sup>	(Elizalde-González et al., 2007)
Avokado çekirdek tohumu - AGAP1000	Bazik mavi 41	7.0	130.20 mg g <sup>-1</sup>	(Elizalde-González et al., 2007)
Avokado çekirdek tohumu - AGAP-P-800	Bazik mavi 41	7.0	125.30 mg g <sup>-1</sup>	(Elizalde-González et al., 2007)
Avokado çekirdek tohumu - AGAP-P-N-800	Bazik mavi 41	7.0	86.60 mg g <sup>-1</sup>	(Elizalde-González et al., 2007)
Talaş (Formaldehitte işlenmiş)	Malahit yeşil	7.0	27.00 mg g <sup>-1</sup>	(Garg et al., 2003)

**Çizelge 6.2.** devam ediyor

Talaş (Sülfürik asitle işlenmiş)	Malahit yeşil	9.0	59.70 mg g <sup>-1</sup>	(Garg et al., 2003)
Tahta	Bazik mavi 69	7.0	77.00 mg g <sup>-1</sup>	(Ho and McKay, 1998a)
Tahta	Asit mavi 25	7.0	6.14 mg g <sup>-1</sup>	(Ho and McKay, 1998a)
Mansonya tahta	Metilen mavi	10.0	33.44 mg g <sup>-1</sup>	(Ofomaja, 2008a)
Talaş	Metilen viyole	10.0	21.65 mg g <sup>-1</sup>	(Ofomaja, 2008a)
Okaliptüs kabuğu	Remazol BB	2.0	34.10 mg g <sup>-1</sup>	(Morais et al., 1999)
Tahta talaşı	Remazol kırmızı	7.0	2.80 mg g <sup>-1</sup>	(Nigam et al., 2000)
Tahta talaşı	Remazol siyah B	7.0	3.30 mg g <sup>-1</sup>	(Nigam et al., 2000)
Kayın ağacı talaşı (CaCl <sub>2</sub> işlenmiş)	Metilen mavi	11.0	13.02 mg g <sup>-1</sup>	(Batzias and Sidiras, 2004)
Kayın ağacı talaşı (CaCl <sub>2</sub> işlenmiş)	Bazik kırmızı 22	11.0	23.90 mg g <sup>-1</sup>	(Batzias and Sidiras, 2004)
Kayın ağacı talaşı	Metilen mavi	11.0	9.78 mg g <sup>-1</sup>	(Batzias and Sidiras, 2004)
Kayın ağacı talaşı	Bazik kırmızı 22	11.0	20.20 mg g <sup>-1</sup>	(Batzias and Sidiras, 2004)
Neem yaprağı tozu	Brilliant yeşil	7.0	0.55 mmol g <sup>-1</sup>	(Bhattacharyya and Sarma, 2003)
Tahta talaşı – işlenmemiş	Metilen mavi	5.0	55.00 µmol g <sup>-1</sup>	(Janos et al., 2009)
Tahta talaşı– HCl işlenmiş	Metilen mavi	5.0	39.00 µmol g <sup>-1</sup>	(Janos et al., 2009)
Tahta talaşı – Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> işlenmiş	Metilen mavi	5.0	184.00 µmol g <sup>-1</sup>	(Janos et al., 2009)
Tahta talaşı – NaHPO <sub>4</sub> işlenmiş	Metilen mavi	5.0	91.00 µmol g <sup>-1</sup>	(Janos et al., 2009)
Tahta talaşı – işlenmemiş	Egasit oranj	5.0	33.00 µmol g <sup>-1</sup>	(Janos et al., 2009)
Tahta talaşı – HCl işlenmiş	Egasit oranj	5.0	36.00 µmol g <sup>-1</sup>	(Janos et al., 2009)
Tahta talaşı – Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> işlenmiş	Egasit oranj	5.0	211.00 µmol g <sup>-1</sup>	(Janos et al., 2009)
Tahta talaşı – NaHPO <sub>4</sub> işlenmiş	Egasit oranj	5.0	111.00 µmol g <sup>-1</sup>	(Janos et al., 2009)
talaş	Metilen mavi	7.0	62.40 mg g <sup>-1</sup>	(Garg et al., 2004)

**6.3. Boyarmadde Biyosorpsiyonunu Etkileyen Faktörler**

Biyosorpsiyon çalışmalarında; çözeltinin pH değeri, sıcaklık, biyosorban miktarı ve tanecik boyutu, karıştırma hızı, başlangıç boyarmadde derişimi ve önişlem/modifikasyon gibi parametreler kullanılan biyosorbanın biyosorpsiyon kapasitesini etkilemektedir.



### **6.3.1. Ortamın pH değeri**

Biyosorpsiyon olayının gerçekleştiği çözeltinin pH'ı, biyosorpsiyon kapasitesini etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Farklı pH'larda adsorban maddenin yüzey yükü değiştiği için buna bağlı olarak da biyosorpsiyon kapasitesi değişir (Yörükoğulları, 1997). Biyosorpsiyon kapasitesinin, asidik boyarmaddeler için düşük, bazik boyarmaddeler için ise yüksek pH değerlerinde arttığı belirtilmektedir. pH, biyosorpsiyon kapasitesinin yanı sıra boyarmaddelerin rengini ve çözünürlüğünü de etkileyebilmektedir (Fu and Viraraghavan, 2002; O'mahony et al., 2002).

### **6.3.2. Sıcaklık**

Biyosorpsiyon kapasitesi sıcaklığın artmasıyla artabilmekte veya azalabilmektedir. Çeşitli tekstil sularının yüksek sıcaklıkta çevreye salınması bu nedenle önem arz eder. Genellikle fungal biyokütlelerle yapılan biyosorpsiyon çalışmalarında, sıcaklığın artmasıyla birlikte biyokütlenin biyosorpsiyon kapasitesinin de arttığı bildirilmiştir (Zhou and Banks, 1993; Banat et al., 1996; Annadurai et al., 2002; Kaushik and Malik, 2009).

### **6.3.3. Biyosorban miktarı ve tanecik boyutu**

Kullanılan biyosorban miktarı arttıkça, kirliliğe neden olan maddenin tutunabileceği yüzey alanı da arttığından biyosorpsiyon verimi biyokütle doygunluğa ulaşana kadar yükselmektedir.

Biyosorbanların tanecik boyutu küçüldükçe daha büyük yüzey alanına sahip olurlar. Böylece, kirliliğin tutulabileceği aktif merkezlerin artmasıyla birlikte biyosorpsiyon kapasitesi de artmaktadır (Chu and Chen, 2002; Gong et al., 2005).

#### **6.3.4. İyonik şiddet**

Tekstil atıksularında bulunan yabancı iyonlar (çeşitli tuzlar, metal iyonları, alkali, asit gibi kirleticiler), biyokütlenin bağlanma bölgelerine bağlanabilmek için boya molekülleriyle yarışabildiği gibi tam tersine biyosorpsiyonu aktif hale de getirebilmektedir (Zhou and Banks, 1993; O'mahony et al., 2002).

#### **6.3.5. Adsorplanan madde ve çözücünün özellikleri**

Çözünmüş madde çözücü sistemine ne kadar kuvvetli bağlanmışsa, yani hidrofobik özellikleri ne kadar zayıfsa, yüzeye tutunma eğilimi o kadar az olur. İnorganik bileşikler, genellikle hidrofilik yapılarından dolayı hidrofobik maddelere göre daha az adsorplanırlar (Yörükoğulları, 1997).

#### **6.3.6. Başlangıç boyarmadde derişimi**

Başlangıç boyarmadde derişimi arttığında, biyokütleye bağlanabilecek boyarmadde molekülü sayısı da arttığından, biyokütlenin biyosorpsiyon kapasitesinde de artış gözlemlenmektedir. Maksimum doygunluğa ulaşıldığında ise, artan boyarmadde derişimi artık biyosorbanın kapasitesini etkilememektedir (Çelik, 2011).

#### **6.3.7. Önişlem/Modifikasyon**

Biyosorbanın ucuz ve etkili olması biyosorpsiyon uygulamalarında aranılan en önemli özelliklerdir. Bu amaçla, biyosorbanın özelliklerini geliştirmek ve değiştirmek için biyosorban üzerinde bazı fiziksel ve kimyasal işlemler uygulanmaktadır. Yapılan çalışmalarda, biyokütle üzerine yapılan bu işlemlerin biyosorpsiyon kapasitesini artırdığı gözlemlenmiştir. Önişlem/modifikasyon sonucunda biyokütlerdeki bağlanma bölgelerinin artırılması veya açığa çıkarılması sağlanmaktadır. Böylece biyokütle ve kirletici arasındaki etkileşim artırılarak biyosorpsiyon verimi de artırılmaktadır

(Volesky, 1990; Wase and Forster, 1997; Fu and Viraraghavan, 2002; Aksu, 2005; Zeroual et al., 2006; Bayramoglu and Arica, 2007).

#### **6.4. Biyosorpsiyon Kinetiği**

Biyosorpsiyon, biyolojik kökenli materyallerle yapılan adsorpsiyon işlemi olduğundan adsorpsiyon sürecine ait basamaklar bu yöntem için de geçerlidir. Biyosorpsiyonun kontrol mekanizması ve dinamiğini yorumlamak için biyosorpsiyonda hız belirleme basamağını bilmek gerekir. Kinetik inceleme, hız basamağının belirlenmesi için oldukça önemlidir (Ho and McKay, 1999).

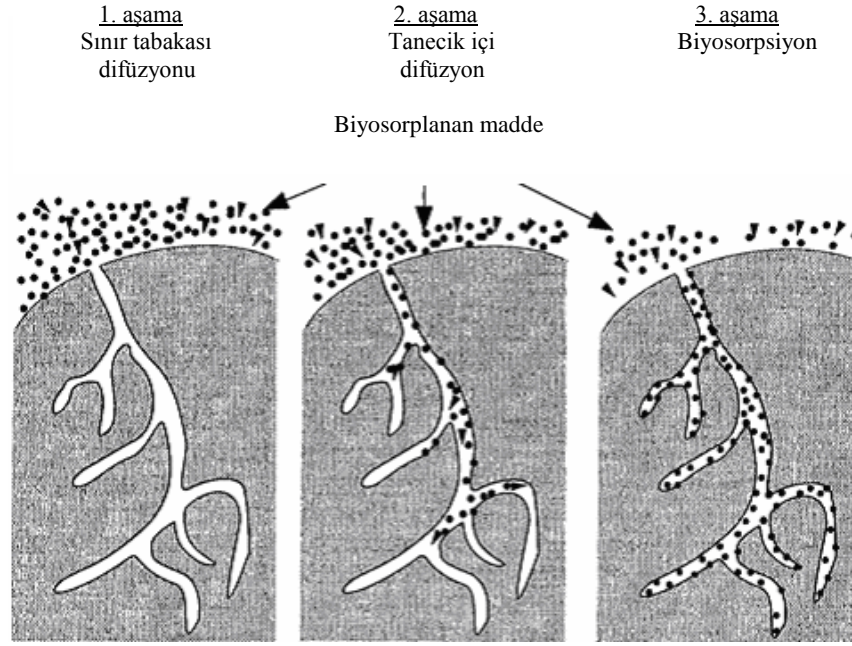
Bir çözeltide bulunan maddenin biyosorban tarafından biyosorplanması aşağıda verilen üç temel basamağı içermekte ve en yavaş gerçekleşen basamak biyosorpsiyonun hızını belirleyen basamak olarak değerlendirilmektedir:

1. Dış kütle transferi (sınır tabakası difüzyonu): Biyosorplanan madde yığın çözelti fazından sıvı film tabakasından geçerek biyosorbanın dış yüzeyine doğru transfer olur.
2. Tanecik içi difüzyon: Biyosorplanan madde, biyosorbanın gözenekleri içerisine hareket ederek biyosorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler.
3. Biyosorpsiyon: Biyosorbanın gözenek yüzeyi üzerinde biyosorpsiyon gerçekleşir.

Bu üç mekanizmayı içeren bir biyosorpsiyon sistemi Şekil 6.1'de şematik olarak gösterilmektedir ([www.ees.ufl.edu/homepp/cywu/env4121/adsorption.ppt](http://www.ees.ufl.edu/homepp/cywu/env4121/adsorption.ppt)).

Son basamak hızlı gerçekleştiğinden, hız belirleyici basamaklar genellikle sınır tabakası difüzyonu ve tanecik içi difüzyonu basamağıdır. Sınır tabakası difüzyonu biyosorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında, tanecik içi difüzyon ise biyosorpsiyon işleminin geri kalan uzun bir süresinde meydana geldiği için, biyosorpsiyon hızını tam

olarak etkileyen basamağın tanecik içi difüzyon olduğu söylenebilir (Başbüyük and Forster, 2003; Keskinan et al., 2003).



**Şekil 6.1.** Yüzey biyosorpsiyon kinetiğinin şematik gösterimi.

Biyosorpsiyon kinetiğini belirlemede en yaygın olarak kullanılan kinetik modelleri; Lagergren-birinci-derece ve yalancı-ikinci-derece kinetik modelleri ve tanecik içi difüzyon modelidir (Erdem, 2010; Uysal, 2010).

#### 6.4.1. Lagergren - yalancı - birinci dereceden kinetik modeli

Lagergren yalancı-birinci-dereceden kinetik modeline göre biyosorpsiyon hızı biyosorbanın yüzeyindeki boşluk sayısı ile doğrusal orantılıdır. Bu modele ait denklem aşağıda verilmiştir (Lagergren, 1898) :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (6.1)$$

Burada;

$q_e$  : denge zamanında biyosorplanan maksimum madde miktarı ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$q_t$  : farklı t zamanlarında biyosorplanan madde miktarı ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$k_1$  : yalancı-birinci-dereceden hız sabiti ( $\text{dk}^{-1}$ )

$t$  : süre (dk)

Eşitlik 6.1'in  $t = 0$ 'da ve  $q_t = 0$  ve  $t = t$ 'de  $q_t = q_t$  sınır koşulları için integrasyon sonucu;

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (6.2)$$

eşitliği elde edilir.

Bu eşitlikten yararlanarak  $\ln(q_e - q_t)$  değerleri zamana ( $t$ ) karşı grafiğe geçirilirse, elde edilen doğrunun eğimi  $-k_1$ 'i ve kesim noktası ise  $\ln q_e$ 'yi verir (Erdem, 2010).

#### 6.4.2. Yalancı ikinci dereceden kinetik modeli

Yalancı-ikinci-dereceden kinetik model için biyosorpsiyon hız eşitliği aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (6.3)$$

Burada;

$q_e$  : denge zamanında biyosorplanan maksimum madde miktarı ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$q_t$  : farklı t zamanlarında biyosorplanan madde miktarı ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$k_2$  : yalancı-ikinci-dereceden hız sabiti ( $\text{mg g}^{-1} \text{dk}^{-1}$ )

$t$  : süre (dk)

$t = 0$ 'da  $q_t = 0$  ve  $t = t'$ 'de  $q_t = q_t$  sınır koşulları için integrasyonu sonucu;

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (6.4)$$

eşitliği elde edilir. Eşitlik 6.4'ün yeniden düzenlenmesi sonucu yalancı-ikinci-dereceden kinetik modelin doğrusal formu olan Eşitlik 6.5 elde edilir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (6.5)$$

Eşitlik 6.5'ten yararlanarak  $t'$ 'ye karşı  $t/q_t$  grafiği çizilirse, eğim  $1/q_e$ , ordinatı kesim noktası da  $1/k_2 q_e^2$  olan bir doğru elde edilir. Deneylemlerden elde edilen veriler grafikler yardımıyla değerlendirilerek biyosorpsiyona en uygun kinetik model ve biyosorpsiyon hızının derecesi bulunur (Ho and McKay, 1999; Erdem, 2010; Uysal, 2010).

#### 6.4.3. Tanecik içi difüzyon modeli (Weber-Morris)

Difüzyon mekanizmasının yalancı 1. ve 2. dereceden denklemler tarafından net olarak açıklanamadığı durumlarda kinetik sonuçlar tanecik içi difüzyon modeli ile açıklanmaya çalışılır. Bu modele ait eşitlik aşağıdaki gibidir:

$$q_t = k_p t^{1/2} + C \quad (6.6)$$

Burada;

$q_t$  : t zamanında biyosorplanan madde miktarı ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$k_p$  : tanecik içi difüzyon sabiti ( $\text{mg g}^{-1} \text{dk}^{-1/2}$ )

$t^{1/2}$  : yarı zaman ( $\text{dk}^{1/2}$ )

$C$  : kesim noktası ( $\text{mg g}^{-1}$ )

göstermektedir. Eşitlik 6.6'daki  $t^{1/2}$  değerine karşı  $q_t$  grafiği çizildiğinde eğimi  $k_p$  olan bir doğru elde edilir. Bu doğrunun orijinden geçmesi difüzyonun hız belirleyici basamak olduğunu gösterir. Eğer doğru orijinden geçmiyorsa difüzyon kademeli olarak tabakalar halinde gerçekleşmektedir ve böylece tek başına hız belirleyen basamak değildir (Weber and Morris, 1963).

### 6.5. Biyosorpsiyon Termodinamiği

Biyosorpsiyon esnasındaki serbest enerji değişimi  $\Delta G^\circ$  eksi işaretli olduğunda bu biyosorpsiyonun sabit sıcaklık ve basınçta kendiliğinden gerçekleştiğini gösterir. Gaz veya sıvı ortamında daha düzensiz olan taneciklerin, katı yüzeyine tutunarak daha düzenli hale geçmeleri durumunda biyosorpsiyon entropisi,  $\Delta S^\circ$  eksi işaretli olur. Serbest entalpi değişimi ( $\Delta G^\circ$ ) aşağıda verilen Eşitlik 6.7 ve Eşitlik 6.8 ile hesaplanabilir.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (6.7)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (6.8)$$

Burada;

$\Delta G^\circ$  : Serbest enerji değişimi ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )

$\Delta H^\circ$  : Entalpi değişimi ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )

$\Delta S^\circ$  : Entropi değişimi ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )

T : Mutlak sıcaklık (K)

R : Gaz sabiti ( $8,314 \text{ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )

$K_c$  : Denge sabiti

$K_c$  denge sabiti Eşitlik 6.9 yardımı ile hesaplanır.

$$K_c = \frac{c_a}{c_d} \quad (6.9)$$

$C_a$  : Adsorban tarafından tutulan madde konsantrasyonu ( $\text{mg L}^{-1}$ )

$C_d$  : Çözeltide kalan madde konsantrasyonu ( $\text{mg L}^{-1}$ )

Eşitlik 6.8’de  $\Delta G^\circ$  yerine  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$  yazılırsa;

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R} \times \frac{1}{T} \quad (6.10)$$

elde edilir.

Eşitlik 6.10 kullanılarak  $\ln K_c$  değerinin  $\frac{1}{T}$  değerine karşı grafiğe geçirilmesiyle oluşan doğrunun eğimi,  $\Delta H^\circ$  ve kesim noktası  $\Delta S^\circ$  olarak bulunur (Nollet et al., 2003).

$\Delta H^\circ$ ’ın pozitif değerleri biyosorpsiyonun endotermik,  $\Delta G^\circ$ ’nin negatif değerleri biyosorpsiyonun ekzotermik olduğunu göstermektedir. Diğer bir deyişle, biyosorpsiyon işleminin uygulanabilirliği entalpi ve Gibbs serbest enerjisinin negatif olması ile anlaşılabilir. Negatif değerli  $\Delta S^\circ$ , gaz veya sıvı ortamında daha düzensiz olan taneciklerin katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinin göstergesidir.  $\Delta S^\circ$  değerinin pozitif olması ise katı-çözelti ara yüzeyindeki düzensizliğin artışı ifade etmektedir (Uysal, 2010).

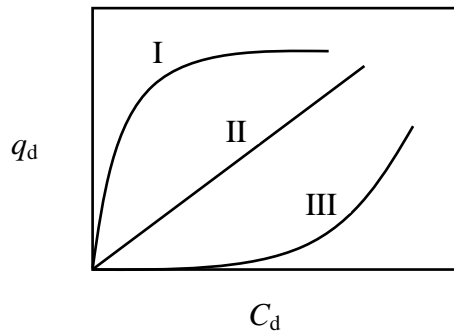
## 6.6. Biyosorpsiyon İzotermi

Bir maddenin sabit sıcaklıkta yüzeye bağlanan miktarının, o maddenin gaz fazı veya çözeltideki derişimiyle bağıntısını gösteren denkleme biyosorpsiyon izotermi denilmektedir. Sabit bir sıcaklıkta biyosorban ve biyosorplanan miktarları sabit tutularsa, gaz fazında biyosorpsiyon yalnızca basınca, çözeltiden biyosorpsiyon ise yalnızca derişime bağı olarak izlenebilmektedir (Sarıkaya, 1993).

Biyosorpsiyon izotermi, bir biyosorban yüzeyine biyosorplanan madde miktarı için denge koşullarını tanımlamaktadır. Genellikle dengede tanımlanan maksimum madde miktarı, denge derişiminin bir fonksiyonu olarak verilmektedir. Çözeltiden biyosorpsiyon için, genel biyosorpsiyon izotermi Şekil 6.2’de verilmiştir.



Şekilde gösterilen Tip II izotermi, doğrusal biyosorpsiyon süreçlerini, doğrusal olmayan Tip I ve Tip III ise sırasıyla biyosorpsiyona uygun olan veya uygun olmayan süreçleri belirtmektedir. Genellikle denge derişimi ( $C_d$ ) arttıkça, dengede biyosorplanan maksimum madde miktarı ( $q_d$ ) artmakla birlikte, bu artış doğrusal olmayıp daha çok Tip I'de gösterildiği gibidir. Bu biyosorpsiyon tipi uygulamada en kullanışlı süreç olup, uygun faz dağılımını sağlar. Etkili bir ayırma süreci için dengede uygun bir dağılımın istenmesine karşın yeterli koşullar kendiliğinden oluşmaz ve dolayısıyla dengeye ulaşmak için belirli bir süre geçmesi gerekmektedir (Weber, 1985).



**Şekil 6.2.** Genel biyosorpsiyon izoterm tipleri.

Biyosorpsiyon süreçleri için çeşitli biyosorpsiyon izoterm modelleri tanımlanmaktadır. Bu amaçla; Langmuir, Freundlich, Brunauer-Emmett-Teller (BET) ve Dubinin-Radushkevich (D-R) biyosorpsiyon izoterm modelleri yaygın olarak kullanılmaktadır (Özcan, 2010).

### 6.6.1. Langmuir biyosorpsiyon izotermi

Langmuir izoterm denklemi, en basit ve en çok kullanılan modellerden biri olup, 1915 yılında Irving Langmuir tarafından geliştirilmiştir. Biyosorplanan madde tarafından kaplanan yüzeyler için dengede biyosorpsiyon ve desorpsiyon hızlarının eşit olması kabulüne dayanarak, biyosorpsiyon kinetiğinden türetilmiştir. Langmuir izotermi en çok bilinen biyosorpsiyon izoterm tiplerinden Tip I'e uymakla birlikte

oldukça idealleştirilmiş biyosorpsiyon tiplerine karşılık gelmekte ve aşağıdaki varsayımlara dayanmaktadır (Erdem, 2010; Bahar, 2011) :

1. Biyosorbanın bütün yüzeyi eşit aktiviteye sahiptir.
2. Biyosorplanmış moleküller arasında etkileşme yoktur.
3. Bütün biyosorpsiyon aynı mekanizma ile gerçekleşir.
4. Yüzeyin her noktası aynı özelliktedir.
5. Moleküller yüzeye sadece tek tabaka halinde biyosorbe olurlar.
6. Biyosorpsiyonun başlangıcında yüzeye çarpan her molekül yüzeye tutunabilirken, biyosorpsiyon ilerledikçe sadece yüzeyin örtülmemiş kısmına çarpan moleküller biyosorbe olabilir.
7. Desorpsiyon hızı yalnızca biyosorplanmış madde miktarına bağlıdır.

Langmuir izotermine ait doğrusallaştırılmış eşitlik aşağıda verilmiştir:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \left[ \frac{1}{q_m K_L} \right] \frac{1}{C_e} \quad (6.11)$$

Bu eşitlikte;

$q_e$  : denge anında biyokütle üzerine sorplanan boyarmadde iyonlarının miktarı ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$q_m$  : maksimum tek tabakalı biyosorpsiyon kapasitesi ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$K_L$  : biyosorpsiyon kapasitesini gösteren Langmuir sabiti ( $\text{L mg}^{-1}$ )

$C_e$  : denge halinde çözültide kalan boyarmadde iyonu konsantrasyonunu ( $\text{mg L}^{-1}$ )

ifade etmektedir (Langmuir, 1918).

$\frac{1}{C_e}$  değerinin  $\frac{1}{q_e}$  değerine karşı grafiğe geçirilmesi ile oluşturulan doğrunun eğimi  $\frac{1}{q_m}$  değerini ve doğrunun kesim noktası ise  $\frac{1}{q_m K_L}$  değerini vermektedir (McKay, 1984).

Langmuir izoterminin temel özelliği,  $K_L$  değerine göre hesaplanan ve ayırma faktörü olarak da bilinen  $R_L$  denge parametresi ile ifade edilmektedir (Hall et al., 1966). Buna göre;

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (6.12)$$

Burada,  $C_0$  biyosorplanan maddenin maksimum başlangıç derişimidir ( $\text{mg L}^{-1}$ ).  $R_L$  değeri biyosorpsiyonun doğası hakkında bilgi verir:

$0 < R_L < 1$  ise biyosorpsiyonun uygun olduğunu,  
 $R_L > 1$  ise biyosorpsiyonun uygun olmadığı,  
 $R_L = 0$  ise biyosorpsiyonun tersinmez olduğunu,  
 $R_L = 1$  ise biyosorpsiyonun doğrusal olduğunu

göstermektedir (Ayar et al., 2008).

### 6.6.2. Freundlich biyosorpsiyon izotermi

Freundlich (1906) tarafından ifade edilen biyosorpsiyon izotermi, homojen olmayan katı yüzeyindeki biyosorpsiyon için türetilmiştir. Freundlich izoterm modeli Eşitlik 6.13 ile ifade edilmektedir (Freundlich, 1906).

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (6.13)$$

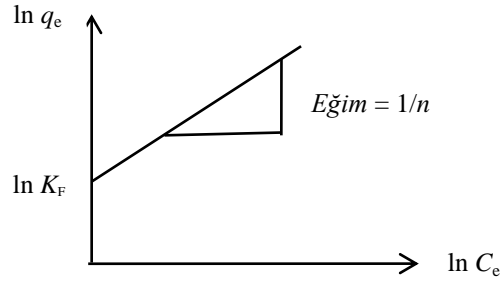
Burada;

$C_e$  : Dengede sıvı ortamdaki iyon konsantrasyonu ( $\text{mg L}^{-1}$ )  
 $q_e$  : Biyosorpsiyon kapasitesi ( $\text{mg g}^{-1}$ )  
 $K_F$  : Freundlich biyosorpsiyon sabiti ( $\text{L g}^{-1}$ )  
 $n$  : Biyosorpsiyon şiddetini gösteren Freundlich sabitini

göstermektedir.

$\ln C_e$ 'ye karşı  $\ln q_e$  değerleri grafiğe geçirilirse elde edilen doğrunun eğimi  $\frac{1}{n}$ 'i ve ordinatı kesim noktası ise  $\ln K_F$ 'i verir.

- $\frac{1}{n} < 1$  ( $n > 1$ ) ise; biyosorpsiyon uygundur, bu durumda biyosorpsiyon kapasitesi artmakta ve yeni biyosorpsiyon merkezleri oluşmaktadır (Tip I).
- $\frac{1}{n} = 1$  ( $n = 1$ ) ise; biyosorpsiyon doğrusaldır (Tip II).
- $\frac{1}{n} > 1$  ( $n < 1$ ) ise; biyosorpsiyon uygun değildir (Tip III) (McKay, 1984; Erdem, 2010)



Şekil 6.3. Tipik bir Freundlich izoterm grafiği (İleri, 2000).

### 6.6.3. Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modeli

Dubinin-Radushkevich (1960) tarafından geliştirilen bu izoterm, daha çok gözenekli katılarda organik bileşiklerin gaz fazındaki biyosorpsiyon dengesinin yorumlanmasında kullanılmaktadır. D-R izoterm modeli, biyosorpsiyonun fiziksel veya kimyasal olduğu hakkında bilgi verir. Bu modele ait doğrusallaştırılmış eşitlik aşağıda verilmektedir.

$$\ln q_m = \ln q_d - \beta \varepsilon^2 \quad (6.14)$$

Burada;

$q_m$  : Teorik doygunluk kapasitesi (mol g<sup>-1</sup>)

$q_e$  : Dengede biyosorplanan madde miktarı (mol g<sup>-1</sup>)

$\beta$  : 1 mol biyosorplananın çözeltilen katı yüzeyine aktarımı sırasındaki biyosorpsiyon ortalama serbest enerjisi ( $E$ ) ile ilgili sabit (mol<sup>2</sup> J<sup>-2</sup>)

$\varepsilon$  : Polanyi potansiyelidir.

$\varepsilon^2$  değerine karşı  $\ln q_e$  değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun eğiminden  $\beta$ , ordinatı kesim noktasından ise  $q_m$  elde edilmektedir.

Polanyi potansiyelini ifade eden eşitlik aşağıda verilmiştir.

$$\varepsilon = RT \ln \left( 1 + \frac{1}{c_e} \right) \quad (6.15)$$

Bu eşitlikte,

$R$  : İdeal gaz sabiti (8,314 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>),

$T$  : Mutlak sıcaklık (K)

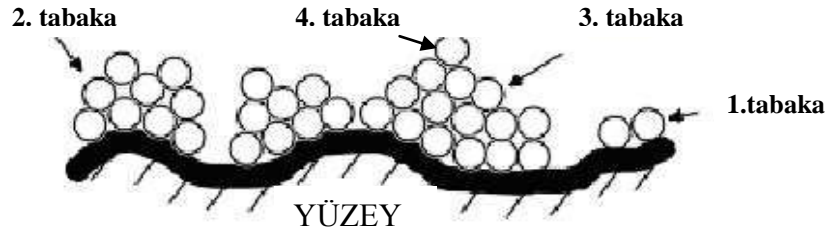
Biyosorpsiyon serbest enerjisi ( $E$ ) ile  $\beta$  ile arasındaki ilişki aşağıdaki eşitlikte ifade edilmiştir.

$$E = \frac{1}{(2\beta)^{1/2}} \quad (6.16)$$

$\beta$  değerinden yola çıkarak hesaplanan  $E$  değerleri biyosorpsiyonun tipi hakkında bilgi verir.  $E$  değeri 8-16 kJ mol<sup>-1</sup> arasında ise bu kimyasal bir iyon-değişim sürecine, 8 kJ mol<sup>-1</sup>'den daha küçükse fiziksel biyosorpsiyona karşılık gelir (Erdem, 2010).

#### 6.6.4. Brunauer-Emmet-Teller (BET) izoterm modeli

Brunaur ve arkadaşları (1938) tarafından geliştirilen bu izoterm modeline göre, moleküller biyosorbanın yüzeyine birden fazla tabaka halinde biyosorbe olur. Langmuir denkleminde olduğu gibi BET denklemi de biyosorban yüzeyinin tekdüze olduğunu kabul eder. Bir biyosorpsiyon alanındaki biyosorpsiyon, komşu alandaki biyosorpsiyona etki etmez. Bununla birlikte biyosorpsiyon enerjisinin birinci tabakayı tuttuğu kabul edilmektedir. Fakat biyosorplanan maddenin yoğunlaşma enerjisi, birinci tabakaya ilave yeni tabakaların oluşmasına olanak tanımaktadır. Şekil 6.4'de bu izoterme ait temsili bir gösterim verilmiştir.



Şekil 6.4. BET izoterminin şekil olarak gösterimi (Kayacan, 2007).

BET denklemi aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir;

$$\frac{c}{[(c_s - c)^{x/m}]} = \left[ \frac{1}{A(x_m)} \right] - \left[ \frac{A-1}{A(x_m)} \right] \quad (6.17)$$

Burada;

$x$  : Biyosorplanan madde miktarı (mg veya g)

$m$  : Biyosorbanın kütlesi (mg veya g)

$A$  : Çözelti ve biyosorban yüzeyi arasındaki enerji etkileşimini ifade eden sabit

$x_m$  : Birinci tabakayı tamamen oluşturmak için biyosorbe olan çözelti miktarı (mg g<sup>-1</sup> veya mol g<sup>-1</sup>)

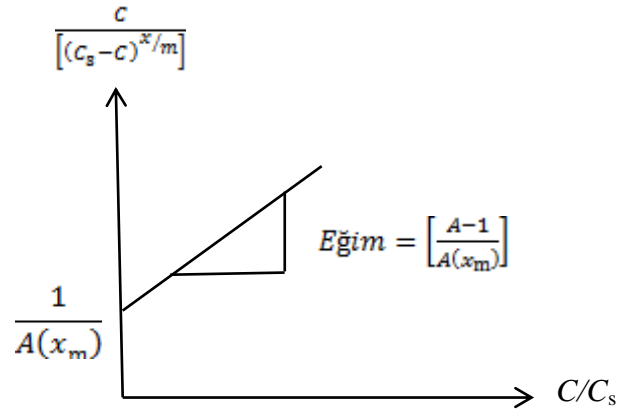
$C$  : Denge halindeki çözültide biyosorban derişimi (mg L<sup>-1</sup> veya mol L<sup>-1</sup>)

$C_s$  : Çözültideki biyosorbanın doygunluk derişimi (mg L<sup>-1</sup> veya mol L<sup>-1</sup>)

olarak verilmektedir.

Bu denkleme göre,  $C/C_s$  değerlerine karşı  $C/[(C_s-C)^{x/m}]$  değerleri grafiğe geçirildiğinde Şekil 6.5'deki gibi bir doğru elde edilir (Uysal, 2010).

Langmuir, Freundlich ve BET izotermelerinin tamamı atıksu uygulamalarında biyosorpsiyon verilerini analiz etmek için kullanılmaktadır. Genelde, Langmuir ve BET denklemleri karışık çözelti veya seyreltik çözeltilerde Freundlich denklemi kadar iyi uygulanamazlar. Uygulamada hangi izotermün uygun olduğuna karar verirken lineer doğruyu veren denklem seçilmektedir (Benefield et al., 1982).



Şekil 6.5. BET izotermi (Benefield et al., 1982).

## 7. LİTERATÜR ÖZETİ

Aksu ve İsoğlu (2006) tarafından yapılan bir çalışmada, Gemazol turkuaz mavi-G reaktif boyarmaddesinin tarımsal bir atık olan şekerpancarı posası yardımıyla sulu çözeltilerden uzaklaştırılması araştırılmıştır. Dolgulu kolonda yapılan adsorpsiyon çalışmalarında ortamın pH'ı, sıcaklık ve ortamdaki boyarmadde konsantrasyonu gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar adsorpsiyonun daha çok pH'a ve az miktarda da sıcaklığa bağlı olduğunu göstermiştir. Ortam pH'ı 2, sıcaklık 25°C ve başlangıç boyarmadde konsantrasyonu 800 mg L<sup>-1</sup> iken, kurutulmuş şekerpancarı posasının en yüksek adsorpsiyon kapasitesi 234,8 mg g<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur. Langmuir ve Redlich-Peterson modellerinin her ikisinin de şekerpancarı posası ile Gemazol turkuaz mavi-G biyosorpsiyonunu açıklamak için kullanılabilir olduğu bulunmuştur. Sorpsiyon prosesinin hem yüzey hem de gözenek difüzyonu tarafından kontrol edildiği, ilk aşamalarda yüzey difüzyonu, sonraki aşamalarda ise gözenek difüzyonunun baskın olduğu belirtilmiştir. Yalancı-birinci-derece ve yalancı-ikinci-derece modeller, çalışılan tüm sıcaklık ve konsantrasyonlarda biyosorpsiyon kinetiğini doğru şekilde tanımlamıştır. Termodinamik analiz sonuçları, sorpsiyon prosesinin ekzotermik olduğunu göstermiş ve şeker pancarı küspesine boyarmadde biyosorpsiyonunun fiziksel olabileceği belirtilmiştir (Aksu and Isoglu, 2006).

Akar ve arkadaşları (2009) tarafından, Reaktif Kırmızı 198 (RK198) tekstil boyarmaddesinin *Aspergillus parasiticus* fungal biyosorbanı ile boyarmadde giderim potansiyeli, başlangıç pH'ı, temas süresi, biyosorban ve başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak kesikli sistemde araştırılmıştır. Maksimum boyarmadde biyosorpsiyon kapasitesi 1,03x10<sup>-4</sup> mol g<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur. Optimum deneysel koşullar; pH 2, biosorban konsantrasyonu 2 g L<sup>-1</sup> ve biyosorpsiyon denge süresi 50 dakika olarak belirlenmiştir. Denge verilerinin 20, 30, 40 ve 50 °C'de Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich izoterm modelleri ile uyumlu olduğu bulunmuştur. Sıcaklıkla, biyosorbanın biyosorpsiyon kapasitesinin artması boyarmadde giderim prosesinin endotermik olduğunu göstermiştir. Sonuçlar *Aspergillus*



*parasiticus*'un RK198 tekstil boyarmaddesini sulu çözeltilerden uzaklaştırmak için etkili bir aday olduğunu göstermiştir (Akar et al., 2009).

Vijayaraghavan ve arkadaşları (2008) yaptıkları bir çalışmada tekstil atıksularından boyarmadde giderimi için pratik bir biyosorban geliştirmeyi amaçlamışlardır. Mayalanma atığı olan *Corynebacterium glutamicum* biyokütlesini dekarboksile edip, polisülfon matriksi içerisine hapsedmişler ve dört değişik boyarmadde ve diğer yardımcı kimyasalları içeren sentetik reaktif boyarmadde atık karışımının boyarmadde gideriminde iyi bir performans gösterdiğini bulmuşlardır. Daha sonra polisülfona hapsedilmiş *Corynebacterium glutamicum* 0,01 M NaOH ile başarılı bir şekilde geri kazanılmıştır. Bu proses, biyosorbanın 25 döngüye kadar boyarmadde giderimi verimliliğini kararlı olarak korumuştur. Yapılan kolon çalışması sonunda, boyarmaddenin sürekli sistemde uzaklaştırılmasında biyosorbanın iyi performans sergilediği bulunmuştur. 14 saat kolon işleminden sonra toplanan numunelerde nerdeyse sıfır renk ve toplam organik karbon gözlenmiştir. Kolon biyosorpsiyonu sonucunda, sudaki toplam çözünen katı miktarı 55,84 mg L<sup>-1</sup>'den 33,48 mg L<sup>-1</sup>'e düşürülmüştür. Geri kazanım deneyleri, biyosorbanın 10 döngünün üzerinde %90,6'dan daha fazla renk giderim etkinliğine sahip olduğunu göstermiştir (Vijayaraghavan et al., 2008).

Aksu ve Dönmez (2003), 9 farklı çeşit kurutulmuş mayayı (*Saccharomyces cerevisiae*, *Schizosaccharomyces pombe*, *Kluyveromyces marxianus*, *Candida sp.*, *C. tropicalis*, *C. lipolytica*, *C. utilis*, *C. quilliermendii* ve *C. membranaefaciens*) remazol reaktif mavi boyarmaddesinin sulu çözeltisinden biyosorpsiyonunu incelemiştir. Tüm maya çeşitleri için optimum başlangıç biyosorpsiyon pH'ı 2 olarak bulunmuştur. Dokuz maya çeşidi içinde *C. lipolytica* en yüksek boyarmadde biyosorpsiyon kapasitesi göstermiştir ( $q=250 \text{ mg g}^{-1}$ ). Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon modellerinin her ikisinin de, *C. membranaefaciens* hariç, tüm mayaların biyosorpsiyonunu tanımlamada uygun olduğu bulunmuştur. Sonuçlar her bir boyarmadde maya sistemi için biyosorpsiyon prosesinin yalancı ikinci derece kinetik modelini takip ettiğini göstermiştir (Aksu and Dönmez, 2003).

Bir diğerk çalışmada, Robinson ve arkadaşları (2002), lokal olarak bulunabilen, düşük maliyetli ve geri dönüşümlü biyosorbanlar olarak elma posası ve buğday samanının tekstil boyarmaddelerinin uzaklaştırılmasında kullanımını araştırmıştır. Başlangıç boyarmadde konsantrasyonları, biyosorban tane boyutu ve biyosorban miktarının etkisi incelenmiş Langmuir ve Freundlich izotermelerinin uygulanabilirliği araştırılmıştır. 1 g elma posasının boyarmadde gideriminde iyi bir biyosorban olduğu bulunmuştur. 2 mm x 4 mm tane boyutundaki elma posası sentetik boyarmaddelerin % 81'ini, 600 µm tane boyutundakilerin ise % 91'ini uzaklaştırdığı tespit edilmiştir. Elma posası ile boyarmadde biyosorpsiyon hızının, buğday samanından daha yüksek olduğu belirlenmiştir (Robinson et al., 2002).

Dönmez (2002), reaktif tekstil boyarmaddelerinin (remazol mavi, reaktif siyah ve reaktif kırmızı) melas ortamında büyüyen maya çeşidi *Candida tropicalis* tarafından biyoakümülasyonunu kesikli sistemde, pH ve başlangıç konsantrasyonunun fonksiyonu olarak araştırmıştır. Tüm boyalar için optimum biyoakümülasyon pH'ı 3 olarak bulunmuştur. *Candida tropicalis*'in 700 mg L<sup>-1</sup> başlangıç boyarmadde konsantrasyonundaki maksimum spesifik biyoakümülasyon kapasitesi, remazol mavi için 111,9 mg g<sup>-1</sup>, reaktif siyah için 101,9 mg g<sup>-1</sup> ve reaktif kırmızı için 79,3 mg g<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur. Tüm boyarmaddeler için düşük konsantrasyonlarda yüksek biyoakümülasyon yüzdesi görülmüştür. Genel olarak boyarmadde konsantrasyonunun artması maya büyümesini engellemiştir ve uzun bir bekleme periyoduna sebep olmuştur. Test edilen boyarmaddeler içinde remazol mavinin, maya tarafından önemli oranda daha yüksek biyoakümülasyon yüzdesi verdiği bulunmuştur (Dönmez, 2002).

Güngörmedi ve arkadaşları (2009) yaptıkları bir çalışmada, Reaktif Kırmızı 198 boyarmaddesinin *Trametes versicolor* ATCC 200801'in kuru biyokütlesi ile biyosorpsiyonunu incelemiş ve en uygun koşulları belirlemişlerdir. Yapılan çalışma sonucunda en uygun pH 2,0, biyokütle miktarı 0,4 g, başlangıç boyarmadde konsantrasyonu 75 mg L<sup>-1</sup>, temas süresi 20 dk, çalkalama hızı 100 rpm ve sıcaklık 35°C olarak seçilmiştir. Optimum koşullarda en yüksek verim % 92,57 olarak bulunmuştur. Ayrıca yapılan FTIR analizleri ile *T. versicolor* fungal biyokütlesinin sahip olduğu ve

Reaktif Kırmızı 198 biyosorpsiyonunda etkili olabilecek fonksiyonel grupları belirlemişlerdir (Güngörmedi vd., 2009).

Lima ve arkadaşları (2008), Brezilya çam kozalağı kabuğunu (PW) (*Araucaria angustifolia*) krom (Cr-PW) ile, asit (A-PW) ile ve krom-asit (Cr-A-PW) ile modifiye ederek, hidrolize olmamış Reaktif Kırmızı 194 (NRR) ve hidrolize olmuş Reaktif Kırmızı 194 (HRR) formlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasını kıyaslamışlardır. Brezilya çam kozalağı kabuğunun Cr ile işlem görmesinin, modifiye edilmemiş Brezilya çam kozalağı kabuğuna göre yüzey alanını ve ortalama gözenek hacmini önemli oranda arttırdığını ve daha fazla biyosorpsiyon potansiyeline yol açtığını belirtmişlerdir (Lima et al., 2008).

Vijayaraghavan ve Yun (2008), C.I. Reaktif Siyah 5 boyarmaddesinin kahverengi deniz yosunu (*Laminaria sp.*) kullanılarak biyosorpsiyonunu, kesikli sürekli sistemde incelemişlerdir. 0,1 M HCl ile *Laminaria s.p* biyokütlesinin protonlanmasının Reaktif Siyah 5 için biyosorpsiyon kapasitesini önemli oranda arttırdığını ve biyosorpsiyon verilerinin Freundlich modeliyle uyumlu olduğunu belirtmişlerdir (Vijayaraghavan and Yun, 2008).

Mao ve arkadaşları (2009), polietilenimin (PEI) ile modifikasyonun *C. glutamicumun*, reaktif boyarmaddelerin biyosorpsiyon kapasitesini arttırabileceğini ve biyosorbanın hücre duvarlarında bulunan amin gruplarının reaktif boyarmadde anyonlarıyla elektrostatik etkileşim oluşturacağını öne sürmüşlerdir. Bu nedenle biyokütlenin PEI ile çapraz bağlanmasının, birincil ve ikincil amin gruplarının kullanımını artırarak reaktif boyarmaddenin biyosorpsiyonunu arttırmış olabileceğini söylemişlerdir. Ayrıca asidik koşulların amin gruplarının protonlanmasından dolayı Reaktif Kırmızı 4 biyosorpsiyonunu arttırmış olabileceğini belirtmişlerdir. Laungmuir modeline göre modifiye edilmemiş *C. glutamicumun* kapasitesi  $171,9 \text{ mg g}^{-1}$  iken, PEI ile modifiye edilmiş *C. glutamicumun* biyosorpsiyon kapasitesi  $485,1 \text{ mg g}^{-1}$  olarak bulunmuştur. Kinetik verilere göre, kimyasal modifikasyonun biyosorpsiyon hızını düşürdüğünü belirtmişlerdir (Mao et al., 2009).

Asgher ve Bhatti (2010), *Citrus sinensis* biyokütlesinin, organik ve inorganik kimyasallarla modifikasyonu sonrasında Reaktif Sarı 42 (RS42) ve Reaktif Kırmızı 45 (RK45) biyosorpsiyonunu araştırmışlardır. Asetik asit ve aseton nitrilin sırasıyla RS42 ve RK45'in biyosorpsiyon kapasitesini artırdığını bulmuşlardır. Biyosorpsiyon dengesinin saf ve kimyasal olarak işlem görmüş biyosorbanların her ikisi için de 60 dakikada kurulduğunu belirtmişlerdir (Asgher and Bhatti, 2010).

Tekstil atıksularındaki reaktif boyaların yarattığı problemleri çözmek için Özacar ve Şengil (2003), Reaktif Mavi 114, Reaktif Sarı 64 ve Reaktif Kırmızı 124'ün adsorpsiyonu için potansiyel adsorban olarak alümini kullanmışlar ve adsorpsiyon verimine kalsinasyon sıcaklığı ve zamanı, tane boyutu, pH, karıştırma zamanı ve boyarmadde konsantrasyonunun etkisini incelemişlerdir. Asidik pH'ın Reaktif Mavi 114'ün adsorpsiyonu için uygun olduğunu, Reaktif Sarı 64 ve Reaktif Kırmızı 124'ün her ikisi için ise bazik pH'ın daha iyi olduğunu belirtmişlerdir (Özacar and Sengil, 2003).

Zhang ve arkadaşları (2003), *Penicillium oxalicum* peletlerinin Reaktif Mavi 19, Reaktif Kırmızı 241 ve Reaktif Sarı 145 için biyosorpsiyon potansiyelini incelemişlerdir. Reaktif Mavi 19'un % 60'ının 10 dakikada uzaklaştırılabildiğini ve 80 dakika içerisinde % 91'e kadar tutulabildiği görülmüştür. Her üç boyarmadde için 2-10 arasında değişen pH aralığında peletlerin yüksek adsorpsiyon kapasitesine (80-180 mg g<sup>-1</sup>) sahip olduğu ve en yüksek adsorpsiyonun pH 2'de gözlemlendiği belirtilmiştir. Artan tuz miktarıyla adsorpsiyon kapasitesinin az da olsa arttığı görülmüştür (Zhang et al., 2003).

Aksu ve Tezer (2005), 3 adet vinil sülfon tipi reaktif boyarmaddenin (Remazol Siyah B, Remazol Kırmızı RK ve Remazol Altın Sarı RNL) kesikli sistemde yeşil bir alg olan kurutulmuş *Chlorella vulgaris* üzerine biyosorpsiyonunu araştırmıştır. Algal biyokütlenin tüm boyarmaddeler için en uygun başlangıç pH'ı 2 olarak bulunmuştur. Remazol Siyah B'nin 35 °C, Remazol Kırmızı RR ile Remazol Altın Sarısı RNL'nin ise 25 °C'de en yüksek biyosorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu belirtmişlerdir. Algal biyosorbanın biyosorpsiyon kapasitesi, başlangıç boyarmadde konsantrasyonu ile

artmıştır. Biyosorbanın en fazla Remazol Siyah B boyarmaddesini tuttuğu ve biyosorpsiyon kapasitesinin ( $419,5 \text{ mg g}^{-1}$ ) en verimli olduğu belirtilmiştir (Aksu and Tezer, 2005).

Ju ve arkadaşları (2008), lokal olarak bulunabilen, düşük maliyetli bir malzeme olarak kurutulmuş ve aktive edilmiş çamur granüllerinden hazırlanan biyomalzemeyi, sulu çözeltiden Rodamin B reaktif boyarmaddesini uzaklaştırmada denemişlerdir. Boyarmadde ve çamur konsantrasyonu, şişme, ön işlem ve diğer faktörlerin etkisini araştırmışlar ve en uygun deneysel koşulları bulmuşlardır. Kurutulmuş ve aktive edilmiş çamurun boyarmadde uzaklaştırma performansının artan boyarmadde konsantrasyonu ile arttığını belirtmişlerdir (Ju et al., 2008).

Won ve arkadaşları (2008), protonlanmış *C. glutamicum* atık biyokütlesine Reaktif Mavi 4, Reaktif Turuncu 16 ve Reaktif Sarı 2 boyarmaddelerinin adsorpsiyonunda etkin olan çeşitli bağlanma mekanizmalarını araştırmışlardır. Bu reaktif boyarmaddelerin sorpsiyon kapasitesi ve bağlanma mekanizmaları çözelti pH'ından kuvvetli şekilde etkilenmiştir. Biyokütlenin sorpsiyon kapasitesinin pH 1 ve pH 2'de sırasıyla  $178,5$  ve  $154,3 \text{ mg g}^{-1}$  olduğunu bulmuşlardır. pH'ın artmasıyla boyarmadde biyosorpsiyon kapasitesinin hızlı bir şekilde düştüğü ve nötr koşullarda ihmal edilebilir düzeye ulaştığı belirtilmiştir. Biyokütlenin liç edilmesinin, pH 7 ve üzerindeki değerlerde biyosorpsiyon kapasitesini etkileyen önemli bir faktör olduğu gösterilmiştir (Won et al., 2008).

Akar ve arkadaşları (2009), RK198 reaktif tekstil boyarmaddesinin sulu çözeltilerden ve gerçek atık sulardan uzaklaştırılmasında atık zeytinyağı üretim prosesi kalıntısının kullanımını incelemişlerdir. Başlangıç pH'ı, biyosorban miktarı, temas süresi, sıcaklık ve iyonik şiddet gibi proses değişkenlerinin etkisini araştırmak için bir seri deney gerçekleştirmişlerdir. En yüksek biyosorpsiyon kapasitesi pH 2' de gözlemlenmiş,  $3 \text{ g L}^{-1}$  biyosorban konsantrasyonu ile biyosorpsiyon dengesine ulaşmak için gereken süre 40 dakika bulunmuştur. Denge verilerinin Langmuir, Freundlich ve D-R izoterm modelleri ile uyumlu olduğu ve RK198 biyosorpsiyon prosesinin homojen yüzeylerde gerçekleştiği belirtilmiştir. Biyosorpsiyon kapasitesinin

değişik sıcaklıklarda  $6,05 \times 10^{-5}$  ile  $1,05 \times 10^4$  mol g<sup>-1</sup> aralığında değiştiği bulunmuştur (Akar et al., 2009).

Osma ve arkadaşları (2007), ay çekirdeği kabuğu ve mandalina kabuğu gibi düşük maliyetli adsorbanların anyonik boyarmadde olan Reaktif Siyah 5'in sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasını araştırmışlardır. Ay çekirdeği kabuğunun boyarmadde uzaklaştırma yüzdesinin (%85), mandalina kabuğundan (%71) daha yüksek olduğu bulunmuştur. Adsorpsiyonun yalancı ikinci derece kinetik modeline uyduğu ve tanecik içi difüzyonun hız kontrol eden basamak olduğu belirtilmiştir. Denge verileri Freundlich ve çok katlı adsorpsiyon izoterm eşitliklerine uyduğundan adsorban yüzeyinin heterojen olduğu sonucuna varılmıştır (Osma et al., 2007).

Ncibi ve diğerleri (2007), ham ve kimyasal olarak işlem görmüş *P. oceanica* yapraklarının reaktif tekstil boyarmaddelerinin sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında kullanımını incelemiş ve denge verilerinin Freundlich izoterm modeli ile uygun olduğunu göstermişlerdir (Ncibi et al., 2007).

Tunç ve arkadaşları (2009), pamuğun sap ve kabuğunun bir vinil sülfon tipi reaktif boyarmadde olan Reaktif Siyah 5'in sorpsiyonunda kullanımını araştırmışlardır. Adsorpsiyonun Freundlich hariç diğer adsorpsiyon modellerine (Langmuir, Redlich-Peterson ve Langmuir-Freundlich) uyduğu görülmüştür. Langmuir modelinden elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasiteleri, pamuk sapı ve kabuğu için sırasıyla 35,7 ve 50,9 mg g<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur (Tunç et al., 2009).

Fiorentin ve arkadaşları (2010), portakal küspesinin kesikli sistemde sulu çözeltilerden Reaktif Mavi 5 G sorpsiyonunu incelemişlerdir. Adsorpsiyon denge modeli Laungmuir-BET tipi olup, boyarmaddenin uzaklaştırılmasının çok tabakalı adsorpsiyon prosesine uygun olduğunu belirtmişlerdir (Fiorentin et al., 2010).

## 8. DENEYSEL ÇALIŞMA

### 8.1. Materyal

#### 8.1.1. Biyokütlenin hazırlanması

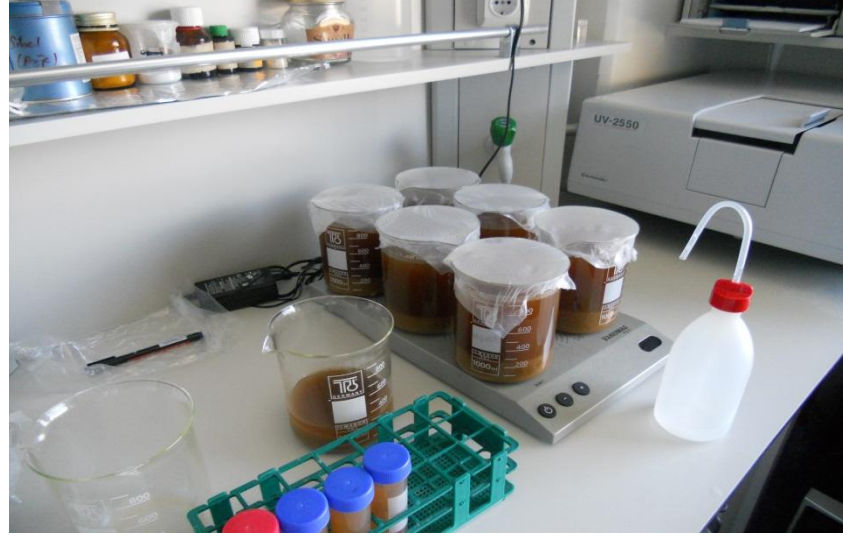
Deneylerde kullanılan *Symphoricarpus albus* (*S.albus*) bitkisi (Şekil 8.1), birçok ülkede ucuz ve kolay bulunabilen bir bitki olup, park ve bahçelere süs bitkisi olarak ekilmektedir. Meyveleri karbon ve azot kaynağı olan bu bitkinin, biyosorpsiyon potansiyeli ile ilgili araştırmalar yeni yeni yapılmaya başlanmıştır (Akar et al., 2009).



Şekil 8.1. *Symphoricarpus albus* (*S.albus*) bitkisi.

Çalışmada kullanılan biyokütle, *S.albus* bitkisinin Sodyum dietilditiyokarbamat (DDTC) çözeltisi ile modifikasyonu sonucu hazırlanmıştır. Toplanan meyveler safsızlıklarından arındırılmak için birkaç kez deiyonize su ile yıkanmış ve etüvde 50 °C'de 24 saat kurutulmuştur. Kurutulan biyokütle öğütüldükten sonra 212 µm'lik elekten elenmiştir. Elde edilen biyokütlenin bir kısmı modifikasyon öncesi biyosorpsiyon çalışmalarında kullanılmak üzere ayrılmış, diğer kısmı da modifiye biyokütlenin hazırlanmasında kullanılmıştır. Modifikasyon için, 180 g *S. albus* % 0,5'lik DDTC çözeltisi ile manyetik karıştırıcı yardımıyla oda sıcaklığında (20 °C) 24 saat boyunca karıştırılmıştır (Şekil 8.2). Modifiye biyokütle sıvı fazdan santrifüleme

ile ayrıldıktan sonra, deiyonize su ile birkaç defa yıkanmış, 50°C'de 24 saat kurutulmuş ve öğütülerek 212 µm'luk elekten geçirilmiştir.



**Şekil 8.2.** *S. albus* biyokütlesinin modifikasyon süreci.

Şekil 8.3'de modifiye biyokütlenin hazırlanması sırasındaki çeşitli aşamalardaki görüntüleri verilmiştir.



**a)**

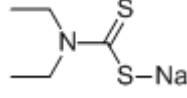
**b)**

**c)**

**Şekil 8.3.** Modifiye *S. albus*'un modifikasyon sonrası görüntüleri: a) kurutulmadan önce, b) kurutulduktan sonra, c) 212 µm'luk elekten geçirildikten sonra.

Kullanılan NaDDTC'nin molekül formülü  $C_5H_{10}NNaS_2 \cdot 3H_2O$  şeklinde olup Şekil 8.4'de gösterilmiştir.

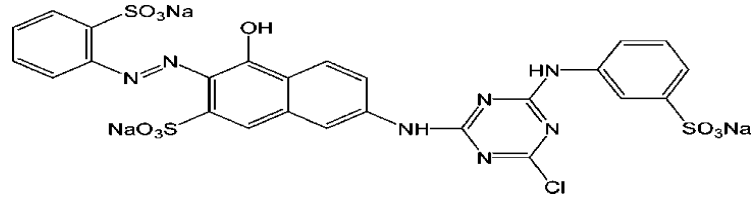




**Şekil 8.4.** Sodyum dietilditiyokarbamatın molekül formülü

### 8.1.2. Boyarmadde çözeltilerinin hazırlanması

Çalışmada hedef biyosorbat olarak Reaktif Kırmızı 45 (RK45) boyarmaddesi seçilmiş ve bir tekstil firmasından temin edilmiştir. RK45 boyarmaddesi, suda çözünebilir anyonik boyarmaddeler grubundadır. Bu boyarmaddeler daha çok pamuk, yün ve diğer selüloziklerin renklendirilmesinde kullanılırlar. RK45 boyarmaddesinin kimyasal yapısı Şekil 8.5’de verilmiştir. Biyosorpsiyon çalışmalarında kullanılmak üzere  $1 \text{ g L}^{-1}$  RK45 içeren stok çözelti hazırlanmış ve diğer derişimlerdeki çözeltiler bu stok çözeltilerden deiyonize su ile seyreltilerek elde edilmiştir. Çözeltilerin pH değeri 0,1 M HCl ve/veya 0,1 M NaOH çözeltileri kullanılarak ayarlanmıştır.



**Şekil 8.5.** RK45 boyarmaddesinin kimyasal yapısı (Akar et al., 2008)

## 8.2. Kullanılan Cihazlar

### 8.2.1. pH metre

Çalışmada çözeltilerin pH değerini ölçmek için WTW Inolab 720 model pH metre kullanılmıştır.

### **8.2.2. Analitik terazi**

Kullanılan kimyasalların ve biyosorbanların tartımları Sartorius BP210S model analitik terazide yapılmıştır.

### **8.2.3. Deiyonize su cihazı**

Deneysel çalışmalar süresince kullanılan suyun elde edilmesinde Labconco Water Pro PS model ultra saf su cihazı kullanılmıştır.

### **8.2.4. UV spektrofotometresi**

Deneysel çalışmalarda kullanılan çözeltilerdeki boyarmadde konsantrasyonunu ölçmek için Shimadzu 2550 marka UV-görünür bölge spektrofotometresi kullanılmıştır.

### **8.2.5. Peristaltik pompa**

Kolon çalışmalarında, farklı akış hızlarına ayarlanabilen 8 kanallı Ismatec marka peristaltik pompa kullanılmıştır.

### **8.2.6. Etüv**

Bu çalışmada kullanılan adsorbanların kurutulması amacıyla MMM Medcenter Ecocell model etüv kullanılmıştır.

### **8.2.7. Zeta potansiyometre**

Çalışmada kullanılan biyosorbanın yüzey yük yoğunluğunu belirlemek için Malvern Zetasizer nano ZS model Zeta Potansiyometre cihazı ile ölçümler yapılmıştır.

### 8.2.8. FTIR spektrofotometresi

Çalışmada kullanılan boyarmadde ile biyosorban etkileşimini açıklamak için, deneylerde kullanılan biyosorban yüksek basınç altında KBr ile disk haline getirildikten sonra Bruker Tensor 27 spektrofotometresi ile FTIR spektrumları alınmıştır.

### 8.2.9. Taramalı elektron mikroskobu

Biyokütlenin yüzey görüntüleri, enerji saçılımlı x-ışını (EDX) bağlantılı Zeiss SUPRA 50 VP taramalı elektron mikroskobuyla 20kV'da elde edilmiştir. Bu amaçla, ikincil elektronlarla (SE) görüntüleme tekniği kullanılmıştır. Ayrıca, biyosorbanın kimyasal bileşimini belirlemek için EDX analizi uygulanmıştır.

## 8.3. Biyosorpsiyon Çalışmaları

### 8.3.1. Kesikli sistemde *S.albus* ile RK45 biyosorpsiyonu için en uygun koşulların belirlenmesi

Kesikli sistemde pH, biyosorban miktarı, temas süresi, boyarmaddenin başlangıç derişimi ve iyon şiddetinin modifiye *S. albus* ile RK45 biyosorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi incelenmiş ve en uygun deneysel şartlar belirlenmiştir.

#### 8.3.1.1. pH

RK45 boyarmaddesinin modifiye *S. albus* üzerine biyosorpsiyonuna pH'ın etkisi, pH 1-10 aralığında incelenmiştir. RK45 çözeltisinin derişimi  $100 \text{ mg L}^{-1}$  olarak seçilmiş ve bu çözeltilerden 50'şer mL'lik beherlere 25'er mL alınarak çözeltinin pH'ı 1-10 arasında istenilen değere ayarlanmıştır. Her bir beherdeki çözeltiye 0,08 g biyosorban ilave edilerek 1 saat boyunca 200 rpm'de manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra karışımlar 3500 rpm'de 3 dakika santrifüjlenmiş ve sıvı fazdaki boyarmadde konsantrasyonu 520 nm dalga boyunda spektrofotometrik olarak belirlenmiştir.

### **8.3.1.2. Biyosorban miktarının etkisi**

Boyarmadde biyosorpsiyonuna biyosorban miktarının etkisi 0,02-0,2 g adsorban miktarı arasında incelenmiştir. pH'ı optimum değere ayarlanan RK45 çözeltilerine farklı miktarlarda biyosorban madde ilave edilerek oda sıcaklığında 1 saat süreyle 200 rpm'de manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra katı ve sıvı fazlar santrifüjleme ile birbirinden ayrılmış ve sıvı fazda UV-spektroskopik yöntemle boyarmadde tayinleri yapılmıştır.

### **8.3.1.3. Karıştırma süresi ve sıcaklığın etkisi**

Optimum temas süresinin belirlenmesi amacıyla uygun pH değerine ayarlanan RK45 çözeltisi, üç farklı sıcaklıkta (15, 30 ve 45 °C) ve 5-90 dk zaman aralığında karıştırılarak boyarmadde biyosorpsiyonu incelenmiştir. Elde edilen karışımlar 3500 rpm de 3 dakika santrifüjlenerek ayrılan sıvı fazda boyarmadde tayinleri yapılmıştır. Elde edilen değerler bazı kinetik modelleri ile değerlendirilmiştir.

### **8.3.1.4. Boyarmaddenin başlangıç derişiminin etkisi**

Boyarmaddenin başlangıç derişiminin biyosorpsiyon kapasitesi üzerine etkisini incelemek için farklı derişimlerde (25-500 mg L<sup>-1</sup>) boyarmadde çözeltileri hazırlanmıştır. Her bir çözeltinin pH'ı optimum değerine ayarlandıktan sonra, biyosorban ile optimum temas süresinde karıştırılmıştır. Karışım daha sonra santrifüjlenerek katı ve sıvı fazlar birbirinden ayrılmış ve sıvı fazda boyarmadde tayinleri yapılmıştır. Elde edilen denge verileri bazı izoterm modelleri ile değerlendirilmiştir.

### **8.3.1.5. İyon şiddeti etkisi**

Atıksular kaynağına göre değişmekle birlikte yüksek konsantrasyonlarda tuz içerebilmektedir. Tuz derişiminin, incelenen biyosorbanın performansını etkileyip etkilemediğini anlamak için boyarmadde biyosorpsiyonuna etkisi araştırılmıştır. Bu

amaçla 0,01-0,1 M aralığında NaNO<sub>3</sub> içerecek şekilde RK45 çözeltileri hazırlanmıştır. Belirlenen optimum koşullarda biyosorban ile muamele edildikten sonra sıvı fazda boyarmadde tayinleri yapılmıştır.

### **8.3.2. Sürekli sistemde RK45 boyarmaddesinin biyosorpsiyonu**

Sürekli sistemde modifiye *S. albus* ile RK45 biyosorpsiyonu için en uygun koşulların belirlenebilmesi amacıyla biyosorban miktarı ve akış hızının etkisi incelenmiştir.

#### **8.3.2.1. Biyosorban miktarının etkisi**

Kolona doldurulan biyosorban miktarı 0,02-0,08 g aralığında değiştirilerek sürekli sistemde boyarmadde biyosorpsiyonuna biyosorban miktarının etkisi incelenmiştir. Bu amaçla boyarmadde çözeltisi (100 mg L<sup>-1</sup>; pH 2,0), içinde farklı miktarda biyosorban olan 11 mm çaplı cam kolonlardan sabit akış hızında geçirilmiştir. Kolondan çıkan çözeltide UV-spektroskopik yöntemle boyarmadde tayini yapılmıştır.

#### **8.3.2.2. Akış hızının etkisi**

Akış hızının biyosorbanın biyosorpsiyon kapasitesi üzerine etkisini incelemek için 11 mm çapında cam kolonlar 0,08 g biyosorban ile doldurulmuştur. Boyarmadde çözeltisi (100 mg L<sup>-1</sup>; pH 2,0) 0,5-6 mL dk<sup>-1</sup> aralığında farklı hızlarda peristaltik pompa yardımıyla kolondan geçirilmiştir. Kolondan çıkan çözeltide UV-spektroskopik yöntemle boyarmadde tayini yapılmış ve en uygun akış hızı belirlenmiştir.

#### **8.3.2.3. Desorpsiyon ve Tekrar Kullanılabilirlik**

Sürekli sistemde gerçekleştirilen desorpsiyon çalışmalarında, 25 mL boyarmadde çözeltisi (100 mg L<sup>-1</sup>; pH 2,0) optimum miktarda biyosorban kullanılarak 19 mm çaplı cam kolondan sabit akış hızında geçirilmiştir. Kolondan çıkan çözeltide

UV-spektroskopik yöntemle boyarmadde tayini yapılmıştır. Daha sonra aynı kolondan 0,01 M 25 mL NaOH çözeltisi geçirilerek biyokütle üzerine biyosorplanan boyarmaddenin desorpsiyonu incelenmiştir. Biyosorpsiyon-desorpsiyon döngüsü 10 kez tekrarlanmıştır.

#### 8.4. Sürekli Sistemde Gerçek Atıksu Uygulaması

Çalışmada kullanılan biyosorbanın boyarmadde giderim performansı, bir tekstil fabrikasından elde edilen atıksu kullanılarak sürekli sistemde incelenmiştir. Bu amaçla tekstil fabrikasından alınan atıksuya, derişimi 100 mg L<sup>-1</sup> olacak şekilde RK45 boyarmaddesi ilave edilmiş ve pH'ı 2'ye ayarlanmıştır.

İçinde 0,08 g biyosorban olan 11 mm çaplı cam kolondan atıksu örneği 1 mL dk<sup>-1</sup> akış hızında geçirilmiştir. Kolondan çıkan çözeltide UV-spektroskopik yöntemle boyarmadde tayini yapılmıştır.

#### 8.5. Biyosorpsiyon Kapasitesi ve Veriminin Hesaplanması

Biyosorbanın biyosorpsiyon kapasitesi ( $q_e$ ) değeri ve biyosorpsiyon verimi aşağıdaki eşitlikler ile hesaplanmıştır.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \times V \quad (8.1)$$

$$\text{Biyosorpsiyon verimi (\%)} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (8.2)$$

$q_e$  : Dengedeki birim biyosorban üzerine biyosorplanan RK45 miktarı (mg g<sup>-1</sup>)

$V$  : Çözeltinin hacmi (L)

$C_0$  : Çözeltideki RK45'in başlangıç konsantrasyonu (mg L<sup>-1</sup>)

$C_e$  : Denge halinde çözeltide kalan RK45 konsantrasyonu (mg L<sup>-1</sup>)

$m$  : Kullanılan biyosorban miktarı (g)

Çalışmada her bir deney 3 kez tekrarlanmış ve bu üç bağımsız deneyden elde edilen değerlerin ortalaması kullanılmıştır. Deneysel ortalamalar arasındaki farkların % 95 güven seviyesinde istatıksel değerlendirilmesi t-testi ile yapılmıştır. Deneydeki standart hata, ilgili şekillerde hata çubukları ile belirtilmiştir. Tüm istatıksel hesaplamalarda SPSS 10 paket programı kullanılmıştır.

## 9. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

### 9.1. Biyosorbanın Karakterizasyonu

Çalışmalarda kullanılan biyosorbanın karakterizasyonu, FTIR, SEM/EDX ve Zeta potansiyometri yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir.

#### 9.1.1. Kullanılan biyosorbanın elementel analizi

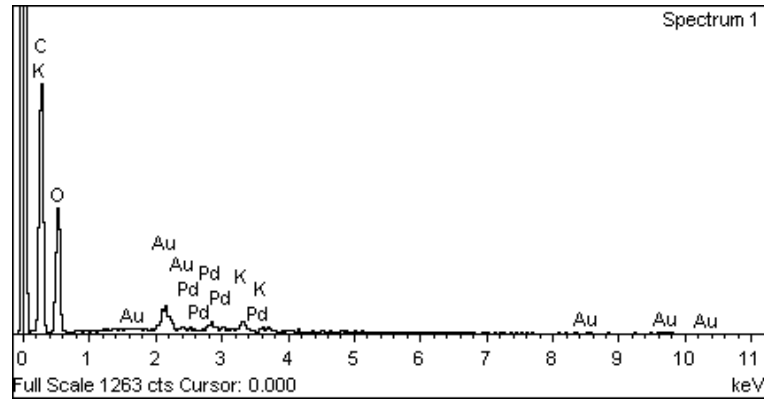
*S. albus*, DDTC-modifiye *S. albus* ve RK45 yüklü DDTC-modifiye *S. albus* biyokütlelerinin elementel bileşimi EDX analizi ile elde edilmiştir. Biyosorbana ait elementel bileşim sonuçları Çizelge 9.1’de, EDX spektrumları ise Şekil 9.1’de verilmiştir.

**Çizelge 9.1.** Biyosorbanların elementel bileşimi.

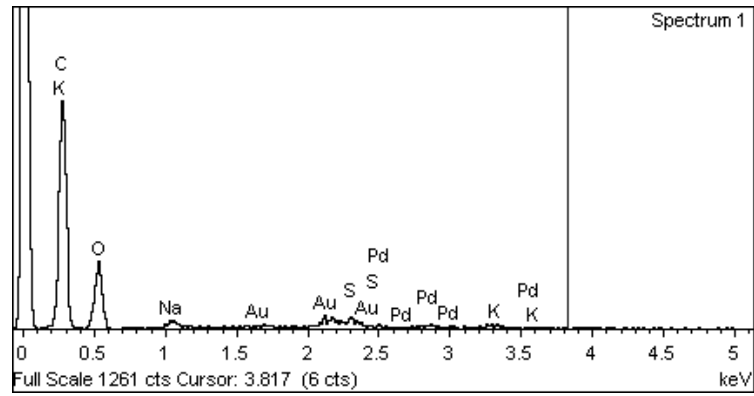
Element (%)	<i>S. albus</i>	DDTC-modifiye <i>S. albus</i>	RK45 yüklü DDTC-modifiye <i>S. albus</i>
C	61,10	69,22	55,76
O	38,58	30,31	43,18
K	0,32	0,12	0,39
S	-	0,34	0,66

Çizelgeden de görüldüğü gibi, doğal ve modifiye biyokütlenin elementel bileşimi karşılaştırıldığında, DDTC ile modifikasyon sonrasında doğal biyokütlerde olmayan S elementinin ortaya çıktığı görülmüştür. Bu durum *S. albus* biyokütlesinin yüzeyinin NaDDTC ile kaplandığının bir kanıtıdır. RK45 biyosorpsiyonu öncesi ve sonrası biyokütlelerin elementel bileşimi karşılaştırıldığında ise özellikle yapıdaki S ve O yüzdesinin arttığı görülmektedir. S ve O yüzdesinin artması, yapısında sülfanik asit ve hidroksil grubu içeren RK45 boyarmaddesinin biyosorban yüzeyine tutunması ile açıklanabilir.

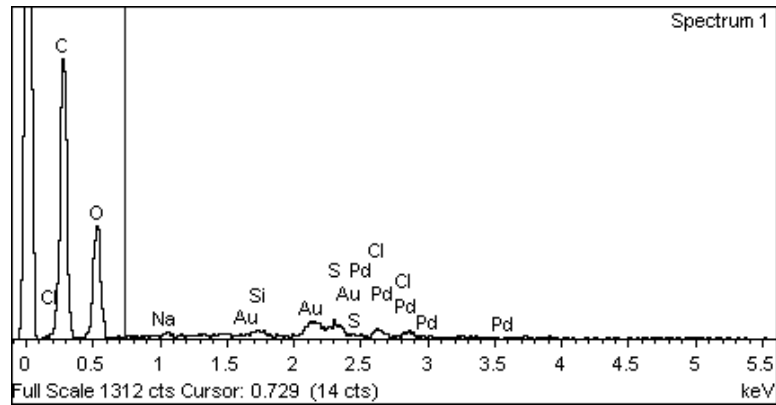




a)



b)

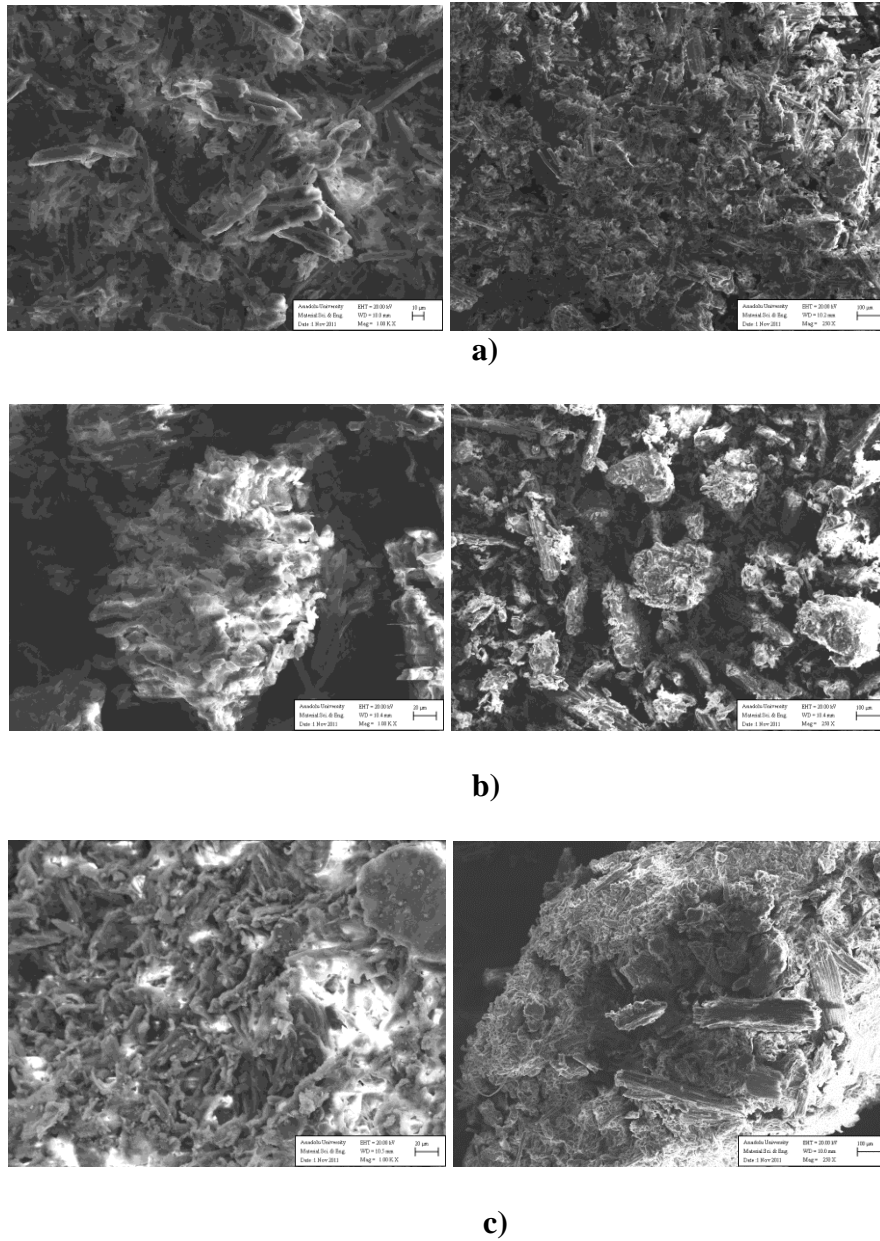


c)

Şekil 9.1. a) *S.albus* b) Modifiye *S.albus* c) RK45 yüklü modifiye *S.albus* için EDX spektrumları.

### 9.1.2. SEM analizi

Çalışmada kullanılan biyokütlenin yüzey görüntülerinin incelenmesi amacıyla doğal, DDTC modifiye ve RK45 yüklü DDTC modifiye biyokütlenin SEM mikrografları alınmıştır. Görüntüler 1000x ve 250x olmak üzere iki farklı büyütme oranında elde edilmiş ve Şekil 9.2’de verilmiştir.

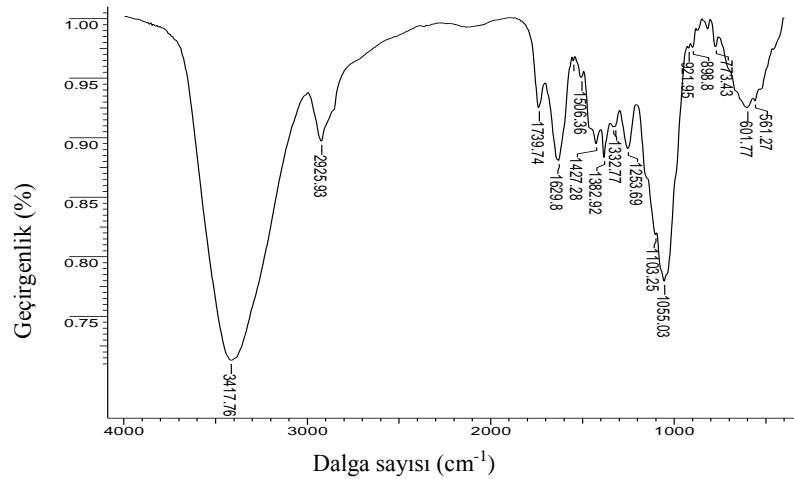


Şekil 9.2. a) *S.albus*, b) Modifiye *S.albus*, c) RK45 yüklü modifiye *S.albus* biyosorbanlarına ait SEM görüntüleri.

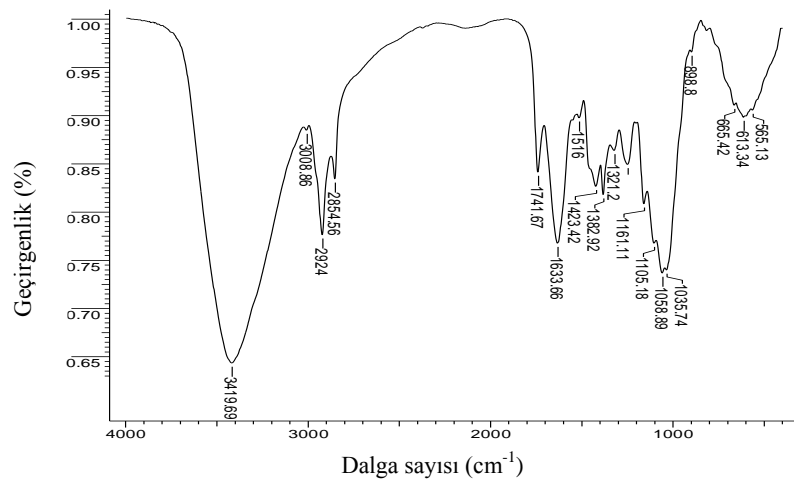
Taramalı elektron mikroskobu görüntüleri incelendiğinde, *S. albus*, modifiye *S. albus* ve RK45 yüklü modifiye *S. albus* biyosorbanlarının morfolojileri benzerlik göstermektedir.

### 9.1.3. Biyosorbanın FTIR spektrumu

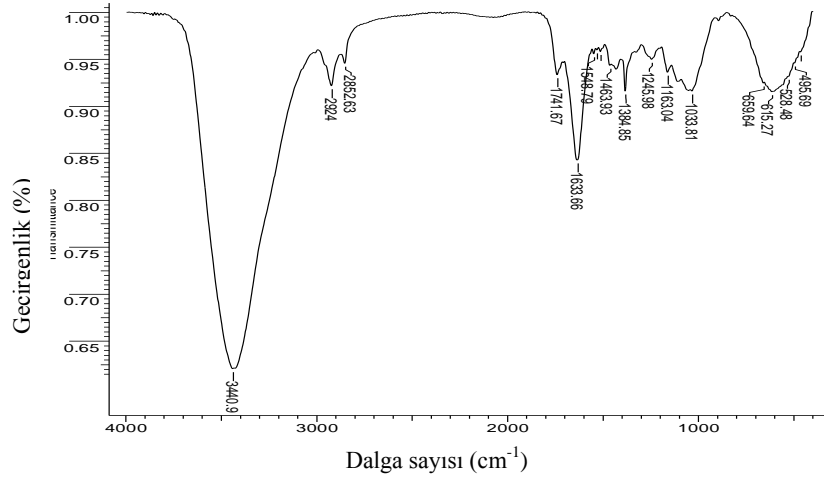
Çalışmada kullanılan biyosorbanın doğal, DDTC-modifiye ve RK45 biyosorpsiyonu sonrası modifiye formları için alınan FTIR spektrumları sırasıyla Şekil 9.3, 9.4 ve 9.5’de verilmiştir.



Şekil 9.3. *S. albus* için FTIR spektrumu.



Şekil 9.4. DDTC-modifiye *S. albus* için FTIR spektrumu.



**Şekil 9.5.** RK45 yüklü DDTC-modifiye *S. albus* için FTIR spektrumu.

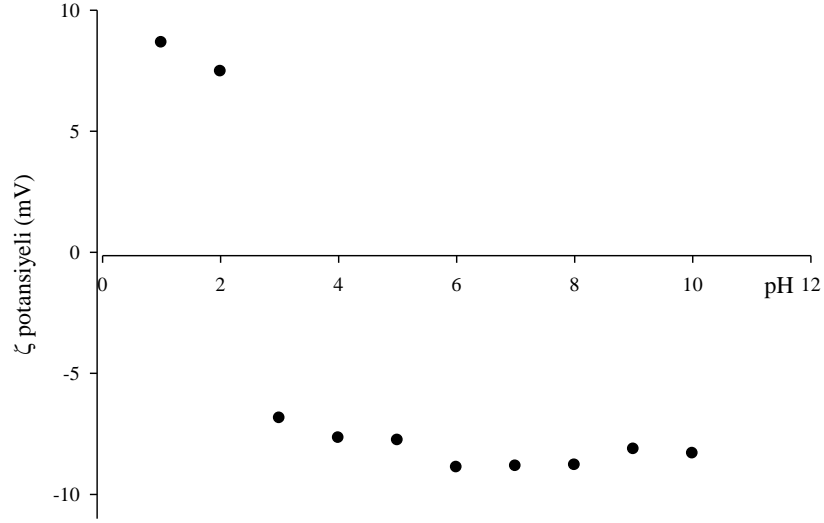
Doğal formdaki *S.albus* biyokütlesine ait FTIR spektrumunda,  $3417\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen absorpsiyon bandı biyokütle yapısında bulunan -OH ve NH gruplarının varlığını göstermektedir. Aynı absorpsiyon bandı modifiye biyokütlenin FTIR spektrumunda da mevcuttur. Doğal biyokütlerde  $2925\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen ve -CH gruplarının gerilme titreşimlerine ait olan absorpsiyon bandının şiddeti, modifikasyondan sonra artmış ve aynı zamanda  $2854\text{ cm}^{-1}$  ve  $3008\text{ cm}^{-1}$ 'de yeni absorpsiyon bantları ortaya çıkmıştır. Aynı gruplara ait eğilme titreşimleri ise her iki biyokütle için  $1382\text{ cm}^{-1}$  de ortaya çıkmıştır. Biyokütle yapısında karbonil gruplarının varlığını gösteren absorpsiyon bantlarının varlığı doğal biyokütle için  $1629$  ve  $1739\text{ cm}^{-1}$ 'de, modifiye biyokütle için ise  $1633$  ve  $1741\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. Doğal biyokütlenin FTIR spektrumunda  $1055\text{ cm}^{-1}$ 'de, modifiye biyokütlenin FTIR spektrumunda ise  $1058\text{ cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkan absorpsiyon bantları -C-O gerilme ve -OH gruplarının eğilme bantları olarak yorumlanabilir. Modifiye biyokütleye ait FTIR spektrumunda  $1489\text{ cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkan absorpsiyon bandı DDTC'nin yapısındaki -N-CSS<sup>-</sup> grubundaki C-N gerilme titreşimine aittir. Ayrıca  $1035$  ve  $565\text{ cm}^{-1}$  aralığında gözlenen pikler yapıda -CSS gruplarının varlığını işaret etmektedir. *S.albus*'un doğal ve modifiye formlarına ait FTIR spektrumları arasındaki bu farklar, biyokütlenin DDTC ile modifikasyonunun bir kanıtı olarak düşünülebilir.

Şekil 9.5'deki modifiye biyokütlenin RK45 biyosorpsiyonu sonrasına ait FTIR spektrumu incelendiğinde, -OH gruplarına ait absorpsiyon bandının  $3440\text{ cm}^{-1}$ 'e kayarken,  $1741\text{ cm}^{-1}$ 'de karbonil grubuna ait pikin şiddetinin azaldığı görülmektedir. Ayrıca modifiye biyokütlenin FTIR spektrumunda  $1058\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen absorpsiyon bandı, boyarmadde biyosorpsiyonu sonrasında ortadan kalkmıştır.

Sonuç olarak, FTIR spektrumlarındaki yukarıda açıklanan değişiklikler, RK45 boyarmaddesinin biyosorpsiyonunda modifiye biyokütlenin yapısındaki çeşitli fonksiyonel grupların önemli rol oynadığını göstermektedir. Ayrıca fonksiyonel gruplar ile boyarmadde arasında bir kompleks oluşumunun da etkin mekanizmalardan biri olduğu düşünülebilir.

#### 9.1.4. Zeta potansiyeli ölçümü

DeneySEL çalışmalarda kullanılan modifiye biyokütlenin farklı pH değerlerinde yüzey yük yoğunluklarını belirlemek için zeta potansiyel ölçümleri alınmıştır. Şekil 9.6'dan görüldüğü gibi modifiye biyosorbanın pH 1,0 ve 2,0'deki zeta potansiyelleri pozitif değerlere sahiptir. pH 3,0'e çıkarıldığında zeta potansiyeli  $-6,86\text{ mV}$ 'a düşmüş ( $p < 0,05$ ) ve bu noktadan sonra biyosorbanın zeta potansiyelinde önemli bir değişiklik gözlenmemiştir ( $p > 0,05$ ). Biyosorbanın izoelektrik nokta pH'ı ise 2,48 olarak tespit edilmiştir. Bilindiği üzere, izoelektrik noktanın altındaki pH'larda biyosorban yüzeyi pozitif yüklü iken, bu noktanın üzerinde negatif yüklüdür. Bu nedenle, çalışmada en yüksek boyarmadde giderim verimleri pH 1,0 ve 2,0'de elde edilmiştir. Çünkü bu pH'larda negatif yüklü boyarmadde iyonları ile pozitif yüklü biyosorban yüzeyi arasında maksimum elektrostatik çekim kuvvetleri söz konusudur.



Şekil 9.6. DDTC modifiye *S. albus* için pH'a bağlı zeta potansiyelleri.

## 9.2. Modifikasyonun *S.albus*'un Biyosorpsiyon Performansına Etkisi

*S.albus* biyosorbanının doğal formunun RK45 giderim performansı pH 2'de 25 mL 100 mg L<sup>-1</sup> boyarmadde derişiminde incelenmiş ve % 59,14±0,12 olarak bulunmuştur. Daha yüksek verimde boyarmadde giderimi amacıyla *S.albus* DDTC reaktifi ile modifiye edilmiştir. Modifiye biyosorbanın, doğal formu ile aynı koşullarda RK45 giderim verimi incelenmiş ve % 95,80±0,28 olarak tespit edilmiştir. Görüldüğü gibi boyarmadde giderim veriminde % 62 artış sağlanmıştır. Bu nedenle çalışmalarda DDTC ile modifiye edilmiş olan *S.albus* biyosorbanı kullanılmıştır.

## 9.3. RK 45 Biyosorpsiyon Çalışmaları

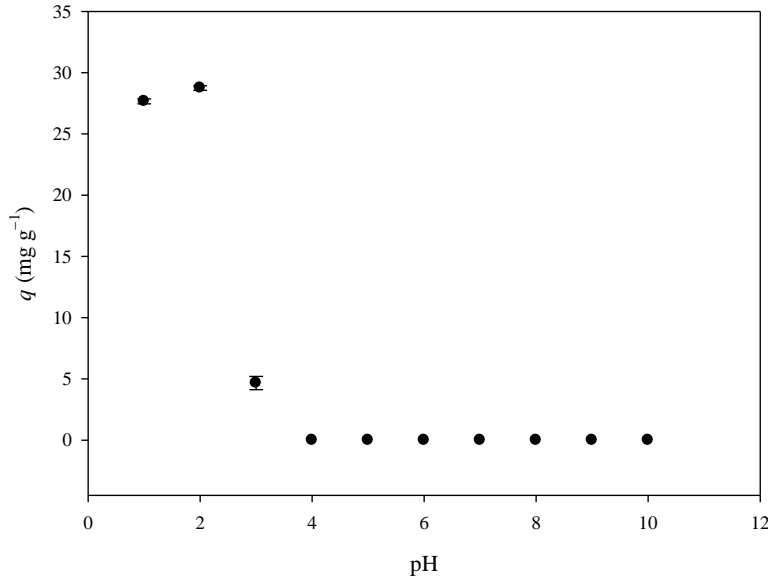
*S.albus* biyokütlesinin RK45 biyosorpsiyonunda kullanılabilirliğini incelemek amacıyla yapılan çalışmalar kesikli ve sürekli sistemde incelenmiştir.

### 9.3.1. Kesikli Sistemde DDTC-modifiye *S. albus* biyokütlesi ile RK45 Biyosorpsiyonu

Çalışmanın ilk kısmında, kesikli sistemde RK45 boyarmaddesinin DDTC-modifiye *S.albus* biyokütlesi kullanılarak sulu çözeltilerden uzaklaştırılması araştırılmıştır. En yüksek boyarmadde verimine ulaşmak amacıyla pH, biyosorban miktarı, temas süresi, başlangıç boyarmadde konsantrasyonu, sıcaklık ve iyonik şiddet gibi parametrelerin biyosorpsiyon kapasitesi üzerine etkileri incelenmiştir.

#### 9.3.1.1. pH'ın etkisi

Biyosorpsiyon sürecinde biyosorpsiyon verimini etkileyen en önemli parametrelerden biri ortamın başlangıç pH değeridir. Bu nedenle çalışmada öncelikle modifiye biyokütlenin biyosorpsiyon kapasitesine başlangıç pH değerinin etkisi incelenmiştir. Şekil 9.7, DDTC-modifiye *S. albus* üzerine RK45 biyosorpsiyonuna boyarmadde çözeltisinin başlangıç pH'ının etkisini göstermektedir.



**Şekil 9.7.** Modifiye edilmiş *S. albus* biyokütlesi ile boyarmadde biyosorpsiyonuna başlangıç pH'ının etkisi.

Şekilden, başlangıç pH değerinin DDTC-modifiye *S. albus*'un biyosorpsiyon kapasitesini önemli ölçüde etkilediği görülmektedir. Biyosorbanın biyosorpsiyon

kapasitesinin pH 2,0'de maksimum değerinde olduğu ve pH değerinin 3'e yaklaşmasıyla büyük ölçüde azaldığı ( $p < 0,05$ ) ve bu pH değeri üzerinde neredeyse herhangi bir boyarmadde alınımının olmadığı ( $p > 0,05$ ) gözlemlenmiştir.

Biyosorpsiyon ortamının başlangıç pH'sının azalışı ile biyosorban yüzeyi pozitif yüklü hale gelmektedir. Böylece pozitif yüklü yüzey ile anyonik yapılı boyarmaddeler arasında elektrostatik etkileşimlere bağlı olarak düşük başlangıç pH değerlerinde yüksek giderim gözlenmektedir. Biyokütlenin farklı pH değerlerinde boya alım kapasitesindeki değişiklik biyosorban yüzeyinin etkin izoelektrik noktası ile açıklanmaktadır. Biyosorban yüzeyinin, izoelektrik noktasının altındaki pH değerlerinde pozitif yüke sahip olacağı belirtilmektedir. Modifiye *S. albus* biyokütlesinin izoelektrik noktası 2,48 olarak bulunmuştur (Erkurt, 2006).

Gözlenen bu düşük biyosorpsiyon kapasitesinin nedeni, biyosorban yüzeyindeki aynı sorpsiyon bölgeleri için boyarmadde ve hidroksil anyonlarının rekabeti ile açıklanabilir (Bayramoğlu et al., 2006; Kumari and Abraham, 2007)

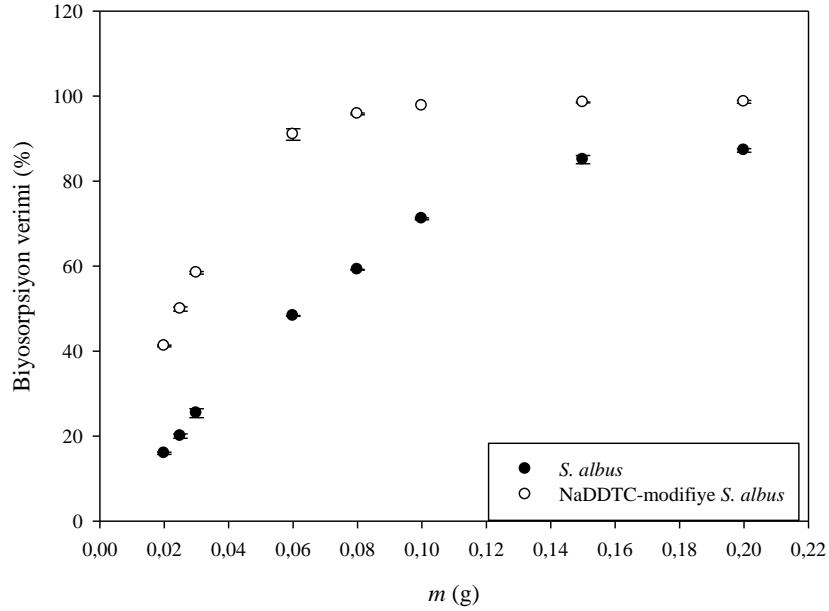
Sonuç olarak, DDTC-modifiye *S.albus* biyokütlesi ile boyarmadde biyosorpsiyonu için en uygun pH değeri 2,0 olarak belirlenmiş ve bundan sonraki deneylerde boyarmadde çözeltilerinin pH'ı bu değere ayarlanmıştır.

### **9.3.1.2. Biyokütle miktarının etkisi**

Doğal ve modifiye *S. albus* biyokütle miktarları 0,02 g ile 0,2 g arasında değiştirilmiş ve biyokütle miktarının her iki biyosorban ile RK45 giderimine etkisi incelenmiştir. Elde edilen veriler Şekil 9.8'de sunulmuştur. Şekil 9.8'den de görülebileceği gibi biyosorban miktarı arttığı zaman hem doğal hem de modifiye *S.albus* için boyarmadde biyosorpsiyon verimi artmaktadır. Bunun nedeni, biyosorbanın yüzey alanındaki artışa bağlı olarak boyarmaddenin biyosorbe olacağı uygun bölge sayısının artması ile açıklanabilir.



Doğal formdaki *S.albus* için, biyosorban miktarının 0,02 g'dan 0,15 g'a artırılmasıyla RK45 giderim verimi, % 16,19±0,34'den % 85,04±1,36'ya çıkmış ( $p<0,05$ ) ve bu değerden sonra herhangi bir değişiklik göstermemiştir ( $p>0,05$ ). DDTC-modifiye *S.albus* için ise biyosorban miktarının, 0,02 g'dan 0,08 g'a artırılmasıyla RK45 giderim verimi, % 41,20±0,28'den % 95,80±0,28'e çıkmış ( $p<0,05$ ) ve daha sonra hemen hemen sabit kalmıştır ( $p>0,05$ ). Belirli bir biyosorban miktarından sonra boyarmadde giderim veriminin sabit kalması, boyarmadde ile biyosorban yüzeyindeki bağlanma merkezleri arasındaki etkileşimin belirli bir biyosorban derişiminden sonra biyosorbanın boyarmadde molekülleri açısından doygunluğa ulaşması ile açıklanabilir.

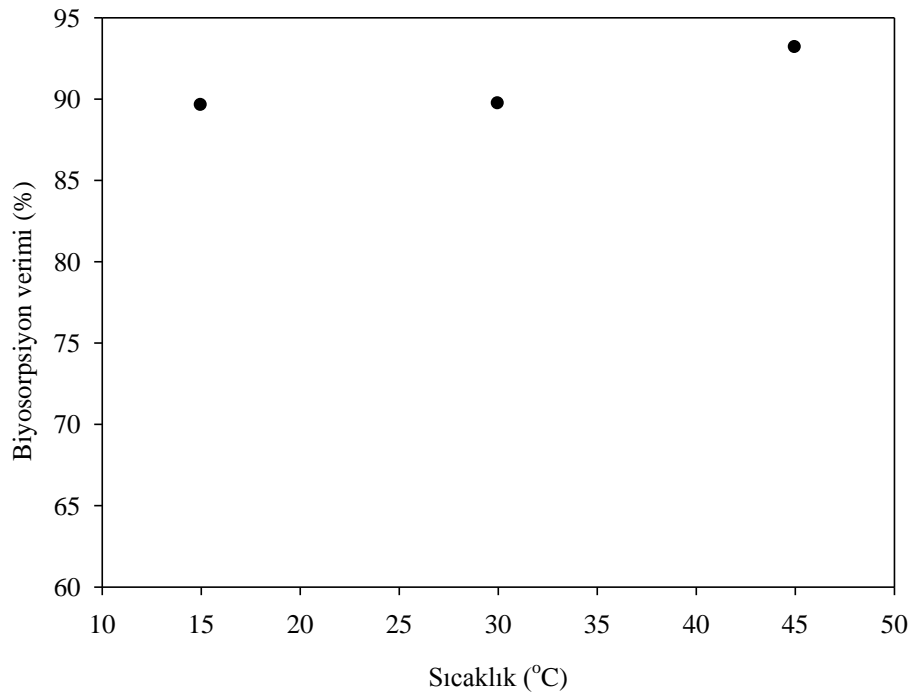


**Şekil 9.8.** Kesikli sistemde doğal ve modifiye *S. albus* ile boyarmadde biyosorpsiyonuna biyokütle miktarının etkisi.

*S.albus*'un doğal ve modifiye formlarının RK45 giderim verimleri, kullanılan biyokütle miktarları da göz önüne alınarak karşılaştırıldığında, 0,08 g biyokütle ile DDTC-modifiye *S. albus*'un biyosorpsiyon veriminin doğal biyokütleden % 62 fazla olduğu görülmektedir. Bu da çalışmada önerilen modifikasyon yönteminin RK45 gideriminde etkili olduğunu göstermektedir. Bu nedenle çalışmanın bundan sonraki bölümlerinde sadece DDTC-modifiye *S.albus* kullanılmış ve optimum biyosorban miktarı 0,08 g olarak seçilmiştir.

### **9.3.1.3. Biyosorpsiyon denge süresi ve sıcaklığın etkisi**

DDTC-modifiye *S.albus* biyokütlesinin RK45 biyosorpsiyonuna sıcaklığın etkisi üç farklı sıcaklıkta (15, 30 ve 45 °C) incelenmiştir. Bu amaçla 100 mg L<sup>-1</sup> 25 mL boyarmadde çözeltisi 0,08 g biyokütle ile 60 dk. süresince farklı sıcaklıklarda muamele edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 9.9'da verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi, sıcaklığın modifiye biyokütlenin RK45 giderim verimi üzerinde önemli bir etkisi gözlenmemiştir (p>0,05). Ortam sıcaklığındaki farklılıkların biyokütlenin performansında herhangi bir etkiye neden olmaması, pratik uygulamalar açısından önemli bir avantaj olarak düşünülebilir.

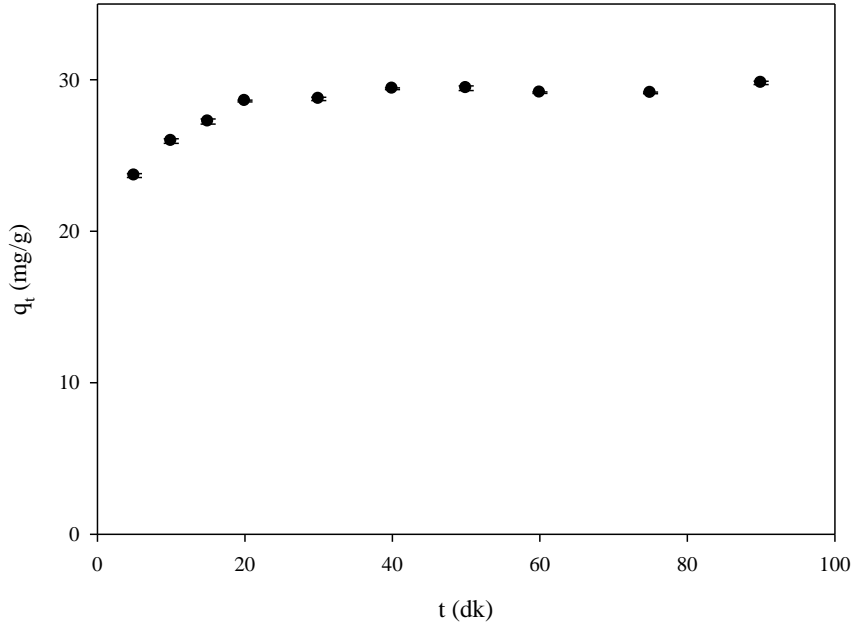


**Şekil 9.9.** DDTC- modifiye *S.albus* biyokütlesi ile RK45 giderimine sıcaklığın etkisi.

Biyosorbat ve biyosorban arasındaki temas süresi, biyosorpsiyon sisteminin tasarımında ve büyük ölçekli uygulamalarda büyük önem taşımaktadır. DDTC-modifiye *S.albus* biyokütlesi ile boyarmadde biyosorpsiyonu için denge süresi 5-90 dk. zaman aralığında incelenmiştir. Sıcaklığın biyosorpsiyon kapasitesi üzerinde etkisi

gözlemlenmediğinden çalışmalar oda sıcaklığında (20°C) gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 9.10'da verilmiştir.

RK45 biyosorpsiyon sürecinin 5. dakikasında modifiye biyokütlenin biyosorpsiyon kapasitesi  $23,67 \pm 0,22 \text{ mg g}^{-1}$  iken, 20. dakikada  $28,59 \pm 0,10 \text{ mg g}^{-1}$ 'a çıkmıştır. İlk 20 dakikada oldukça hızlı gerçekleşen ( $p < 0,05$ ) boyarmadde biyosorpsiyonunu, boyarmadde alınımı çok daha yavaş olan uzun bir süreç izlemiştir. Yapılan istatistiksel değerlendirmeler, biyosorpsiyon dengesinin 40 dakikada kurulduğunu göstermektedir. Daha sonra modifiye biyokütlenin biyosorpsiyon kapasitesinde önemli bir değişiklik gözlenmemiştir ( $p > 0,05$ ). Bu nedenle, kesikli sistemde yapılan deneyler için optimum temas süresi olarak 40 dakika seçilmiştir.



**Şekil 9.10.** DDTC-modifiye *S. albus* biyokütlesi ile RK45 boyarmadde biyosorpsiyonu için denge süresi.

#### **9.3.1.4. Biyosorpsiyon kinetiğinin belirlenmesi**

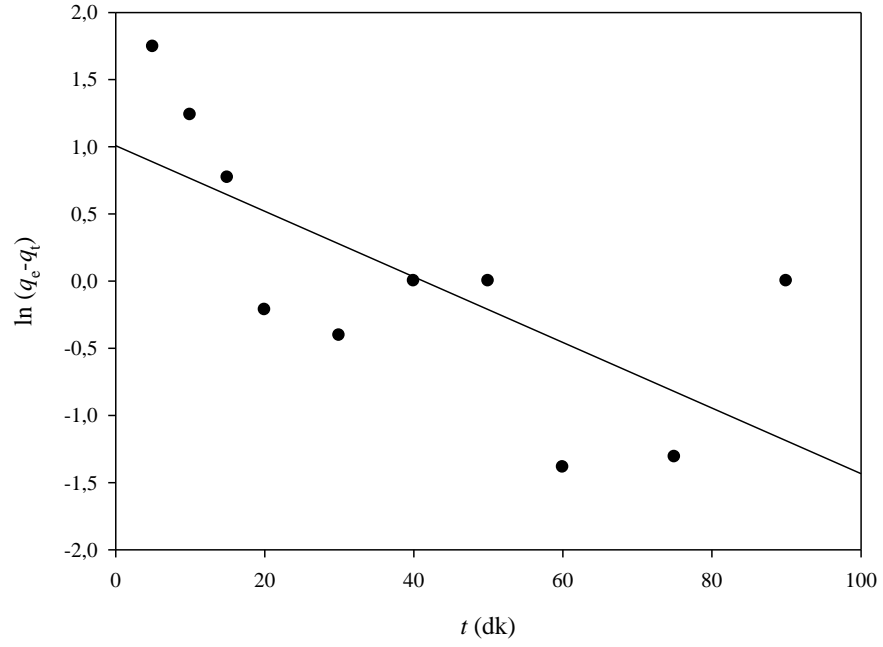
Bu çalışmada DDTC-modifiye *S. albus* biyokütlesi kullanılarak RK45 biyosorpsiyonu için elde edilen deneysel veriler yalancı-birinci-derece, yalancı-ikinci-

derece ve tanecik içi difüzyon kinetik modelleri kullanılarak değerlendirilmiştir. Elde edilen model sabitleri ve  $r^2$  değerleri Çizelge 9.2’de, bu modellere ait grafikler ise sırasıyla şekil 9.11, 9.12 ve 9.13’ de verilmiştir.

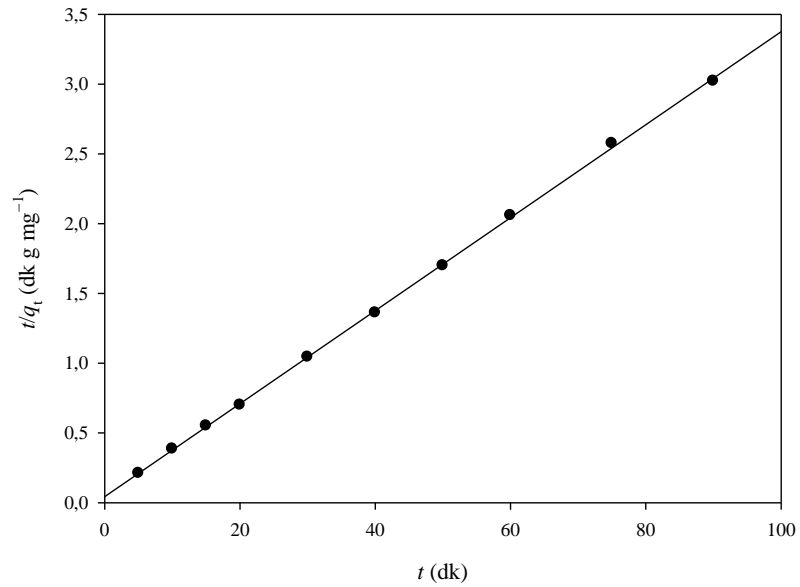
**Çizelge 9.2.** RK45 boyarmaddesinin DDTC–modifiye *S. albus* ile biyosorpsiyonuna ait kinetik model sabitleri.

<b>Lagergren yalancı birinci dereceden kinetik modeli</b>			
$k_1$ ( $dk^{-1}$ )	$q_e$ ( $mg\ g^{-1}$ )		$r^2$
2,44x10 <sup>-2</sup>	2,74		0,495
<b>Yalancı ikinci dereceden kinetik modeli</b>			
$k_2$ ( $g\ mg^{-1}\ dk^{-1}$ )	$q_2$ ( $mg\ g^{-1}$ )	$h$ ( $mg\ g^{-1}\ dk^{-1}$ )	$r^2$
2,51x10 <sup>-2</sup>	30,01	1,89x10 <sup>-2</sup>	0,999
<b>Tanecik içi difüzyon modeli</b>			
$k_p$ ( $mg\ g^{-1}\ dk^{-1/2}$ )	$C$ ( $mg\ g^{-1}$ )		$r^2$
2,17	18,91		0,997

Uygulanan kinetik modellerin korelasyon sabitleri ( $r^2$ ) karşılaştırıldığında, biyosorpsiyonun daha çok yalancı-ikinci-dereceden kinetik modeline uyduğu görülmektedir. Şekil 9.12’de RK45 boyarmaddesinin modifiye *S. albus* biyosorpsiyonu için yalancı-ikinci-dereceden kinetik grafiği görülmektedir. Bu model için elde edilen  $r^2$  değeri 0,999 olup doğrusal değişimin göstergesidir. Bunun yanında, yalancı-ikinci-dereceden kinetik modelinden elde edilen  $q$  değeri (30,01  $mg\ g^{-1}$ ), deneysel olarak elde edilen denge biyosorpsiyon kapasitesi değeri (29,40  $mg\ g^{-1}$ ) ile de uyumludur. Bu sonuçlar, modifiye *S. albus* biyokütlesi üzerine RK45 biyosorpsiyonunun kemisorpsiyon yoluyla olduğunu göstermektedir.

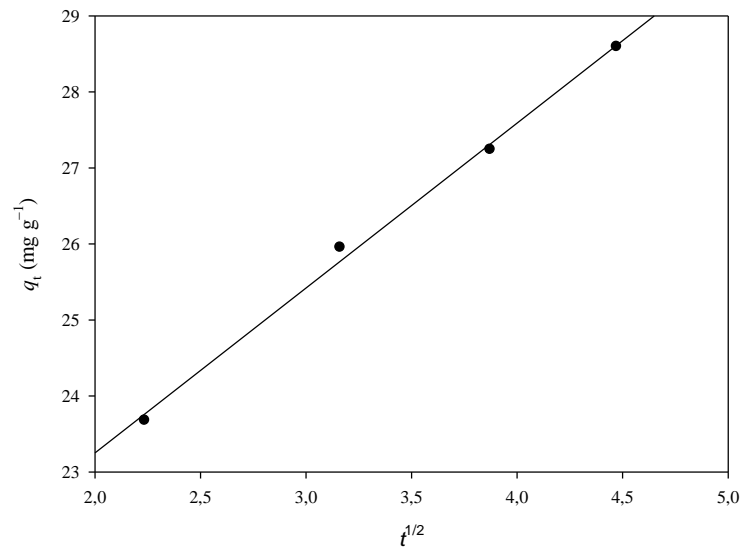


Şekil 9.11. DDTC-modifiye *S. albus* biyokütlesi ile RK45 biyosorpsiyonu için yalancı-birinci-dereceden kinetik grafiği.



Şekil 9.12. DDTC-modifiye *S. albus* biyokütlesi ile RK45 biyosorpsiyonu için yalancı-ikinci-dereceden kinetik grafiği.

Diğer taraftan tanecik içi difüzyon modeli sadece biyosorpsiyon reaksiyonunun ilk aşama verilerinde iyi bir doğrusallık göstermiştir. Bu nedenle, RK45'in DDTC-modifiye *S.albus* üzerine biyosorpsiyonunun ilk 20 dakikasının tanecik içi difüzyon modelini takip ettiği, yalancı-ikinci-derece kinetik modelin ise tüm biyosorpsiyon reaksiyonunu en iyi şekilde tanımladığı sonucuna varılabilir. Şekil 9.13'deki doğrunun orijinden geçmemesi, tanecik içi difüzyonun tek başına hız kontrol eden basamak olmadığını göstermektedir (Ofomaja, 2010).



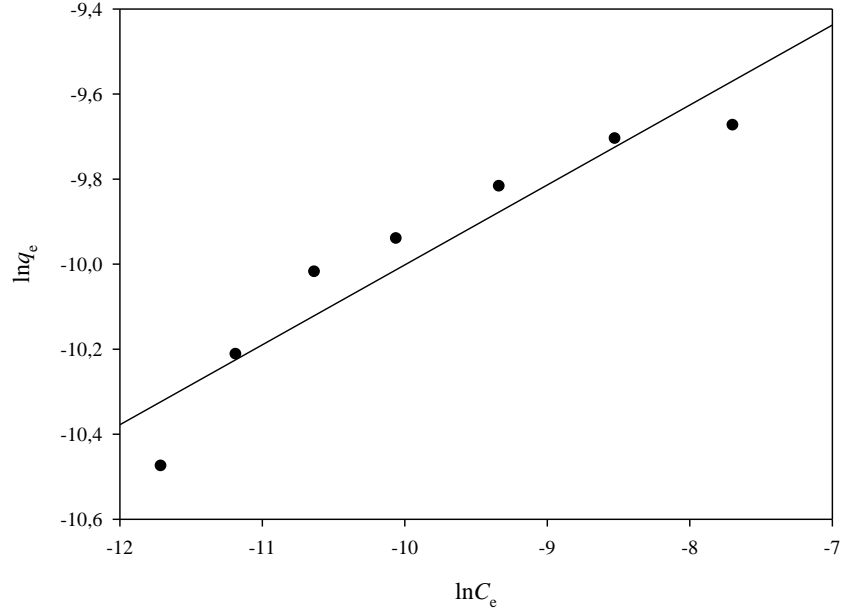
**Şekil 9.13.** DDTC-modifiye *S. albus* biyokütlesi ile RK45 biyosorpsiyonu için tanecik içi difüzyon grafiği.

### **9.3.1.5. Biyosorpsiyon izotermeleri**

Biyosorpsiyon izotermeleri, biyosorbat molekülleri ile biyosorban yüzeyinin aktif bölgeleri arasındaki etkileşimi ve aynı zamanda biyosorban yüzeyinde biriken madde konsantrasyonu ve sabit bir sıcaklıkta çözültide kalan madde konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi açıklamak için kullanılır (Ding et al., 2012). DDTC-modifiye *S. albus* biyokütlesi ile RK45 boyarmaddesinin biyosorpsiyonuna ait denge verileri Freundlich, Langmuir ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modelleri kullanılarak değerlendirilmiştir.

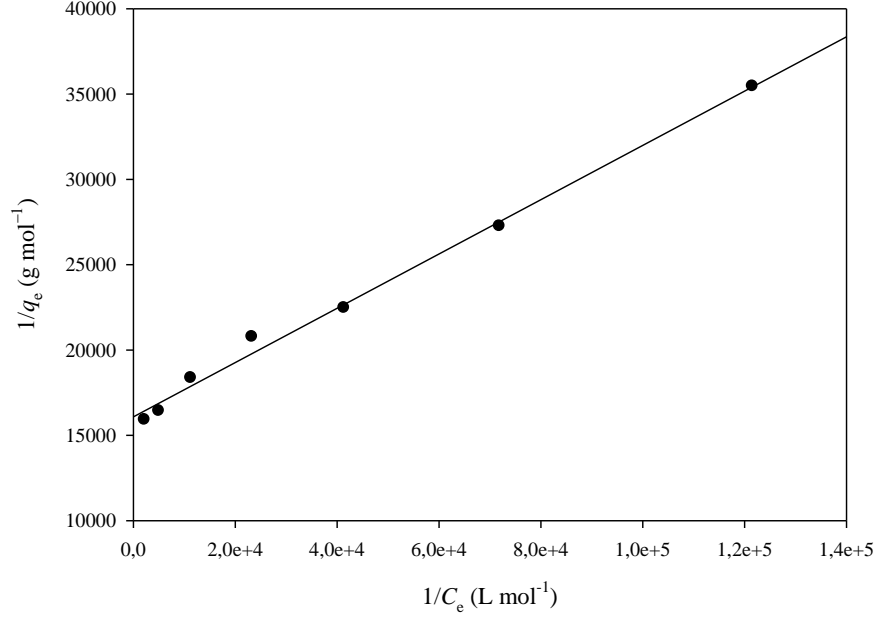
Freundlich modeline göre, biyosorpsiyon heterojen yüzeylerde gerçekleşir. DDTC-modifiye *S. albus* biyokütlesi ile RK45 biyosorpsiyonu için Freundlich izoterm

modeli grafiği Şekil 9.14’de verilmiştir. Grafiğin eğiminden elde edilen  $1/n$  değeri heterojenite faktörüdür ve 0-1 aralığında değerler alır. Yüzey ne kadar heterojense,  $1/n$  değerleri o kadar sıfıra yakın olur.



**Şekil 9.14.** DDTC-modifiye *S. albus* biyokütlesi ile RK45 biyosorpsiyonu için Freundlich izoterm grafiği.

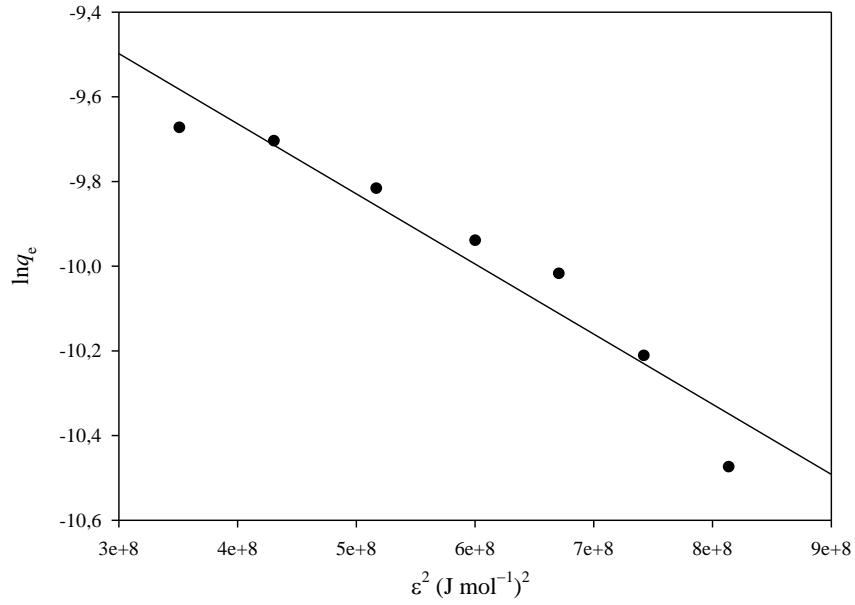
Langmuir izotermi ise, biyosorban yüzeyinin enerji açısından benzer olduğu varsayımıyla, tek tabakalı homojen biyosorpsiyonu açıklamak için kullanılır. DDTC-modifiye *S. albus* biyokütlesi ile RK45 biyosorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği Şekil 9.15’ de verilmiştir.



**Şekil 9.15.** DDTC-modifiye *S. albus* biyokütlesi ile RK45 biyosorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği.

Özellikle tek tabakalı biyosorpsiyonun meydana geldiği heterojen biyosorpsiyon sistemlerinde bu izoterm denge durumunu net olarak açıklayamaz. Biyosorpsiyonun elverişliliğini bulmak için boyutsuz  $R_L$  (dağılma) sabiti hesaplanır ve bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması elverişlilik durumunun sağlandığını ifade etmektedir (<http://mekremcakmak.com/files/adsor.pdf>, 03.03.2012). Bu çalışmada elde edilen  $R_L$  değerinin ( $1,48 \times 10^{-2}$ ) bu aralıkta olması, RK45 biyosorpsiyonunun modifiye biyokütle üzerine biyosorpsiyonunun istemli olduğunu göstermektedir.





**Şekil 9.16.** DDTC-modifiye *S. albus* biyokütlesi ile RK45 biyosorpsiyonu için D-R izoterm grafiği.

D-R izoterm modeli ise Langmuir izoterm modelinden çok daha geneldir. Karakteristik sorpsiyon eğrisinin biyosorbanın gözenekli yüzeyine bağlı olduğu sistemler için kullanılır. Biyosorpsiyonun fiziksel ya da kimyasal olduğu hakkında bilgi verir. Şekil 9.16'da DDTC-modifiye *S. albus* biyokütlesi ile RK45 biyosorpsiyonu için D-R izoterm grafiği verilmiştir.

**Çizelge 9.3.** RK45 boyarmaddesinin DDTC-modifiye *S. albus* biyokütlesi ile biyosorpsiyonu için izoterm model sabitleri.

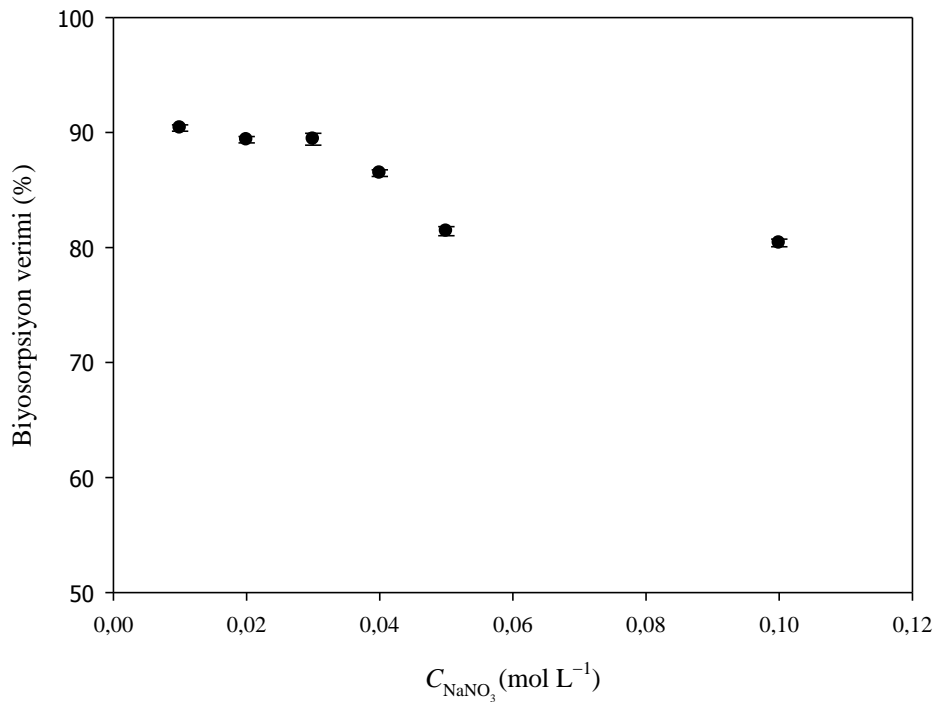
<b>Langmuir</b>			
$q_{\text{maks}}$ (mol g <sup>-1</sup> )	$K_L$ (L mol <sup>-1</sup> )	$r_L^2$	
6,22x10 <sup>-5</sup>	1,01x10 <sup>5</sup>	0,994	
<b>Freundlich</b>			
$n$	$K_F$ (L g <sup>-1</sup> )	$r_F^2$	
5,32	2,97x10 <sup>-4</sup>	0,892	
<b>Dubin-Radushkevich (D-R)</b>			
$q_m$ (mol g <sup>-1</sup> )	$\beta$ (mol <sup>2</sup> kJ <sup>-2</sup> )	$r_{D-R}^2$	$E$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
1,23x10 <sup>-4</sup>	1,29x10 <sup>-3</sup>	0,924	19,71

Çizelge 9.3’de verilen  $r^2$  değerleri açısından izoterm modellerinin denge verilerine uygunluğu, Langmuir > D-R > Freundlich şeklinde sıralanabilir. Bu sıralama DDTC-modifiye *S.albus* üzerine RK45’in biyosorpsiyonunun tek tabakalı olabileceğini göstermektedir. Modifiye biyosorbanın maksimum tek tabaka biyosorpsiyon kapasitesi 6,22x10<sup>-5</sup> mol g<sup>-1</sup>’dir ve bu da deneysel olarak elde edilen değer ile uyumludur. Freundlich modelinden elde edilen heterojenlik faktörü ( $n$ ) 5,32 olarak bulunmuştur. Bu bulgu çalışmada incelenen biyosorpsiyon sürecinin kimyasal bir proses olduğunu işaret etmektedir (Wang, 2012). Aynı zamanda,  $E$  değeri (19,71 kJ mol<sup>-1</sup>), kimyasal reaksiyonları gösteren enerji aralığında tespit edilmiştir.

#### **9.3.1.6. İyonik şiddetin etkisi**

Boya atıksularında farklı tuzların ve metal iyonlarının varlığı, genellikle yüksek iyonik şiddete neden olur ve bu durum boyarmadde biyosorpsiyon verimi üzerinde önemli bir rol oynar (Wang et al., 2010; Momenzadeh et al., 2011). DDTC-modifiye

biyokütle ile RK45 biyosorpsiyonuna iyonik şiddetin etkisi farklı konsantrasyonlarda (0,01-0,1 M) sodyum nitrat ( $\text{NaNO}_3$ ) içeren RK45 çözeltileri kullanılarak incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 9.17’de gösterilmiştir. Şekilden de görüleceği gibi, ortamdaki tuz derişimi 0,01 ile 0,03 M arasında tutulduğunda modifiye biyokütlenin RK45 giderim veriminde önemli bir değişiklik gözlenmemiştir ( $p>0,05$ ). Ancak, tuz derişimi 0,03 M’den 0,05 M’a arttırıldığında biyokütlenin biyosorpsiyon performansının  $90,32\pm 0,89$ ’dan  $81,42\pm 0,69$ ’a düştüğü görülmektedir ( $p<0,05$ ). Bu noktadan sonra çözeltilenin artan iyonik şiddetiyle birlikte biyosorpsiyon veriminde herhangi bir değişim gözlenmemiştir ( $p>0,05$ ). Bu sonuçlar, nispeten yüksek iyonik şiddetin modifiye biyosorban ile RK45 biyosorpsiyon verimini yaklaşık % 8 oranında düşürdüğünü göstermiştir. Bu, ortamdaki  $\text{NO}_3^-$  ve boyarmadde anyonları arasındaki biyosorbanın bağlanma merkezleri için bir yarıştan kaynaklanıyor olabilir.



**Şekil 9.17.** DDTC-modifiye *S. albus* biyokütlesi ile RK45 biyosorpsiyonuna iyonik şiddetin etkisi.

Buradan elde edilen bir diğer sonuç, ortamda belirli konsantrasyonlarda tuz varlığının, biyokütlenin RK45 giderim performansını önemli boyutta etkilemediğidir.

Bu durum, önerilen biyosorpsiyon sisteminin tuz içeren gerçek atıksu ortamında da önemli bir verim kaybı olmaksızın uygulanabilmesi için önemli bir avantaj sağlamaktadır. Bu durum ayrıca anyonik boyarmadde ile pozitif yüklü biyosorban arasındaki Kolumbik etkileşimden kaynaklanabilir ki bu da kemisorpsiyon mekanizmasının varlığını işaret eder (Wang et al., 2010).

### 9.3.2. Sürekli Sistemde DDTC-modifiye *S. albus* biyokütlesi ile RK45 Biyosorpsiyonu

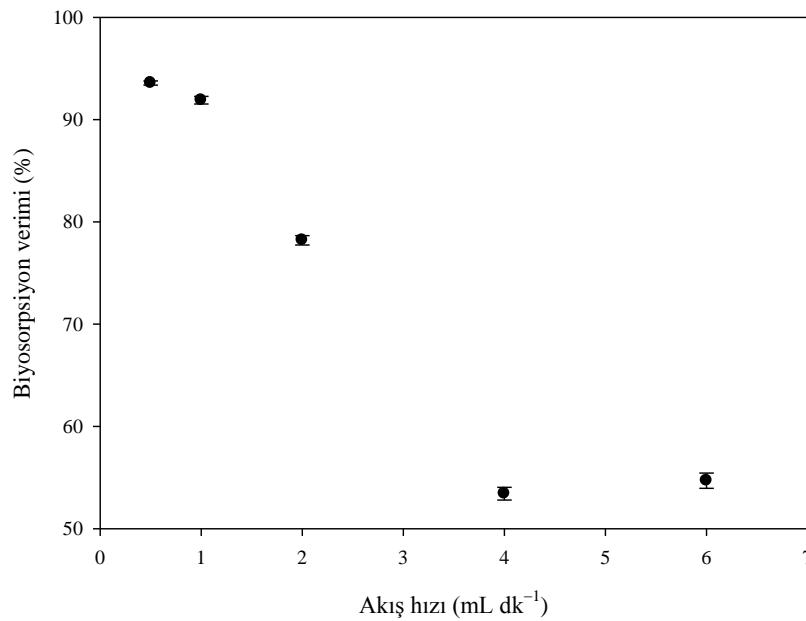


**Şekil 9.18.** Sürekli sistem biyosorpsiyon deneylerinde kullanılan kolon sistemi.

Çalışmada önerilen biyosorpsiyon sisteminin endüstriyel uygulamalarda da kullanılabilirliği hakkında da fikir edinebilmek açısından kesikli sistem çalışmalarına ilave olarak sürekli sistemde de biyosorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. DDTC-modifiye *S. albus* biyokütlesi ile RK45 biyosorpsiyonuna akış hızının ve biyosorban miktarının etkisi sürekli sistemde incelenmiş, gerçek atıksu uygulamaları yapılmış ve biyosorpsiyon/desorpsiyon döngüsü ile biyokütlenin tekrar kullanılabilirliği araştırılmıştır.

### **9.3.2.1. Akış hızının etkisi**

Sürekli sistemde RK45 biyosorpsiyonuna biyosorbat akış hızının etkisi 0,08 g modifiye biyokütle kullanılarak incelenmiştir. Çözeltinin akış hızı 0,5 ile 6 mL dk<sup>-1</sup> arasında değiştirilmiş ve akış hızının biyosorbanın biyosorpsiyon verimi üzerine etkisi incelenmiştir.

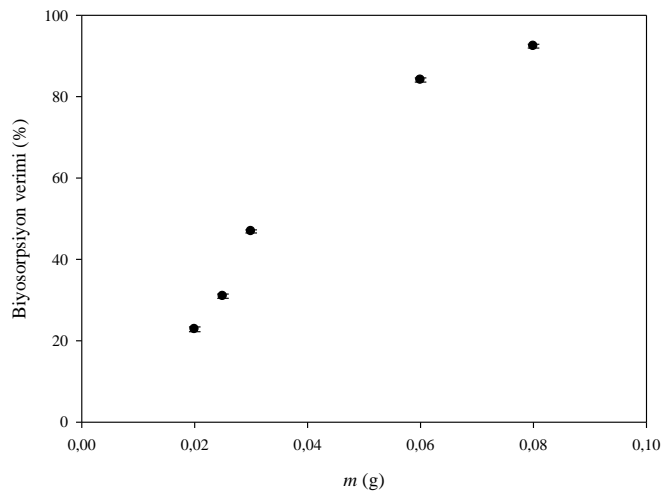


**Şekil 9.19.** DDTC-modifiye *S. albus* biyokütlesi ile RK45 biyosorpsiyonuna akış hızının etkisi.

Maksimum RK45 giderim verimine 0,5 mL dk<sup>-1</sup> (%93,58±0,36) ve 1,0 mL dk<sup>-1</sup> akış hızlarında (%91,89±0,64) ile ulaşılmıştır ( $p > 0,05$ ). Akış hızı 4,0 mL dk<sup>-1</sup>'ye çıkarıldığında biyosorpsiyon veriminin keskin bir şekilde % 53,42±0,84'e düştüğü ( $p < 0,05$ ) ve akış hızı 6 mL dk<sup>-1</sup> olduğunda sabit kaldığı ( $p > 0,05$ ) görülmüştür. Bu durum, yüksek akış hızlarında RK45 çözeltisi ile biyokütlenin temas süresinin azalmasına ve çözeltinin biyosorpsiyon dengesine ulaşmadan kolonu terk etmesine bağlanabilir. Benzer sonuçlara literatürde de rastlanmıştır (Ghasemi et al., 2011; Saha et al., 2011). 0,5 ve 1,0 mL dk<sup>-1</sup> akış hızlarında elde edilen biyosorpsiyon verimleri arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark gözlenmemiştir. Bu nedenle, pratik uygulama açısından sürekli sistemde biyosorpsiyon çalışmaları için akış hızı 1,0 mL dk<sup>-1</sup> olarak seçilmiştir.

### **9.3.2.2. Biyosorban miktarının etkisi**

Kolona doldurulan biyosorban miktarı 0,02-0,08 g arasında değiştirilerek sürekli sistemde RK45 biyosorpsiyonu üzerine biyosorban miktarının etkisi incelenmiştir. Bunun için 100 mg L<sup>-1</sup> RK45 çözeltisinin pH'ı 2'ye ayarlanmış ve 1,0 mL dk<sup>-1</sup> akış hızında farklı miktarlarda biyokütle içeren kolonlardan geçirilmiştir. Elde edilen veriler Şekil 9.20'de gösterilmiştir.



**Şekil 9.20.** DDTC-modifiye *S. albus* biyokütlesi ile RK45 biyosorpsiyonuna biyosorban miktarının etkisi.

0,08 g'dan daha yüksek (1,0 , 1,5 ve 2,0 g) biyosorban miktarlarında da denemeler yapılmak istenmiş fakat kolonda tıkanma meydana geldiği için verimli sonuçlar elde edilememiştir.

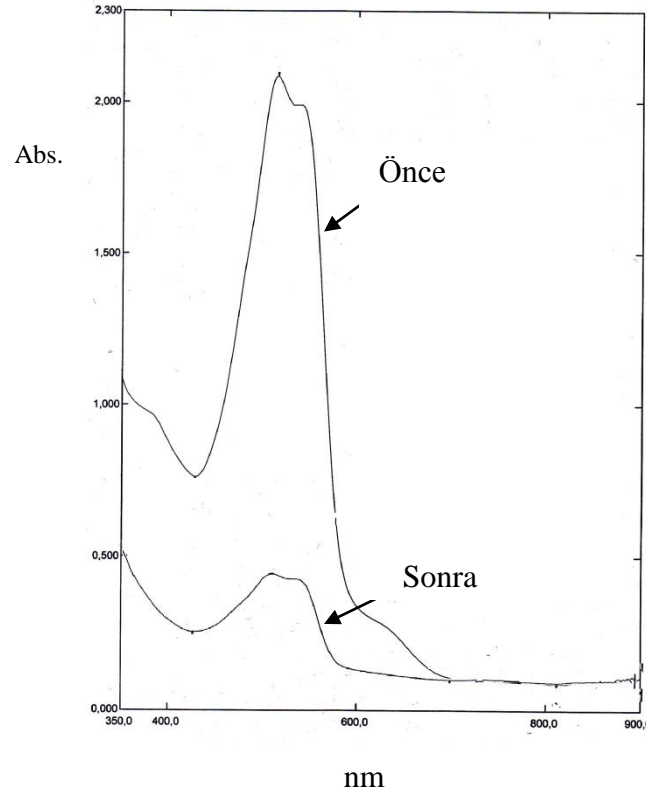
DDTC-modifiye *S.albus* biyokütlesinin biyosorpsiyon veriminin, artan biyosorban miktarı ile arttığı görülmüştür ( $p < 0,05$ ). Kolona doldurulan biyosorban miktarı 0,02 g'den 0,08 g'a artırıldığında biyosorpsiyon verimi % 22,82±1,02'den % 92,41±0,80'ye yükselmiştir. Bu durum biyosorban miktarı arttıkça, yüzey alanı ve biyosorbanın biyosorptif bölgelerinin sayısının artması ile açıklanabilir (Ghasemi et al., 2011; Saha et al., 2011). Çalışmada kullanılan kolon çapı sabit olduğundan, biyosorban miktarı arttıkça kolondaki yatak yüksekliği de buna bağlı olarak artmaktadır. Artan

yatak yüksekliği de boyarmadde çözeltileri ve biyosorbanın temas süresini artırmakta dolayısıyla biyosorpsiyon verimi de artmaktadır. Sürekli sistem çalışmalarında RK45 biyosorpsiyonu için en uygun biyosorban miktarı 0,08 g olarak belirlenmiştir. Bu değerin aynı zamanda kesikli sistemden elde edilen veriler ile de uyumlu olduğu gözlenmiştir. RK45 boyarmaddesinin modifiye *S.albus* üzerine biyosorpsiyonu için kesikli ve sürekli sistemde benzer sonuçların elde edilmesi önerilen her iki sistemin de uygulanabilirliği açısından önemli bir avantaj olarak düşünölmektedir.

### **9.3.2.3. Gerçek atıksu denemeleri**

DDTC-modifiye *S. albus* biyokütlesinin gerçek atıksudaki biyosorpsiyon veriminin belirlenebilmesi için bir tekstil fabrikasından atıksu temin edilmiştir. Bu amaçla, elde edilen atıksu, RK45 derişimi 100 mg L<sup>-1</sup> ve pH'ı 2,0 olacak şekilde ayarlanmıştır. Çalışma koşulları sentetik boyarmadde çözeltileri ile elde edilen optimum değere ayarlandığında, atıksu ortamından RK45 boyarmaddesinin giderim verimi % 81 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen yüksek boyarmadde giderim verimi DDTC-modifiye biyosorbanın, gerçek atıksulardan boyarmadde gideriminde de oldukça etkili bir materyal olduğunu göstermektedir.

Ayrıca materyalin sadece RK45 boyarmaddesini değil, çalışmada kullanılan atıksuyun içerdiği diğer boyarmaddeleri de ortamdaki önemli oranda uzaklaştırdığı gözlenmiştir. Atıksuyun içerdiği boyarmaddeler tarafımızdan bilinmediği için kantitatif olarak giderim verimi hesaplanamamıştır. Ancak, kullanılan atıksuyun biyosorpsiyon öncesi ve sonrası UV-spektrumları alınarak birbiri ile karşılaştırılması yapılmıştır (Şekil 9.21). Her iki spektrum incelendiğinde orijinal atıksuya ait 520 nm'de gözlenen şiddetli absorpsiyon pikinin, biyosorpsiyon işleminden sonra ortadan kaybolduğu gözlenmiştir. Bu da, diğer boyarmaddelerin de modifiye biyokütle tarafından önemli oranda biyosorplandığının önemli bir kanıtıdır.

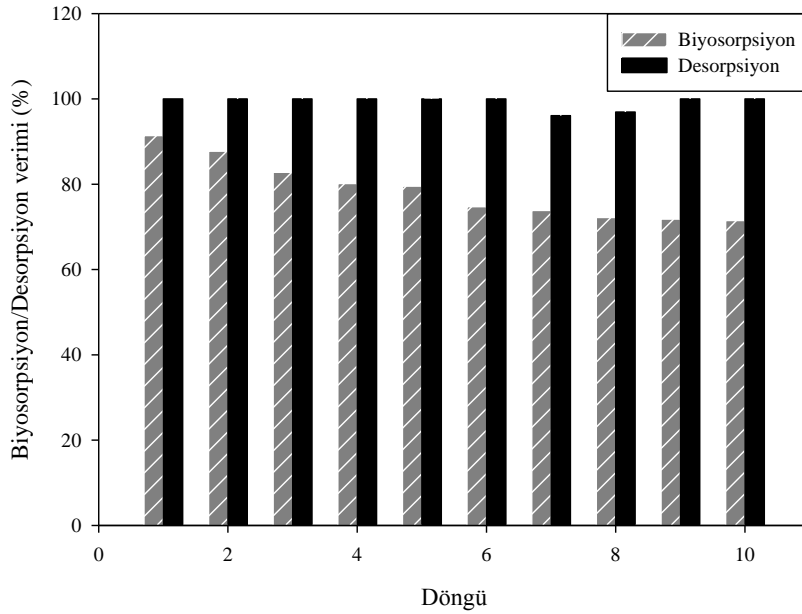


Şekil 9.21. Gerçek atıksuyun biyosorpsiyon öncesi ve sonrası UV-spektrumları.

#### **9.3.2.4. Desorpsiyon ve tekrar kullanılabilirlik**

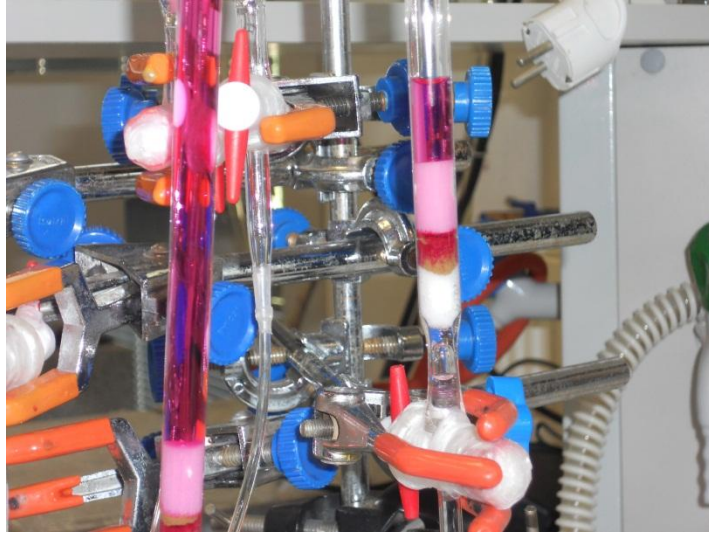
Çalışmada geliştirilen modifiye biyokütlenin pratikte kullanım avantajın belirleyebilmek için, sürekli sistemde biyosorbanın tekrar kullanılabilirliği araştırılmıştır. Bu amaçla desorpsiyon için 0,01 M NaOH çözeltisi kullanılmış ve biyosorpsiyon/desorpsiyon döngüsü 10 kez tekrarlanmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 9.22’de verilmiştir. Biyosorpsiyon ve desorpsiyona ait görüntüler de Şekil 9.23’te gösterilmiştir.



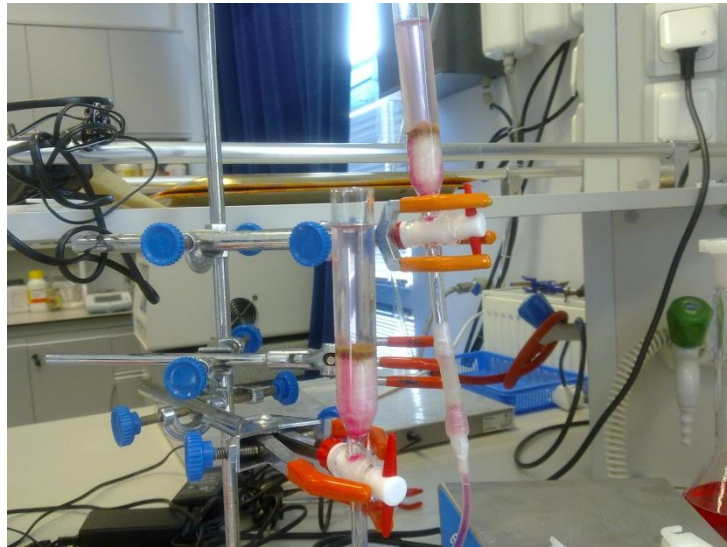


**Şekil 9.22.** DDTC-modifiye *S. albus* biyokütlesi ile RK45 biyosorpsiyonuna ait biyosorpsiyon/desorpsiyon grafiği.

Döngü sayısı arttıkça biyosorpsiyon veriminde 6. tura kadar sistematik bir azalma olduğu ve daha sonra çok fazla değişmediği, desorpsiyon veriminin ise 10. turda bile neredeyse sabit olduğu bulunmuştur. İlk döngüde biyosorpsiyon ve desorpsiyon verimleri sırasıyla % 91,39±0,56 ve % 100 iken, 10. döngünün sonunda bu değerler sırasıyla % 71,49±2,14 ve yine % 100 olarak gözlenmiştir. Bu yüksek desorpsiyon yüzdesi, aynı zamanda biyosorpsiyon sürecinde iyon değişim mekanizmasının büyük bir rol oynadığını göstermektedir. Biyosorpsiyon verimindeki azalma ise, zamanla biyosorban yüzeyindeki aktif merkezlerin NaOH ile etkileşim sonucunda azalması ile açıklanabilir. Ancak 10. turun sonunda hala yüksek bir biyosorpsiyon verimi elde edilmiştir. Desorpsiyon verimlerine bakıldığında 10 döngüde de %100'e yakın bir verim elde edilmiş olup, RK45 boyarmaddesinin geri kazanılabilmesi için modifiye *S. albus* biyosorbanının kullanımına büyük bir avantaj sağlamıştır.



a)



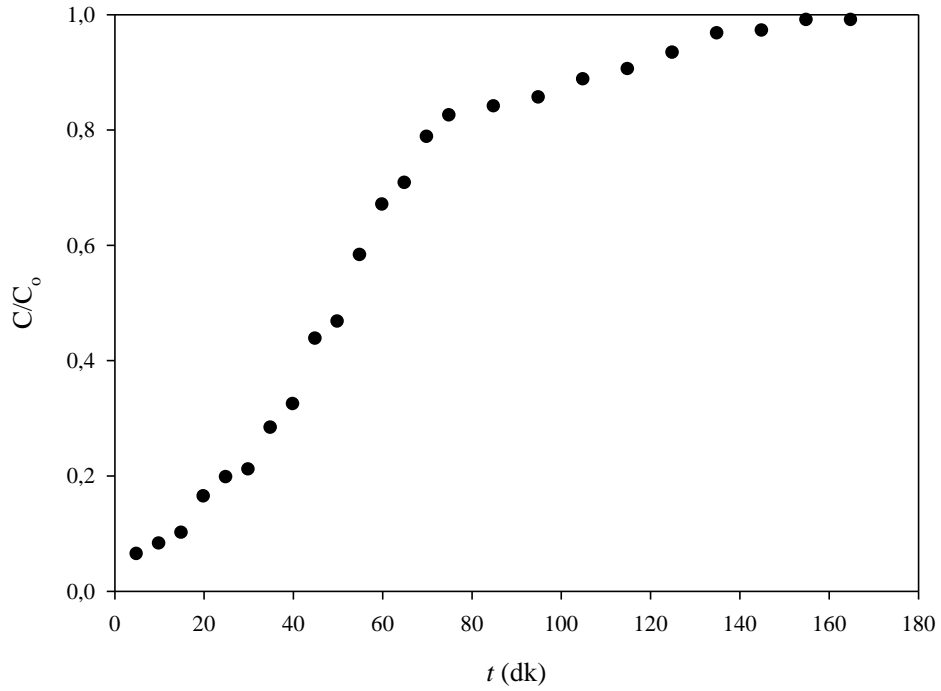
b)

**Şekil 9.23.** DDTC-modifiye *S. albus* biyokütlesi ile RK45 biyosorpsiyonuna ait a) biyosorpsiyon b) desorpsiyon görüntüleri.

#### **9.3.2.5. Kırılma eğrisi**

Çözeltide kullanılan modifiye biyokütlenin endüstriyel ölçekte kullanılabilirliğinin bir diğer ölçüsü sürekli sistemde kırılma noktasının belirlenebilmesidir. Bu amaçla, pH' ı 2,0 olan, 100 mg L<sup>-1</sup> içeren 150 mL RK45 boyarmadde çözeltisi, 0,08 g biyosorban içeren kolondan 1 mL dk<sup>-1</sup> akış hızında geçirilmiştir.

Kolondan belirli zaman aralıklarında örnekler alınmış ve bu örneklerde boyarmadde derişimi belirlenmiştir. Modifiye *S.albus* ile RK45 biyosorpsiyonuna ait kırılma eğrisi Şekil 9.24’de verilmiştir.



**Şekil 9.24.** DDTC-modifiye *S. albus* biyokütlesi ile RK45 biyosorpsiyonuna ait kırılma eğrisi.

Şekilden de görüldüğü gibi artan süreyle birlikte sistematik olarak boyarmadde giderim verimi azalmaktadır. İlk 70 dakika bu azalma hızlı bir şekilde gerçekleşirken bu noktadan sonra azalma hızı düşmektedir. 150. dakikadan sonra ise biyosorbanın doygunluğa ulaştığı ve biyosorpsiyon veriminin ihmal edilebilir düzeye düştüğü görülmüştür.

## 10. SONUÇ

Bu çalışmada, sulu çözeltilerden Reaktif Kırmızı 45 boyarmaddesinin giderimi için yeni bir modifiye biyokütle geliştirilmesi amaçlanmıştır. DDTC ile modifiye edilen *S.albus* biyokütlesinin boyarmadde giderim veriminin, doğal biyokütleyle oranla % 62 arttığı gözlenmiştir. RK45 boyarmaddesi giderim çalışmaları kesikli ve sürekli sistemde incelenmiştir.

Kesikli sistemde yapılan deneysel çalışmalarda en yüksek RK45 giderimi pH 2,0 ve 0,08 g biyosorban miktarı ile elde edilmiştir. Biyosorpsiyon dengesine 40 dakikada ulaşılmış ve sıcaklığın biyosorpsiyon kapasitesine etki etmediği gözlenmiştir.

Sürekli sistemde yapılan çalışmalarda, biyosorban miktarı 0,08 g ve akış hızı 1,0 mL dk<sup>-1</sup> olarak optimize edilmiştir. Biyosorpsiyon/desorpsiyon döngüsünde 10. turun sonunda biyosorpsiyon ve desorpsiyon yüzdesi sırasıyla % 71,49 ve % 100 olarak gözlenmiştir. Gerçek atıksu denemelerinde ise modifiye biyokütlenin atıksu ortamından RK45 boyarmaddesi giderim verimi % 90 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca sadece RK45'in değil, çalışmada kullanılan atıksuyun içerdiği diğer boyarmaddeleri de ortamdan önemli oranda uzaklaştırdığı gözlenmiştir.

RK45 biyosorpsiyonunun, Lagergren- yalancı-birinci dereceden, yalancı-ikinci-dereceden ve tanecik içi kinetik modellerine uygunluğu değerlendirilmiş ve korelasyon sabitleri karşılaştırıldığında daha çok yalancı-ikinci-dereceden kinetik modeline uyduğu belirlenmiştir.

Elde edilen  $r^2$  değerleri açısından izoterm modellerinin denge verilerine uygunluğu Langmuir > D-R > Freundlich şeklinde sıralanmıştır.

Sonuç olarak, yüksek boyarmadde giderim verimi, kolay bulunabilir ve ekonomik olması, rejenerasyon potansiyeli gibi önemli avantajlara sahip modifiye

*S.albus* biyokütlesinin sulu çözeltilerden boyarmadde gideriminde etkili ve alternatif bir biyosorban olarak kullanılabilceği düşünölmektedir.

Bu çalışmaya ilave olarak, desorpsiyon ile biyosorbandan uzaklaştırılan boyarmaddenin geri kazanılarak, sanayiide tekrar kullanılabilmesi için yöntemler geliştirilmesi düşünölmektedir.

## 11. KAYNAKLAR DİZİNİ

- Abo-Elela, S. I., El-Gohary, F. A., Ali, H. I. and Wahaab, R. S. A., 1988, Treatability studies of textile wastewater, *Environ Technol* 9(2): 101-108.
- Ahmad, A. L., Loh, M. M. and Aziz, J. A., 2007, Preparation and characterization of activated carbon from oil palm wood and its evaluation on methylene blue adsorption, *Dyes and Pigments* 75(2): 263-272.
- Akar, S. T., Akar, T. and Çabuk, A., 2009, Decolorization of a textile dye, reactive red 198 (RR198), by *Aspergillus parasiticus* fungal biosorbent, *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 26(2): 399-405.
- Akar, S. T., Görgülü, A., Anılan, B., Kaynak, Z. and Akar, T., 2009, Investigation of the biosorption characteristics of lead(II) ions onto *Symphoricarpus albus*: Batch and dynamic flow studies, *J Hazard Mater* 165(1-3): 126-133.
- Akar, T., Anılan, B., Kaynak, Z., Görgülü, A. and Akar, S. T., 2008, Batch and Dynamic Flow Biosorption Potential of *Agaricus bisporus*/Thuja orientalis Biomass Mixture for Decolorization of RR45 Dye, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 47(23): 9715-9723.
- Akar, T., Özcan, A. S., Tunalı, S. and Özcan, A., 2008, Biosorption of a textile dye (Acid Blue 40) by cone biomass of *Thuja orientalis*: Estimation of equilibrium, thermodynamic and kinetic parameters, *Bioresource technology* 99(8): 3057-3065.
- Akar, T., Tosun, I., Kaynak, Z., Özkara, E., Yeni, O., Şahin, E. N. and Akar, S. T., 2009, An attractive agro-industrial by-product in environmental cleanup: Dye biosorption potential of untreated olive pomace, *J Hazard Mater* 166(2-3): 1217-1225.
- Akkaya, G., 2005, Supranol red 3BW (acid red 274) boyasının *Dicranella varia*'ya biyosorpsiyonuna ortam koşullarının etkisinin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi, Mersin, 93 s.
- Aksu, Z., 2001, Biosorption of reactive dyes by dried activated sludge: equilibrium and kinetic modelling, *Biochemical Engineering Journal* 7(1): 79-84.
- Aksu, Z., 2005, Application of biosorption for the removal of organic pollutants: A review, *Process Biochemistry* 40(3-4): 997-1026.
- Aksu, Z. and Dönmez, G., 2003, A comparative study on the biosorption characteristics of some yeasts for Remazol Blue reactive dye, *Chemosphere* 50(8): 1075-1083.

- Aksu, Z. and İsoğlu, I. A., 2006, Use of agricultural waste sugar beet pulp for the removal of Gemazol turquoise blue-G reactive dye from aqueous solution, *J Hazard Mater* 137(1): 418-430.
- Aksu, Z. and Tezer, S., 2005, Biosorption of reactive dyes on the green alga *Chlorella vulgaris*, *Process Biochemistry* 40(3): 1347-1361.
- Al-Degs, Y., Khraisheh, M., Allen, S. and Ahmad, M., 2000, Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent, *Water research* 34(3): 927-935.
- Al-Degs, Y. S., El-Barghouthi, M. I., El-Sheikh, A. H. and Walker, G. A., 2008, Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon, *Dyes and Pigments* 77(1): 16-23.
- Albanis, T., Hela, D., Sakellarides, T. and Danis, T., 2000, Removal of dyes from aqueous solutions by adsorption on mixtures of fly ash and soil in batch and column techniques, *Global Nest: the int. J* 2(3): 237-244.
- Alexeyev, V. N., 1979, *Quantitative analysis*, Mir Publisher,
- Alparslan, M. N., Dölgen, D., İşgenç, M. F. ve Kınay, H., 2004, Atıksu arıtma tesislerinin tasarım ve proje kontrol esasları, 28-40.
- Annadurai, G., Juang, R. S. and Lee, D. J., 2002, Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions, *J Hazard Mater* 92(3): 263-274.
- Anon, 1980, Survival of enteroviruses in rapid-infiltration basins during the land application of wastewater, *Annl. Environ. Microbiol.* 40: 192-200.
- Anon, 2002, Effluent toxicity status in water polluting industries, Part 1- Dye and dye intermediate, bulk drugs and textile industries, Central Pollution Control Board, Ministry of Environment and Forests, Government of India: p.7.
- Arslan, H., 2009, Yerfıstığı kabuğunun lindan ve metabolitlerinin sulu çözeltilerden giderilmesinde kullanımının araştırılması, Doktora tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin Üniversitesi, 174 s.
- Arslan, H. A., 2004, Bazı boyarmadde gruplarının aktif çamur biyokütlesi tarafından adsorplanabilme özelliği, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çukurova Üniversitesi.
- Asfour, H. M., Nassar, M. M., Fadali, O. A. and Elgeundi, M. S., 1985, Color Removal from Textile Effluents Using Hardwood Sawdust as an Absorbent, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology a-Chemical Technology* 35(1): 28-35.

- Asgher, M., 2011, Biosorption of reactive dyes : A review, *Water, Air & Soil Pollut.*, 2417-2435.
- Asgher, M. and Bhatti, H. N., 2010, Mechanistic and kinetic evaluation of biosorption of reactive azo dyes by free, immobilized and chemically treated *Citrus sinensis* waste biomass, *Ecological Engineering* 36(12): 1660-1665.
- Ayar, A., Gürsal, S., Gürten, A. A. and Gezici, O., 2008, On the removal of some phenolic compounds from aqueous solutions by using a sporopollenin-based ligand-exchange fixed bed--Isotherm analysis, *Desalination* 219(1-3): 160-170.
- Aygün, A., Yenisoay-Karakaş, S. and Duman, I., 2003, Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties, *Microporous and Mesoporous Materials* 66(2-3): 189-195.
- Azhar, S. S., Liew, A. G., Suhardy, D., Hafiz, K. F. and Hatim, M. D. I., 2005, Dye removal from aqueous solution by using adsorption on treated sugarcane bagasse, *Am. J. Appl. Sci* 11: 1499-1503.
- Bahar, N., 2011, Şeker pancarı küspesi modifiye ürünleriyle sulu ortamlardan bazik boyarmaddelerin giderilmesi, Doktora tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fırat Üniversitesi, 260 s.
- Balcı, B., 2007, Atıksulardan tekstil boyarmaddelerinin sürekli ve kesikli sistemlerde ağaç kabuğu kullanılarak adsorpsiyon ile giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çukurova Üniversitesi, 74 s.
- Banat, I. M., Nigam, P., Singh, D. and Marchant, R., 1996, Microbial decolorization of textile-dyecontaining effluents: a review, *Bioresource technology* 58(3): 217-227.
- Başer, İ. ve İnanıcı, Y., 1990, Boyarmadde kimyası, Marmara Üniversitesi, 214 s.
- Başibüyük, M., Yüceer, A. ve Yılmaz, T., 1998, Tekstil Atık Sularında Renk Giderilmesinde Kullanılan İleri Teknolojiler, I, Atık Su Sempozyumu, Kayseri: 82-87.
- Başibüyük, M. and Forster, C., 2003, An examination of the adsorption characteristics of a basic dye (Maxilon Red BL-N) on to live activated sludge system, *Process Biochemistry* 38(9): 1311-1316.
- Batzias, F. A. and Sidiras, D. K., 2004, Dye adsorption by calcium chloride treated beech sawdust in batch and fixed-bed systems, *J Hazard Mater* 114(1-3): 167-174.



- Bayramoğlu, G. and Arıca, M. Y., 2007, Biosorption of benzidine based textile dyes "Direct Blue 1 and Direct Red 128" using native and heat-treated biomass of *Trametes versicolor*, *J Hazard Mater* 143(1-2): 135-143.
- Bayramoğlu, G., Çelik, G. and Arıca, M. Y., 2006, Biosorption of Reactive Blue 4 dye by native and treated fungus *Phanerocheate chrysosporium* : Batch and continuous flow system studies, *J Hazard Mater* 137(3): 1689-1697.
- Benefield, L. D., Judkins, J. F. and Weand, B. L., 1982, *Process chemistry for water and wastewater treatment*, Prentice Hall Inc, Publisher, Englewood Cliffs, NJ, 07632.
- Berkem, A. R., Baykurt, S. ve Berkem, M. L., 1994, *Fizikokimya*, İstanbul Üniversitesi, İletişim Fakültesi, 1191 s.
- Berkem, A. R. ve Baykut, S., 1980, *Fizikokimya*, İstanbul, Fatih Yayınevi Matbaası, 787-815.
- Bestani, B., Benderdouche, N., Benstaali, B., Belhakem, M. and Addou, A., 2008, Methylene blue and iodine adsorption onto an activated desert plant, *Bioresource technology* 99(17): 8441-8444.
- Bhattacharyya, K. G. and Sarma, A., 2003, Adsorption characteristics of the dye, Brilliant Green, on *Neem leaf powder*, *Dyes and Pigments* 57(3): 211-222.
- Bhattacharyya, K. G. and Sharma, A., 2004, *Azadirachta indica* leaf powder as an effective biosorbent for dyes: a case study with aqueous Congo Red solutions, *J Environ Manage* 71(3): 217-229.
- Bütün, M., 2006, Sulardaki kurşun iyonunun dolgulu kolonda at kestanesi ile adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gazi Üniversitesi, 147 s.
- Chern, J. M. and Huang, S. N., 1998, Study of nonlinear wave propagation theory. 1. Dye adsorption by activated carbon, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 37(1): 253-257.
- Chiou, M. S. and Li, H. Y., 2002, Equilibrium and kinetic modeling of adsorption of reactive dye on cross-linked chitosan beads, *J Hazard Mater* 93(2): 233-248.
- Chou, K. S., Tsai, J. C. and Lo, C. T., 2001, The adsorption of Congo red and vacuum pump oil by rice hull ash, *Bioresource technology* 78(2): 217-219.
- Choy, K. K. H., Porter, J. F. and McKay, G., 2000, Langmuir isotherm models applied to the multicomponent sorption of acid dyes from effluent onto activated carbon, *Journal of Chemical and Engineering Data* 45(4): 575-584.

- Chu, H. and Chen, K., 2002, Reuse of activated sludge biomass: II. The rate processes for the adsorption of basic dyes on biomass, *Process Biochemistry* 37(10): 1129-1134.
- Churchley, J., 1994, Removal of dyewaste colour from sewage effluent- The use of a full scale ozone plant water, *Science and Technology*, 30(3), 275-284.
- Clarke, E. A. and Anliker, R., 1980, Organic dyes and pigments In: *Handbook of environmental chemistry anthropogenic compounds*, New York, Springer-Verlag, 181-215.
- Correia, V. M., Stephenson, T. and Judd, S. J., 1994, Characterization of textile wastewaters - A Review, *Environ. Technol.* 15(10): 917-929.
- Crini, G., 2006, Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review, *Bioresource technology* 97(9): 1061-1085.
- Çelik, S., 2011, Bitkisel doku üzerine *neurospora sitophila* hücrelerinin immobilize edilmesiyle hazırlanan biyokütle sidteminin reaktif boyarmadde biyosorpsiyonu karakteristikleri, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, 113 s.
- Çiçek, A., 2006, Çevre Sağlığı, Anadolu Üniversitesi Açıköğretim Yayınları, 266 s.
- Çiçek, F., 2007, Buğday kepeği ile reaktif mavi 19 ve reaktif sarı 145 boyalarının adsorpsiyonu, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fırat Üniversitesi, 70 s.
- Çınar, Ö., 2008, Çevre Kirliliği ve Kontrolü, Nobel Yayın Dağıtım A.Ş., 201 s.
- Demiral, N., 2008, Pamuklu tekstil endüstrisi atıksularının membran teknolojisi ile geri kazanımı, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Deng, X. and Wilson, D. B., 2001, Bioaccumulation of mercury from wastewater by genetically engineered *Escherichia coli*, *Applied Microbiology and Biotechnology* 56(1-2): 276-279.
- Ding, L., Wu, C., Deng, H. and Zhang, X., 2012, Adsorptive characteristics of phosphate from aqueous solutions by MIEX resin, *Journal of Colloid and Interface Science*, 376(1), 224-32.
- Dönmez, G., 2002, Bioaccumulation of the reactive textile dyes by *Candida tropicalis* growing in molasses medium, *Enzyme and Microbial Technology* 30(3): 363-366.
- DPT, 1991, Boyarmaddeler özel ihtisas komisyon raporu, T.C. Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı, 381 s.

- Elizalde-González, M. P., Mattusch, J., Peláez-Cid, A. A. and Wennrich, R., 2007, Characterization of adsorbent materials prepared from avocado kernel seeds: Natural, activated and carbonized forms, *Journal of analytical and applied pyrolysis* 78(1): 185-193.
- Erdem, B., 2010, Heterohalkalı aromatik bileşiklerin doğal killere adsorpsiyonunun incelenmesi, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Anadolu Üniversitesi, 184 s.
- Erkurt, F. E., 2006, Reaktif boyarmaddelerin canlı aktif çamur biyokütlesi tarafından adsorplanabilme özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çukurova Üniversitesi, 57 s.
- Erkurt, H. A., 2006, Tekstil endüstrisi boyarmaddelerinden levafix brillant blue EB ve cibacron blue CR'nin aktif ve inaktif *Aspergillus oryzae*'ye adsorpsiyonunun araştırılması, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin Üniversitesi, 184 s.
- Ferrero, F., 2007, Dye removal by low cost adsorbents: Hazelnut shells in comparison with wood sawdust, *J Hazard Mater* 142(1): 144-152.
- Filho, N. C., Venancio, E., Barriquello, M., Hechenleitner, A. and Pineda, E., 2007, Methylene blue adsorption onto modified lignin from sugar cane bagasse, *Eclética Química* 32(4): 63-70.
- Filibeli, A. ve Ayol, A., 2000, Anaerobik Arıtma, İzmir, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Yayınları, N:280.
- Fiorentin, L. D., Trigueros, D. E. G., Módenes, A. N., Espinoza-Quñones, F. R., Pereira, N. C., Barros, S. T. D. and Santos, O. A. A., 2010, Biosorption of reactive blue 5G dye onto drying orange bagasse in batch system: Kinetic and equilibrium modeling, *Chemical Engineering Journal* 163(1-2): 68-77.
- Forgacs, E., Cserhati, T. and Oros, G., 2004, Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review, *Environment international* 30(7): 953-971.
- Freundlich, H., 1906, Über die absorption in lösungen, Universität Leipzig.
- Fu, Y. and Viraraghavan, T., 2001, Fungal decolorization of dye wastewaters: a review, *Bioresource technology* 79(3): 251-262.
- Fu, Y. and Viraraghavan, T., 2002, Removal of Congo Red from an aqueous solution by fungus *Aspergillus niger*, *Advances in Environmental Research* 7(1): 239-247.
- Garg, V. K., Amita, M., Kumar, R. and Gupta, R., 2004, Basic dye (methylene blue) removal from simulated wastewater by adsorption sawdust: a timber using Indian Rosewood industry waste, *Dyes and Pigments* 63(3): 243-250.

- Garg, V. K., Gupta, R., Yadav, A. B. and Kumar, R., 2003, Dye removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust, *Bioresource technology* 89(2): 121-124.
- Geçgel, C., 2009, Reactive Blue 4 ve bakır (II) iyonlarının tekli ve ikili karışımlarının *Ulva rigida*'ya biyosorbsiyonunun araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 145s.
- Germirli, F., Orhon, D. ve Tünay, O., 1990, Tekstil Endüstrisinde Atıksu Özelliklerini Etkileyen Faktörler-Örnek Tesislerde Uygulama, Endüstriyel Kirlenme Sempozyumu, İTÜ, 2: 95-108.
- Gezergen, A. S., 1998, Tekstil sanayi atıksularının arıtılması üzerine bir araştırma, Yüksek Lisans Tezi, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü, 91 s.
- Ghasemi, M., Keshtkar, A. R., Dabbagh, R. and JaberSafdari, S., 2011, Biosorption of uranium (VI) from aqueous solutions by Ca-pretreated *Cystoseira indica* alga: breakthrough curves studies and modeling, *J Hazard Mater*, 141-149.
- Gong, R., Ding, Y., Li, M., Yang, C., Liu, H. and Sun, Y., 2005, Utilization of powdered peanut hull as biosorbent for removal of anionic dyes from aqueous solution, *Dyes and Pigments* 64(3): 187-192.
- Gong, R., Zhu, S., Zhang, D., Chen, J., Ni, S. and Guan, R., 2008, Adsorption behavior of cationic dyes on citric acid esterifying wheat straw: kinetic and thermodynamic profile, *Desalination* 230(1): 220-228.
- Gore, D. C., 1995, Practical experience in garment dyeing: problem and solutions, *Textile Chemist and Colorist* 27(3): 37-40.
- Gökkuş, Ö., 2006, Dispers boyarmadde içeren tekstil atıksularında renk giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Cumhuriyet Üniversitesi, 85 s.
- Griffiths, J., 1984, *Developments in the chemistry and technology of organic dyes*, Blackwell Science Inc, Oxford, UK.
- Guo, Y., Yang, S., Fu, W., Qi, J., Li, R., Wang, Z. and Xu, H., 2003, Adsorption of malachite green on micro-and mesoporous rice husk-based active carbon, *Dyes and Pigments* 56(3): 219-229.
- Gupta, G. S. and Shukla, S. P., 1996, An inexpensive adsorption technique for the treatment of carpet effluents by low cost materials, *Adsorption Science & Technology* 13(1): 15-26.
- Güler, Ç. ve Çobanoğlu, Z., 1994, Su kirliliği, T.C. Sağlık Bakanlığı Temel Sağlık Hizmetleri Genel Müdürlüğü, 22s.

- Güngörmedi, G., Şaşmaz, S., Aytar, P., Gedikli, S., Ünal, A., Çabuk, A. ve Kolankaya, N., 2009, Trametes versicolor biyokütlesi ile reaktif red 198 boyarmaddesinin biyosorpsiyonu, Journal of Engineering and Architecture Faculty of Eskişehir Osmangazi University 22(2).
- Hall, K., Eagleton, L., Acrivos, A. and Vermeulen, T., 1966, Pore-and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions, Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals 5(2): 212-223.
- Hameed, B., Mahmoud, D. and Ahmad, A., 2008, Sorption of basic dye from aqueous solution by pomelo (*Citrus grandis*) peel in a batch system, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 316(1): 78-84.
- Han, R., Ding, D., Xu, Y., Zou, W., Wang, Y., Li, Y. and Zou, L., 2008, Use of rice husk for the adsorption of congo red from aqueous solution in column mode, Bioresource technology 99(8): 2938-2946.
- Ho, Y. and McKay, G., 1998a, Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood, Trans. IChemE 76: 183-191.
- Ho, Y. and McKay, G., 1999, Pseudo-second order model for sorption processes, Process Biochemistry 34(5): 451-465.
- Ho, Y. S., Chiang, T. H. and Hsueh, Y. M., 2005b, Removal of basic dye from aqueous solution using tree fern as a biosorbent, Process Biochemistry 40(1): 119-124.
- Ho, Y. S., Chiu, W. T. and Wang, C. C., 2005a, Regression analysis for the sorption isotherms of basic dyes on sugarcane dust, Bioresource technology 96(11): 1285-1291.
- Ho, Y. S. and McKay, G., 2003, Sorption of dyes and copper ions onto biosorbents, Process Biochemistry 38(7): 1047-1061.
- <http://ansiklopedi.turkcebilgi.com/Boyarmaddeler>,
- <http://ga.water.usgs.gov/edu/watercycleturkish.html>, 15.03.2012.
- <http://jpsafewater.com/wells.aspx>, 28.02.2012.
- <http://mekremcakmak.com/files/adsor.pdf>, 03.03.2012.
- <http://web.deu.edu.tr/atiksu/ana39/skkypdf.pdf>, 18.03.2012
- [http://www.agri.ankara.edu.tr/soil\\_sciences/1250\\_\\_Karaca\\_CevreKirliligi\\_Bolum\\_5.pdf](http://www.agri.ankara.edu.tr/soil_sciences/1250__Karaca_CevreKirliligi_Bolum_5.pdf)  
28.02.2012.

<http://www.cevreonline.com/su.htm>, 06.03.2012.

<http://www.intechopen.com/books/waste-water-evaluation-and-management/waste-water-treatment-options-and-its-associated-benefits>, (28.02.2012 ).

Hunger, K., 2003, Industrial dyes: chemistry, properties, applications, Recherche 67: 660 pp.

İleri, R., 2000, Çevre biyoteknolojisi, Adapazarı, Değişim Yayınları, 661 s.

İşbir, E. G. ve Açma, B., 2005, Kentleşme ve Çevre Sorunları, Anadolu Üniversitesi Açıköğretim Fakültesi Yayınları, 224 s.

Jain, A. K., Gupta, V. K., Bhatnagar, A., Jain, S. and Suhas, 2003, A comparative assessment of adsorbents prepared from industrial wastes for the removal of cationic dye, Journal of the Indian Chemical Society 80(4): 267-270.

Jain, A. K., Gupta, V. K., Bhatnagar, A. and Suhas, 2003, Utilization of industrial waste products as adsorbents for the removal of dyes, J Hazard Mater 101(1): 31-42.

Jain, R., Mathur, M., Sikarwar, S. and Mittal, A., 2007, Removal of the hazardous dye rhodamine B through photocatalytic and adsorption treatments, J Environ Manage 85(4): 956-964.

Janoš, P., Buchtová, H. and Rýznarová, M., 2003, Sorption of dyes from aqueous solutions onto fly ash, Water research 37(20): 4938-4944.

Janos, P., Coskun, S., Pilarova, V. and Rejnek, J., 2009, Removal of basic (Methylene Blue) and acid (Egacid Orange) dyes from waters by sorption on chemically treated wood shavings, Bioresource technology 100(3): 1450-1453.

Ju, D., Byun, I., Park, J., Lee, C., Ahn, G. and Park, T., 2008, Biosorption of a reactive dye (Rhodamine-B) from an aqueous solution using dried biomass of activated sludge, Bioresource technology 99(17): 7971-7975.

Kadirvelu, K., Kavipriya, M., Karthika, C., Radhika, M., Vennilamani, N. and Pattabhi, S., 2003, Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions, Bioresource technology 87(1): 129-132.

Kannan, N. and Sundaram, M. M., 2001, Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons - a comparative study, Dyes and Pigments 51(1): 25-40.

Karagöz, S., Tay, T., Uçar, S. and Erdem, M., 2008, Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption, Bioresource technology 99(14): 6214-6222.

- Kaushik, P. and Malik, A., 2009, Fungal dye decolourization: Recent advances and future potential, *Environment international* 35(1): 127-141.
- Kayacan, S., 2007, Kömür ve koklarla sulu çözeltilerden boyarmaddelerin uzaklaştırılması, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara Üniversitesi, 85 s.
- Kaykioğlu, G. and Debik, E., 2006, Color removal from textile wastewater with anaerobic treatment processes, *Journal of Engineering and Natural Sciences* 4.
- Kertmen, M., 2006, Fabrika atıklarının neden olduğu boyarmadde kirliliklerinin biyolojik adsorbent kullanılarak sulu ortamdan adsorpsiyon tekniği ile uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sütçü İmam Üniversitesi, 69 s.
- Keskinkan, O., Göksu, M., Yüceer, A., Başbüyük, M. and Forster, C., 2003, Heavy metal adsorption characteristics of a submerged aquatic plant (*Myriophyllum spicatum*), *Process Biochemistry* 39(2): 179-183.
- Kestioğlu, K., 1992, Tekstil çıkış sularından adsorplama tekniği ile renk giderimi, İ.T.Ü. Endüstriyel Kirlenme Sempozyumu.
- Khattari, S. and Singh, M., 2000, Colour removal from synthetic dye wastewater using a bioadsorbent, *Water, Air, & Soil Pollution* 120(3): 283-294.
- Kocaer, F. ve Alkan, U., 2002, Boyarmadde içeren tekstil atık sularının arıtım alternatifleri, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi* 7(1): 47-55.
- Kocataş, A., 1999, Ekoloji ve Çevre Biyolojisi, Ege Üniversitesi Su Ürünleri Fakültesi Yayınları, No:51, Ders Kitabı Dizini No:20, İzmir, 564 s.
- Koçberber, N. and Dönmez, G., 2007, Chromium (VI) bioaccumulation capacities of adapted mixed cultures isolated from industrial saline wastewaters, *Bioresource technology* 98(11): 2178-2183.
- Kouba, J. and Zhuang, P., 1994, Color removal for textile dyeing wastewater, *Fluid Particle Separation Journal* 7: 87-87.
- Kujan, P., Votruba, J. and Kamenik, V., 1995, Substrate dependent bioaccumulation of cadmium by growing yeast *Candida utilis*, *Folia Microbiologica* 40(3): 288-292.
- Kumar, K. V. and Porkodi, K., 2007, Batch adsorber design for different solution volume/adsorbent mass ratios using the experimental equilibrium data with fixed solution volume/adsorbent mass ratio of malachite green onto orange peel, *Dyes and Pigments* 74(3): 590-594.

- Kumar, K. V. and Sivanesan, S., 2007, Sorption isotherm for safranin onto rice husk : Comparison of linear and non-linear methods, *Dyes and Pigments* 72(1): 130-133.
- Kumari, K. and Abraham, T. E., 2007, Biosorption of anionic textile dyes by nonviable biomass of fungi and yeast, *Bioresource technology* 98(9): 1704-1710.
- Lagergren, S., 1898, Zur theorie der sogenannten adsorption geliöster stoffe, *Kunglika Svenska Vetenskapsademinens, Hadlingar* 24, 1-39.
- Lakshmi, U. R., Srivastava, V. C., Mall, I. D. and Lataye, D. H., 2009, Rice husk ash as an effective adsorbent: Evaluation of adsorptive characteristics for Indigo Carmine dye, *J Environ Manage* 90(2): 710-720.
- Langmuir, I., 1918, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *Journal of the American Chemical Society* 40(9): 1361-1403.
- Lataye, D. H., Mishra, I. M. and Mall, I. D., 2006, Removal of pyridine from aqueous solution by adsorption on bagasse fly ash, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 45(11): 3934-3943.
- Lataye, D. H., Mishra, I. M. and Mall, I. D., 2009, Adsorption of alpha-picoline onto rice husk ash and granular activated carbon from aqueous solution: Equilibrium and thermodynamic study, *Chemical Engineering Journal* 147(2-3): 139-149.
- Lima, E. C., Royer, B., Vagheti, J. C. P., Simon, N. M., da Cunha, B. M., Pavan, F. A., Benvenuti, E. V., Cataluña-Veses, R. and Airoidi, C., 2008, Application of Brazilian pine-fruit shell as a biosorbent to removal of reactive red 194 textile dye from aqueous solution:: Kinetics and equilibrium study, *J Hazard Mater* 155(3): 536-550.
- Lin, S. H. and Chen, M. L., 1997, Treatment of textile wastewater by chemical methods for reuse, *Water research* 31(4): 868-876.
- Lin, S. H. and Lin, C. M., 1993, Treatment of textile waste effluents by ozonation and chemical coagulation, *Water research* 27(12): 1743-1748.
- Liversidge, R. M., Lloyd, G. J., Wase, D. A. J. and Forster, C. F., 1997, Removal of Basic Blue 41 dye from aqueous solution by linseed cake, *Process Biochemistry* 32(6): 473-477.
- Mahmoud, A., Ghaly, A. and Brooks, M., 2007, Removal of dye from textile wastewater using plant oils under different pH and temperature conditions, *American Journal of Environmental Sciences* 3(4): 205-218.



- Malik, P. K., 2003, Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of Acid Yellow 36, *Dyes and Pigments* 56(3): 239-249.
- Mane, V. S., Mall, I. D. and Srivastava, V. C., 2007a, Kinetic and equilibrium isotherm studies for the adsorptive removal of Brilliant Green dye from aqueous solution by rice husk ash, *J Environ Manage* 84(4): 390-400.
- Mane, V. S., Mall, I. D. and Srivastava, V. C., 2007b, Use of bagasse fly ash as an adsorbent for the removal of brilliant green dye from aqueous solution, *Dyes and Pigments* 73(3): 269-278.
- Mao, J., Won, S. W., Vijayaraghavan, K. and Yun, Y. S., 2009, Surface modification of *Corynebacterium glutamicum* for enhanced Reactive Red 4 biosorption, *Bioresource technology* 100(3): 1463-1466.
- McKay, G., 1979, Waste color removal from textile effluents, *Journal American Dyestuff Reporter* 86(4): 29-36.
- McKay, G., 1984, Two-resistance mass transfer models for the adsorption of dyestuffs from aqueous solutions using activated carbon, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 34(6): 294-310.
- McKay, G., Porter, J. F. and Prasad, G. R., 1999, The removal of dye colours from aqueous solutions by adsorption on low-cost materials, *Water Air and Soil Pollution* 114(3-4): 423-438.
- Mishra, G. and Tripathy, M., 1993, A critical review of the treatments for decolourization of textile effluent, *Colourage* 40: 35-38.
- Mohamed, M. M., 2004, Acid dye removal: comparison of surfactant-modified mesoporous FSM-16 with activated carbon derived from rice husk, *Journal of Colloid and Interface Science* 272(1): 28-34.
- Mohanty, K., Naidu, J. T., Meikap, B. C. and Biswas, M. N., 2006, Removal of crystal violet from wastewater by activated carbons prepared from rice husk, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 45(14): 5165-5171.
- Momenzadeh, H., Tehrani-Bagha, A. R., Khosravi, A., Gharanjig, K. and Holmberg, K., 2011, Reactive dye removal from wastewater using a chitosan nanodispersion, *Desalination* 271(1-3): 225-230.
- Morais, L. C., Freitas, O. M., Goncalves, E. P., Vasconcelos, L. T. and Beca, C. G. G., 1999, Reactive dyes removal from wastewaters by adsorption on eucalyptus bark: Variables that define the process, *Water research* 33(4): 979-988.

- Namasivayam, C., Kumar, M. D., Selvi, K., Begum, R. A., Vanathi, T. and Yamuna, R. T., 2001, 'Waste' coir pith - a potential biomass for the treatment of dyeing wastewaters, *Biomass & Bioenergy* 21(6): 477-483.
- Nas, M. Z., 2006, *Tekstil Boyalarının Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon Yöntemiyle Giderimi*, Yüksek Lisans Tezi, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, 105 s.
- Naz, İ., 2009, *Bazı farmasotik maddelerin aktif çamur biyokütlesi tarafından adsorplanma özelliklerinin incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çukurova Üniversitesi, 86 s.
- Ncibi, M., Mahjoub, B. and Seffen, M., 2007, Adsorptive removal of textile reactive dye using *Posidonia oceanica(L.)* fibrous biomass, *International Journal of Environmental Science and Technology* 4(4): 433-440.
- Netpradit, S., Thiravetyan, P. and Towprayoon, S., 2004, Evaluation of metal hydroxide sludge from reactive dye adsorption in a fixed-bed column system, *Water research* 38(1): 71-78.
- Nigam, P., Armour, G., Banat, I., Singh, D. and Marchant, R., 2000, Physical removal of textile dyes from effluents and solid-state fermentation of dye-adsorbed agricultural residues, *Bioresource technology* 72(3): 219-226.
- Noroozi, B., Sorial, G. A., Bahrami, H. and Arami, M., 2008, Adsorption of binary mixtures of cationic dyes, *Dyes and Pigments* 76(3): 784-791.
- O'mahony, T., Guibal, E. and Tobin, J., 2002, Reactive dye biosorption by *Rhizopus arrhizus* biomass, *Enzyme and Microbial Technology* 31(4): 456-463.
- O'Neill, C., Lopez, A., Esteves, S., Hawkes, F., Hawkes, D. and Wilcox, S., 2000, Azo-dye degradation in an anaerobic-aerobic treatment system operating on simulated textile effluent, *Applied Microbiology and Biotechnology* 53(2): 249-254.
- Ofomaja, A. E., 2008, Sorptive removal of Methylene blue from aqueous solution using palm kernel fibre: Effect of fibre dose, *Biochemical Engineering Journal* 40(1): 8-18.
- Ofomaja, A. E., 2008a, Kinetic study and sorption mechanism of methylene blue and methyl violet onto mansonia ( *Mansonia altissima* ) wood sawdust, *Chemical Engineering Journal* 143(1): 85-95.
- Ofomaja, A. E., 2010, Biosorption studies of Cu (II) onto Mansonia sawdust: Process design to minimize biosorbent dose and contact time, *Reactive and Functional Polymers* 70(11): 879-889.

- Osma, J. F., Saravia, V., Toca-Herrera, J. L. and Couto, S. R., 2007, Sunflower seed shells: A novel and effective low-cost adsorbent for the removal of the diazo dye Reactive Black 5 from aqueous solutions, *J Hazard Mater* 147(3): 900-905.
- Öncü, E. M., 2006, Killer üzerine çok halkalı organik bileşiklerin adsorpsiyonu, Yüksek Lisans tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Anadolu Üniversitesi, 93 s.
- Özacar, M. and Şengil, I. A., 2003, Adsorption of reactive dyes on calcined alunite from aqueous solutions, *J Hazard Mater* 98(1-3): 211-224.
- Özacar, M. and Şengil, I. A., 2005, A kinetic study of metal complex dye sorption onto pine sawdust, *Process Biochemistry* 40(2): 565-572.
- Özacar, M. and Şengil, İ. A., 2005, Adsorption of metal complex dyes from aqueous solutions by pine sawdust, *Bioresource technology* 96(7): 791-795.
- Özcan, A. S. (Ed.), 2010, Fizikokimya, Açıköğretim Fakültesi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, 337 s.
- Özcan, Y., 1978, *Tekstil Elyaf ve Boyama Tekniği*, İstanbul Üniversitesi Yayınları, Sayı: 2557, Kimya Fakültesi No: 39, Fatih Yayınevi Matbaası, İstanbul.
- Özer, A. and Dursun, G., 2007, Removal of methylene blue from aqueous solution by dehydrated wheat bran carbon, *J Hazard Mater* 146(1): 262-269.
- Öztürk, İ., 1999, Anaerobik biyoteknoloji ve atık arıtımındaki uygulamaları, Su Vakfı Yayınları, 320 s.
- Pavan, F. A., Lima, E. C., Dias, S. L. P. and Mazzocato, A. C., 2008, Methylene blue biosorption from aqueous solutions by yellow passion fruit waste, *J Hazard Mater* 150(3): 703-712.
- Perkins, W. S., Walsh, W. K., Reed, I. E. and Namboodri, C. G., 1995, A demonstration of reuse of spent dyebath water following color removal with ozone, *Textile Chemist and Colorist* 28(1): 31-37.
- Ponnusami, V., Madhuran, R., Krithika, V. and Srivastava, S. N., 2008, Effects of process variables on kinetics of methylene blue sorption onto untreated guava (*Psidium guajava*) leaf powder: Statistical analysis, *Chemical Engineering Journal* 140(1-3): 609-613.
- Poots, V., McKay, G. and Healy, J., 1976, The removal of acid dye from effluent using natural adsorbents—I peat, *Water research* 10(12): 1061-1066.
- Radha, K., Regupathi, I., Arunagiri, A. and Murugesan, T., 2005, Decolorization studies of synthetic dyes using *Phanerochaete chrysosporium* and their kinetics, *Process Biochemistry* 40(10): 3337-3345.

- Raghuvanshi, S., Singh, R. and Kaushik, C., 2004, Kinetics study of methylene blue dye bioadsorption on baggase, *Applied ecology and environmental research* 2(2): 35-43.
- Ramachandra, T. V., Ahalya, N. and Kanamadi, R. D., Biosorption: Techniques and Mechanisms, ([http://www.ces.iisc.ernet.in/biodiversity/pubs/ces\\_tr/TR110/TR110\\_TVR\\_CES.pdf](http://www.ces.iisc.ernet.in/biodiversity/pubs/ces_tr/TR110/TR110_TVR_CES.pdf))
- Ramakrishna, K. R. and Viraraghavan, T., 1997, Dye removal using low cost adsorbents, *Water Science and Technology* 36(2-3): 189-196.
- Robinson, T., Chandran, B. and Nigam, P., 2002, Removal of dyes from a synthetic textile dye effluent by biosorption on apple pomace and wheat straw, *Water research* 36(11): 2824-2830.
- Robinson, T., Chandran, B. and Nigam, P., 2002, Removal of dyes from an artificial textile dye effluent by two agricultural waste residues, corncob and barley husk, *Environment international* 28(1-2): 29-33.
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R. and Nigam, P., 2001, Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *Bioresource technology* 77(3): 247-255.
- Saha, P. D., Chakraborty, S. and Chowdhury, S., 2011, Batch and continuous (fixed-bed column) biosorption of crystal violet by *Artocarpus heterophyllus* (Jackfruit) leaf powder, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 262-270.
- Sarıkaya, Y., 1993, *Fizikokimya*, Ankara, Gazi Büro Kitapevi, 633-659.
- Sarma, J., Sarma, A. and Bhattacharyya, K. G., 2008, Biosorption of commercial dyes on *Azadirachta indica* leaf powder: A case study with a basic dye Rhodamine B, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 47(15): 5433-5440.
- Sawada, K. and Ueda, M., 2003, Adsorption behavior of direct dye on cotton in non-aqueous media, *Dyes and Pigments* 58(1): 37-40.
- Senthilkumar, S., Kalaamani, P., Porkodi, K., Varadarajan, P. R. and Subburaam, C. V., 2006, Adsorption of dissolved Reactive red dye from aqueous phase onto activated carbon prepared from agricultural waste, *Bioresource technology* 97(14): 1618-1625.
- Sewekow, U., 1993, Treatment of reactive dye effluents with hydrogen peroxide/iron (II) sulphate, *Melliand Textil Berichte International Textile Reports* 74: 68-68.

- Sharma, P., Kaur, H., Sharma, M. and Sahore, V., 2011, A review on applicability of naturally available adsorbents for the removal of hazardous dyes from aqueous waste, *Environmental monitoring and assessment* 183(1): 151-195.
- Shore, J., 1998, *Blends dyeing*, Society of Dyers and Colourists, Manchester, UK.
- Slokar, Y. M. and Le Marechal, A. M., 1997, Methods of decoloration of textile wastewaters, *Dyes and Pigments* 37: 335-356.
- Tekoğlu, O. and Özdemir, C., 2010, Wastewater of textile industry and its treatment processes, *BALWOIS 2010 - Ohrid, Republic of Macedonia* - 25, 29 May.
- Tsai, W. T., Chang, C. Y., Lin, M. C., Chien, S. F., Sun, H. F. and Hsieh, M. F., 2001, Adsorption of acid dye onto activated carbons prepared from agricultural waste bagasse by ZnCl<sub>2</sub> activation, *Chemosphere* 45(1): 51-58.
- Tunç, Ö., Tanacı, H. and Aksu, Z., 2009, Potential use of cotton plant wastes for the removal of Remazol Black B reactive dye, *J Hazard Mater* 163(1): 187-198.
- Türe, C., 2009, *Ekoloji*, Anadolu Üniversitesi Açıköğretim Fakültesi Yayınları, 204 s.
- Tzitzis, M., Vayenas, D. and Lyberatos, G., 1994, Pretreatment of textile industry wastewaters with ozone, *Water Science & Technology* 29(9): 151-160.
- Uddin, M. T., Islam, M. A., Mahmud, S. and Rukanuzzaman, M., 2009, Adsorptive removal of methylene blue by tea waste, *J Hazard Mater* 164(1): 53-60.
- Uysal, R., 2010, Sulu ortamdan asit kırmızısı (AK88) boyarmaddesinin giderimi için montmorillonit türü kil mineralinin adsorpsiyon özelliklerinin araştırılması, Yüksek Lisans tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, 189 s.
- Valix, M., Cheung, W. H. and McKay, G., 2004, Preparation of activated carbon using low temperature carbonisation and physical activation of high ash raw bagasse for acid dye adsorption, *Chemosphere* 56(5): 493-501.
- van Driessel, B. and Christov, L., 2002, Short communication - Adsorption of colour from a bleach plant effluent using biomass and cell wall fractions from *Rhizomucor pusillus*, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 77(2): 155-158.
- Vandevivere, P. C., Bianchi, R. and Verstraete, W., 1998, Review: Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: Review of emerging technologies, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 72(4): 289-302.

- Vasanth Kumar, K. and Sivanesan, S., 2007, Isotherms for Malachite Green onto rubber wood *Hevea brasiliensis* sawdust: Comparison of linear and non-linear methods, *Dyes and Pigments* 72(1): 124-129.
- Venkataraman, K., 1952, *The chemistry of synthetic dyes*, New York, Academic Press, 1007 s.
- Vijayaraghavan, K., Lee, M. W. and Yun, Y. S., 2008, A new approach to study the decolorization of complex reactive dye bath effluent by biosorption technique, *Bioresource technology* 99(13): 5778-5785.
- Vijayaraghavan, K. and Yun, Y. S., 2008, Biosorption of CI Reactive Black 5 from aqueous solution using acid-treated biomass of brown seaweed *Laminaria sp*, *Dyes and Pigments* 76(3): 726-732.
- Volesky, B., 1990, *Biosorption of Heavy Metals*, CRC Pres, 396 p.
- Volesky, B., 1999, *Biosorption for the next century, Biohydrometallurgy and the Enviroment Towards the Mining of the 21 st Century*, International Biohydrometallurgy Symposium, Amsterdam.
- Wang, L., 2012, Application of activated carbon derived from waste bamboo culms for the adsorption of azo disperse dye: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, *J Environ Manage* 102: 79-87.
- Wang, L., Zhang, J., Zhao, R., Li, C., Li, Y. and Zhang, C., 2010, Adsorption of basic dyes on activated carbon prepared from *Polygonum orientale Linn*: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Desalination* 254(1-3): 68-74.
- Wang, S. and Zhu, Z., 2007, Effects of acidic treatment of activated carbons on dye adsorption, *Dyes and Pigments* 75(2): 306-314.
- Wang, Z., Xiang, B., Cheng, R. and Li, Y., 2010, Behaviors and mechanism of acid dyes sorption onto diethylenetriamine-modified native and enzymatic hydrolysis starch, *J Hazard Mater* 183(1-3): 224-232.
- Wase, D. A. J. and Forster, C. F., 1997, *Biosorbents for metal ions*, Taylor&Francis, London, UK.
- Weber, W. and Morris, J., 1963, Kinetics of adsorption on carbon from solution, *J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng* 89(17): 31-60.
- Weber, W. B., 1985, *Adsorption theory, concepts and models*, *Adsorption technology : A step-by-step approach to process evaluation and application* Marcel Dekker Inc., New York, A.B.D.

- Weng, C. H. and Pan, Y. F., 2006, Adsorption characteristics of methylene blue from aqueous solution by sludge ash, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 274(1): 154-162.
- Won, S. W., Han, M. H. and Yun, Y. S., 2008, Different binding mechanisms in biosorption of reactive dyes according to their reactivity, *Water research* 42(19): 4847-4855.
- Woolard, C., Strong, J. and Erasmus, C., 2002, Evaluation of the use of modified coal ash as a potential sorbent for organic waste streams, *Applied Geochemistry* 17(8): 1159-1164.
- Wu, J. and Wang, T., 2001, Effects of some water-quality and operating parameters on the decolorization of reactive dye solutions by ozone, *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 36(7): 1335-1347.
- [www.ees.ufl.edu/homepp/cywu/env4121/adsorption.ppt](http://www.ees.ufl.edu/homepp/cywu/env4121/adsorption.ppt).
- Xu, Y. and Lebrun, R. E., 1999, Investigation of the solute separation by charged nanofiltration membrane: effect of pH, ionic strength and solute type, *Journal of Membrane Science* 158(1): 93-104.
- Xu, Y., Lebrun, R. E., Gallo, P. J. and Blond, P., 1999, Treatment of textile dye plant effluent by nanofiltration membrane, *Separation science and technology* 34(13): 2501-2519.
- Yalçın, H. ve Gürü, M., 2002, *Su Teknolojisi*, Ankara, Palme Yayıncılık, 512 s.
- Yılmaz, N., 2007, Doğal Kil Minerali Bentonit ile Boyarmaddelerin Adsorpsiyonu, *Fen Bilimleri Enstitüsü, Cumhuriyet Üniversitesi*, 95.
- Yörükoğulları, E., 1997, Doğal zeolitlerde fiziksel adsorpsiyon uygulamaları, *Anadolu Üniversitesi, Fen Fakültesi Yayınları*, No:7, Eskişehir.
- Yücel, Ü., 1992, Zeolitlerde çözümlerden adsorpsiyon, *Yüksek Lisans Tezi*, Fen Bilimleri Enstitüsü, Anadolu Üniversitesi.
- Zeroual, Y., Kim, B., Kim, C., Blaghen, M. and Lee, K., 2006, Biosorption of bromophenol blue from aqueous solutions by *Rhizopus stolonifer* biomass, *Water, Air, & Soil Pollution* 177(1): 135-146.
- Zhang, S., Yang, M., Yang, Q., Zhang, Y., Xin, B. and Pan, F., 2003, Biosorption of reactive dyes by the mycelium pellets of a new isolate of *Penicillium oxalicum*, *Biotechnology letters* 25(17): 1479-1482.
- Zhou, J. and Banks, C., 1993, Mechanism of humic acid colour removal from natural waters by fungal biomass biosorption, *Chemosphere* 27(4): 607-620.

Zolinger, H., 1987, Azo dyes and pigments: color chemistry-synthesis, properties and applications of organic dyes and pigments: 92-100.



## ÖZGEÇMİŞ

### **Kişisel Bilgiler**

Soyadı, Adı	KARA, İlknur
Uyruğu	T.C.
D. Tarihi ve yeri	17.03.1972, Bozüyük
Medeni Hali	Evli
Telefon	222 3350580/3409
e-mail	<a href="mailto:ilknurkara@anadolu.edu.tr">ilknurkara@anadolu.edu.tr</a>

### **Eğitim**

Yüksek Lisans	Anadolu Üniversitesi-Seramik Müh. Böl.	1998
Yüksek Lisans	Anadolu Üniversitesi-Kimya Öğrt. Böl.	2004
Lisans	İTÜ- Kimya Müh. Böl.	1994
Lise	Söğüt Lisesi	1989

### **İş Denevimi**

2005-	Anadolu Üniversitesi	Öğr. Gör.
1996-1999	Toprak Seramik Sanayii	III. Pişirim Şefi
1994-1996	Söğüt Seramik Sanayii	Üretim Müh.

### **Yabancı Dil**

İngilizce

### **Uluslararası Bildiriler**

- Kara, İ., Özcan, A. and Akar, S. " High Temperature Structural Stabilisation of Turkish Sepiolite", 12th International Ceramics Congress CIMTEC 2010, 10/06/2010, Italy.
- Kara, İ., Özcan, A. and Akar, S. " Effect Of Acid Treatment On The Structure And Calcination Behaviour Of Sepiolite", International Science & Technology Conference ISTEC 2010, 27-29 October 2010, North Cyprus.

### **Yazılan Ulusal Kitaplardaki Bölümler**

- Kara İ., "Okulöncesinde Fen Eğitimi", Ünite 2, "Maddenin Doğası", (Ed. Aynur Özdaş), Anadolu Üniv. Yayınları, Yayın no: 2227, Eskişehir, 2011, 25-48