

Reaktif Kırmızısı 45 İçeren Sulu özeltelerde *Pyracantha coccinea*'dan Elde Edilen
Modifiye Biyokütlenin Biyosorpsiyon Özelliklerinin Araştırılması

Esra Özkara

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Ekim 2011

Investigation of the Biosorption Properties of Modified Biomass Obtained from
Pyracantha coccinea in Reactive Red 45 Contaminated Solutions

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemistry

October 2011

Reaktif Kırmızı 45 İçeren Sulu Çözeltilerde *Pyracantha coccinea*'dan Elde Edilen
Modifiye Biyokütlenin Biyosorpsiyon Özelliklerinin Araştırılması

Esra Özkara

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Anabilim Dalı
Biyokimya Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman: Doç. Dr. Tamer AKAR

Ekim 2011

ONAY

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Esra ÖZKARA'nın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Reaktif Kırmızısı 45 İçeren Sulu Çözeltilerde *Pyracantha coccinea*'dan Elde Edilen Modifiye Biyokütlenin Biyosorpsiyon Özelliklerinin Araştırılması" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Tamer AKAR

İkinci Danışman : -

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye: Doç. Dr. Tamer AKAR

Üye: Prof. Dr. Adnan ÖZCAN

Üye: Doç. Dr. Ahmet ÇABUK

Üye: Yrd. Doç. Dr. Temir Ali DEMİR

Üye : Yrd. Doç. Dr. Musa ŞÖLENER

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

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK

Enstitü Müdürü

ÖZET

Bu çalışmada, *Pyracantha coccinea* dan elde edilen biyokütle, yüzey aktif madde ile modifiye edilmiş ve modifiye biyokütlenin Reaktif Kırmızısı 45 tekstil boyarmaddesine yönelik kesikli sistem biyosorpsiyon koşulları araştırılmıştır. Biyosorpsiyona; başlangıç pH'sı, biyokütle miktarı, denge süresi, sıcaklık, boyarmadde derişimi etkisi gibi parametreler incelenmiştir. En uygun biyosorpsiyon koşulları; başlangıç pH'sı 2,0, biyokütle miktarı 0,8 g L⁻¹ ve denge süresi 15 dakika olarak belirlenmiştir. Biyosorpsiyon süreci yalancı ikinci derece kinetik ve Langmuir izoterm modellerine uygunluk göstermiş ve modifiye biyokütlenin biyosorpsiyon kapasitesi 150,16 mg g⁻¹ olarak bulunmuştur. Zeta potansiyeli, FTIR ve SEM analizleri ile modifiye biyokütle ve boyarmadde etkileşimi incelenmiştir. Sonuç olarak modifiye biyokütlenin, sulu çözeltilerden reaktif boyarmadde gideriminde etkili bir şekilde kullanılabileceği kanısına varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Biyosorpsiyon, İzoterm, Kinetik, *Pyracantha coccinea*, Reaktif Kırmızısı 45

SUMMARY

In this study batch biosorption characteristics of a surfactant modified biomass obtained from *Pyracantha coccinea* were investigated for decolorization of a textile dye Reactive Red 45 (RR45) contaminated solutions. Experimental parameters as initial pH, biomass amount, contact time, temperature and dye concentration were investigated. The optimum biosorption conditions were determined as initial pH 2,0, biomass amount 0,8 g L⁻¹ and contact time 15 min. Biosorption process was well described by the pseudo-second-order kinetics and the Langmuir isotherm models. Monolayer biosorption capacity of modified biomass was found as 150,16 mg g⁻¹. The possible dye-modified biosorbent interactions were investigated by Zeta potential, FTIR and SEM analysis. The results indicated that the suggested biomass can be used as an alternative biosorbent for decolorization of RR 45 contaminated solutions.

Keywords: Biosorption, Isotherms, Kinetics, *Pyracantha coccinea*, Reactive Red 45

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince danışmanlığımı üstlenen, beni yönlendiren, her türlü imkanı sağlayan, yardım ve desteğini esirgemeyen Danışman Hocam Sayın Doç. Dr. Tamer AKAR' a,

Çalışmalarım sırasınca desteğini ve hoşgörüsünü esirgemeyen, her türlü bilgisini paylaşan Hocam Sayın Doç. Dr. Sibel AKAR'a;

Çalışmalarım boyunca her türlü konuda yardımcı olan, desteklerini ve yardımlarını esirgemeyen arkadaşlarım başta Sema ÇELİK olmak üzere Abdullah KÜLCÜ, Tuğba ALP, Sercan ARSLAN ve Derya ARSLAN'a;

Tüm yaşamım boyunca hiçbir fedakârlıktan kaçınmayan, maddi ve manevi desteklerini hiç esirgemeyen, her zaman yanımda olan AİLEM'e;

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Esra ÖZKARA

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİxiv
1. GİRİŞ	1
2. BOYARMADELER	3
2.1. Boyarmaddelerin Genel Özellikleri	3
2.2. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması.....	4
2.2.1. Boyarmaddelerin çözünürlüklerine göre sınıflandırılması	4
2.1.1.1. <u>Suda çözünen boyarmaddeler</u>	5
2.1.1.2. <u>Suda çözünmeyen boyarmaddeler</u>	5
2.2.2. Boyarmaddelerin boyama özelliklerine göre sınıflandırılması.....	6
2.2.2.1. <u>Bazik (Katyonik) boyarmaddeler</u>	6
2.2.2.2. <u>Asidik (Anyonik) boyarmaddeler</u>	6
2.2.2.3. <u>Direkt (Substantif) boyarmaddeler</u>	7
2.2.2.4. <u>Mordan boyarmaddeler</u>	7
2.2.2.5. <u>Reaktif boyarmaddeler</u>	7
2.2.2.6. <u>Küpe (Indanthrene) boyarmaddeler</u>	8
2.2.2.7. <u>İnkişaf boyarmaddeleri</u>	8
2.2.2.8. <u>Metal-Kompleks boyarmaddeler</u>	9
2.2.2.9. <u>Dispersiyon boyarmaddeler</u>	9

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

2.2.2.10. <u>Pigment boyarmaddeleri</u>	9
2.2.3. Boyarmaddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması	9
2.2.3.1. <u>Nitro boyarmaddeler</u>	10
2.2.3.2. <u>Azo boyarmaddeler</u>	10
2.2.3.3. <u>Nitrozo boyarmaddeler</u>	10
2.2.3.4. <u>Kükürtlü (Sülfürlü) boyarmaddeler</u>	10
2.2.3.5. <u>Polimetin boyarmaddeler</u>	11
2.2.3.6. <u>Azometin boyarmaddeler</u>	11
2.3. Boyarmaddelerin Çevreye Olan Etkisi	11
3. SU KİRLİLİĞİ VE TEKSTİL ATIKSULARI	13
3.1. Su Kirlenmesi Türleri	14
3.2. Atıksuların Özellikleri	15
3.2.1. Fiziksel özellikler	15
3.2.2. Kimyasal özellikler	16
3.2.3. Biyolojik özellikler	18
3.3. Tekstil Atıksuların Karakteristikleri	18
3.4. Atıksu Arıtım Yöntemleri	19
3.4.1. Fiziksel yöntemler	21
3.4.1.1. <u>Izgara ve elekler</u>	21
3.4.1.2. <u>Kum tutucular</u>	22
3.4.1.3. <u>Yüzdürme (Flotasyon)</u>	22
3.4.1.4. <u>Dengeleme havuzları</u>	22
3.4.1.5. <u>Çöktürme havuzları</u>	22
3.4.2. Kimyasal yöntemler	23
3.4.2.1. <u>pH ve nötralizasyon</u>	23

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
3.4.2.2. <u>Pıhtılaştırma ve topaklaştırma</u>	23
3.4.2.3. <u>Yumaklaştırma</u>	23
3.4.2.4. <u>Kimyasal çöktürme</u>	24
3.4.2.5. <u>Dezenfeksiyon işlemleri</u>	24
3.4.3. Biyolojik yöntemler	24
3.4.3.1. <u>Aerobik arıtma sistemleri</u>	24
3.4.3.2. <u>Anaerobik arıtma sistemleri</u>	26
3.5. Diğer Arıtım Yöntemleri.....	26
3.5.1. Adsorpsiyon	27
3.5.2. İyon değişimi ile renk giderimi	27
3.5.3. Ozon ile renk giderme.....	28
3.5.4. Elektrokimyasal yöntem ile renk giderme	28
3.5.5. Membran sistemler.....	29
4. BİYOSORPSİYON.....	30
4.1. Biyosorpsiyona Etki Eden Faktörler	35
4.2. Biyosorpsiyon ve Modifikasyon	36
4.3. Biyosorpsiyon Kinetiği	36
4.3.1. Lagergren'in yalancı birinci dereceden kinetik modeli	37
4.3.2. Yalancı ikinci dereceden kinetik model	38
4.4. Biyosorpsiyon İzotermi.....	39
4.4.1. Langmuir izoterm modeli.....	39
4.4.2. Freundlich izoterm modeli	41
4.4.3. Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modeli.....	42

İÇİNDEKİLER (devam)**Sayfa**

5. MATERYAL VE METOD	44
5.1. Biyokütlenin Hazırlanması ve Modifikasyonu	44
5.2. Reaktif ve Çözeltiler	44
5.3. Kesikli Sistemde Biyosorpsiyon Çalışmaları.....	45
5.4. Biyosorpsiyonun Kinetik Modellerle Değerlendirilmesi.....	46
5.5. Biyosorpsiyonun İzoterm Modelleri ile Değerlendirilmesi	46
5.6. Gerçek Atıksu Çalışması.....	46
5.7. Zeta Potansiyeli, SEM ve FTIR Spektrum Analizleri.....	46
6. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA	48
6.1. Biyosorpsiyona Modifikasyonun Etkisi	48
6.2. Biyosorpsiyona Çözelti pH'sının Etkisi.....	49
6.3. Biyosorpsiyona Biyokütle Miktarının Etkisi	52
6.4. Biyosorpsiyona Denge Süresi ve Sıcaklığın Etkisi.....	53
6.5. Biyosorpsiyon Kinetiği	55
6.6. Biyosorpsiyon İzotermi.....	58
6.7. Biyosorpsiyona İyon Şiddetinin Etkisi.....	61
6.8. Atıksu Ortamında Biyosorpsiyon Uygulamaları.....	63
6.9. FTIR Analizi	63
6.10. SEM Analizi	65
7. SONUÇ	67
KAYNAKLAR DİZİNİ	68

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Reaktif boyarmaddenin kimyasal yapısının şematik gösterimi	8
4.1. Biyokütlelerin biyosorbentlere dönüştürülmesi	32
6.1. Modifiye biyosorbent tipinin RK45 biyosorpsiyonu üzerine etkisi.....	48
6.2. Doğal ve modifiye biyokütle ile RK45 biyosorpsiyonu üzerine pH etkisi	50
6.3. RK45 boyarmaddesinin kimyasal yapısı.....	51
6.4. Modifiye biyokütlenin farklı pH değerlerindeki zeta potansiyelleri.....	52
6.5. Modifiye biyokütle ile RK45 biyosorpsiyonu üzerine biyokütle miktarının etkisi	53
6.6. Modifiye biyokütle ile RK45 boyarmaddesinin 25,35 ve 45°C'deki biyosorpsiyon kapasiteleri.....	54
6.7. Modifiye biyokütle ile 25°C'de RK45 biyosorpsiyonunun zamanla değişimi	55
6.8. Modifiye biyokütle RK45 biyosorpsiyonu için yalancı birinci dereceden kinetik model grafiği.....	56
6.9. Modifiye biyokütle RK45 biyosorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden kinetik model grafiği.....	57
6.10. Modifiye biyosorbent ile kesikli sistemde RK45 biyosorpsiyonu için genel izoterm grafiği	58
6.11. Modifiye biyosorbent ile RK45 boyarmaddesi biyosorpsiyonuna tuz derişiminin etkisi	62
6.12. Modifiye biyosorbentin; (a) RK 45 biyosorpsiyonu öncesinde ve (b) RK 45 biyosorpsiyonundan sonra FTIR spektrumları	63
6.13. Modifiye biyosorbentin; (a) RK 45 biyosorpsiyonu öncesinde ve (b) RK 45 biyosorpsiyonundan sonra yüzey görüntüleri.....	65

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
3.1. Boyarmadde uzaklaştırılmasında kullanılan temel prosesler	20
4.1. Biyosorpsiyon çalışmalarında kullanılan biyosorbentlere örnekler.....	33
4.2. Literatürde yer alan boyarmadde biyosorpsiyonuna ait örnekler.....	34
6.1. Modifiye biyosorbent ile kesikli sistemde RK45 biyosorpsiyonu için kinetik parametreler	57
6.2. Modifiye biyosorbent ile kesikli sistemde RK45 biyosorpsiyonu için izoterm parametreleri	59
6.3. Çeşitli biyosorbent materyalleri ile bazı reaktif boyarmaddelerin biyosorpsiyonuna ait örnekler	60

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat derece
C_0	Maddenin çözeltideki başlangıç derişimi
C_e	Denge halinde çözeltide kalan maddenin derişimi
k_1	Yalancı birinci derece hız sabiti
k_2	Yalancı ikinci derece hız sabiti
K_F	Biyosorpsiyon kapasitesi ile ilgili Freundlich sabiti
K_L	Langmuir izoterm sabiti
n	Biyosorpsiyon yoğunluğu ile ilgili Freundlich sabiti
pH	Çözeltideki hidrojen iyonu molar derişiminin eksi logaritması
q_e	Dengedeki birim biyosorbent üzerine biyosorplanan madde miktarı
q_{mak}	Maksimum tek tabakalı biyosorpsiyon kapasitesi
r^2	Regresyon katsayısı
R_L	Ayırma faktörü
T	Sıcaklık
t	Zaman
ε	Polanyi potansiyeli

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
µm	Mikrometre
ABAK	Alkil Benzil Dimetil Amonyum Klorür
AKM	Askıda Kalan Madde
BOİ	Biyolojik Oksijen İhtiyacı
BOİ ₅	5 Günlük Biyolojik Oksijen İhtiyacı (mg L ⁻¹)
dk	Dakika
EPA	United States Environmental Protection Agency
et al.	ve diğerleri
FTIR	Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektrometresi
g	Gram
HCl	Hidroklorik Asit
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
L	Litre
m	Kütle
M	Molar
mg	Miligram
mL	Mililitre
mm	Milimetre
NaOH	Sodyum hidroksit
RR 45	Reactive Red 45
RK 45	Reaktif Kırmızısı 45
SEM	Scannig Electron Microscope
vd.	ve diğerleri

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Nüfus artışıyla birlikte endüstrileşme ve plansız yerleşme nedeniyle temel yaşam ihtiyaçlarını sağlayan doğal kaynaklar giderek azalmakta ve yeterli atık arıtma tesislerinin olmaması sonucu çevre sorunları oluşmaktadır. Su kirliliği de en önemli çevre sorunlarından biridir (Karaer vd., 1998; Yalvaç ve Kumbur, 1998).

Genellikle tekstil, kozmetik, boya, kâğıt, deri, gıda gibi birçok endüstriyel atıksuların içeriğinde bulunabilecek organik ve inorganik kökenli kirleticiler insan sağlığını ve ekolojik dengeyi son derece olumsuz olarak etkilemektedir (Papic et al., 2004).

Atıksular arasında tekstil atıksuları yüksek derişimde boyarmadde, kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ) ve askıda katı madde (AKM) içerir (Kestioğlu ve Yalılı, 2006). Ayrıca bu sular yüksek derecede alkalinite ve sıcaklığa sahiptirler (Nemerov, 1978).

İçme, kullanma, endüstri, sulama gibi çeşitli amaçlar için kullanılan su kaynakları, endüstri ve yerleşim yerlerinde başta olmak üzere atıksuların kontrolsüz boşaltımı ile kirlenmekte, kaliteleri azalmaktadır ve kullanışsız duruma gelmektedir. Bu sorunun çözümü atıksuların alıcı ortamın durumuna ve kullanımına göre uygun şekilde arıtıldıktan sonra deşarj edilmesi ile ilgilidir (Demir vd., 2000).

Son yıllardaki endüstrileşme ve teknolojidaki hızlı gelişmelerden dolayı oluşan atık maddelerin çevreye olan olumsuz etkilerini önlemek için atıkların uzaklaştırılması veya değerlendirilmesinde kullanılan klasik yöntemler yerine çevre dostu biyoteknoloji yöntemler kullanılmaya başlanmıştır. Böylece endüstri atıkları biyoteknolojik yöntemlerle geri kazanılarak tekrar hammadde olarak kullanılacak ve tarım, kozmetik,

sağlık, petrol endüstrisi ve çevre teknolojisi gibi alanlarda ekonomik olarak değerlendirilecektir. Biyoteknoloji alanındaki yapılan son çalışmalar mikroorganizmalar ile atıkların parçalanması ve yeni ürünlerin elde edilmesi temeline dayanmaktadır. Böylece çevre kirliliği azaltılarak insanların yaşamı için yararlı ürünler elde edilecektir (Tefloncu, 1995; Meyer, 1977; Sutherland, 1999).

Biyoteknoloji, mikroorganizmaların, doku ve hücre kısımlarının uygulama alanlarından yararlanmak için biyokimya, mikrobiyoloji ve mühendisliğin birlikte olan uygulamasıdır. Biyoteknolojik uygulamalarda, genellikle çevreye zarar vermeyen yöntemler kullanılır, bu uygulamaların enerji gereksinimi çok azdır ve yüksek basınç gerektirmez (Telefoncu, 1995).

Biyoteknolojik yöntemlerden biyosorpsiyon atıksuların temizlenmesinde kullanılan önemli bir yöntemdir. Fungus, bakteri ve alg gibi biyokütleler ile yapılan adsorpsiyon işleme biyosorpsiyon adı verilir. Alg, mantar, bakteri ve mayalar gibi kolayca elde edilen mikroorganizmalar, yüksek verimle seyreltik çözeltilerden ağır metalleri, boyları uzaklaştırabilmektedir (Gadd, 1990b).

Çalışmamızda, *Pyracantha coccinea* bitkisel biyokütle, Alkil Benzil Dimetil Amonyum Klorür (ABAK) ile kimyasal olarak modifiye edilmiş ve modifiye biyokütlenin Reaktif Kırmızı 45 (RK45) tekstil boyarmaddesinin sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasına yönelik biyosorpsiyon özellikleri incelenmiştir.

BÖLÜM 2

BOYARMADELER

2.1. Boyarmaddelerin Genel Özellikleri

Kumaş ve elyaf gibi malzemelerin kalıcı olarak renklendirilmesini sağlayan organik bileşiklere boyarmadde denir. Uygulandıkları yüzeyde herhangi bir değişiklik yapmayan boyalar ise, genellikle inorganik yapıdadır ve cisimlerin yüzeylerini dış etkilerden koruyarak renklendirilmesini sağlar (Özcan ve Ulusoy, 1978).

Tekstil, kağıt, plastik, kozmetik, ilaç ve gıda gibi birçok endüstride boyarmaddeler yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bitkisel ve hayvansal kökenli doğal boyarmaddelerin yanında daha çok sentetik boyarmaddeler kullanılmaktadır. Doğal kaynaklardan elde edilen indigo, alizarin, safran, kök gibi boyarmaddeler bitkisel kökenlidir. Benzen, naftalin, toluen, ksilen gibi hidrokarbonlardan elde edilen boyarmaddeler ise sentetik boyarmaddelerdir (Gürcüm, 2005; Yaman, 2009).

Genel olarak boya olarak anorganik yapıda, tekstilde kullanılan boyarmaddeler ise organik yapıdadır. Anorganik doğal boyalara, Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Pb_3O_4 , HgS ve grafit gibi maddeler örnek olarak verilebilir. Boyarmaddeler ise doğal kökenli olabildiği gibi genellikle sentetiktir. Doğal boyarmaddeler, hayvanların salgı bezlerinden, bitkilerin kök, kabuk, meyve gibi bölümlerinden ve çeşitli mikroorganizmaların kimyasal işlemler görmesiyle elde edilirler (Shreve and Brink, 1985).

Elde edilmesi zor ve pahalı olan doğal kökenli boyarmaddeler yerini hem daha ucuz hem de daha çok renk çeşidi olan sentetik boyarmaddelere bırakmıştır. İlk sentetik organik boyarmaddeyi P.Woulfe elde etmiştir, fakat organik boyarmadde endüstrisinin başlangıcı W. H. Perkin'in Mauvein sentezi olarak kabul edilir. P. Griess azo boyarmaddelerinin sentezine ise 1862 yılında başlamıştır (Shreve and Brink, 1985).

Boyarmaddelerin renginden ve fonksiyonel gruplarından sorumlu olan iki parametre vardır. Bunlar, doymamış karakterdeki renk verici kromofor grubu ve moleküle çözünme özelliği ve elyafa bağlanmayı sağlayan okzokrom grubudur (Başer ve İnanıcı, 1990; Temiz, 1994).

Kromofor gruplar;

Nitrozo grubu	:	-NO veya =N-OH
Nitro grubu	:	-NO ₂
Azo grubu	:	-N=N-
Etilen grubu	:	-C=C-
Karbonil grubu	:	-C=O
Kükürt grubu	:	C=S ve C-S-S-C

Okzokrom gruplar;

Hidroksil grubu	:	-OH
Amin grupları	:	-NH ₂ veya -NHR
Sülfonik asit	:	-SO ₃ H

2.2. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

Boyarmaddeler çözünürlük, boyama özellikleri ve kimyasal yapılarına göre sınıflandırılır (Johnson, 1989).

2.2.1. Boyarmaddelerin çözünürlüklerine göre sınıflandırılması

Boyarmaddeler yapılarına göre uygun çözücülerde çözünebilmesi gerekir ve en uygun çözücü ise sudur. Bu sınıflandırmada bulunan boyarmaddeler suda çözünen ve suda çözünmeyen boyarmaddeler olarak iki grupta incelenir (Kurbanova vd., 1998).

2.2.1.1. Suda çözünen boyarmaddeler

Suda çözünen boyarmaddeler, en az bir tane tuz oluşturan grup içermektedir. Suda çözünebilir boyarmaddeler tuz oluşturan grubun özelliğine göre aşağıda belirtilen karakteristikleri içeren üç kısımda incelenir (Kurbanova vd., 1998).

Suda çözünen anyonik boyarmaddeler: En çok sülfonik ($-\text{SO}_3^-$), kısmen de karboksilik ($-\text{COO}^-$) asit gruplarından oluşur. Bu gruptaki boyarmaddeler sodyum tuzları (SO_3Na ve $-\text{COONa}$) şeklinde kullanılırlar.

Suda çözünen katyonik boyarmaddeler: Yapılarında bazik grup ($-\text{NH}_2$) içerirler. Bu gruptaki boyarmaddeler anorganik asitler (HCl) veya organik asitler (COOH)₂ ile reaksiyonu sonucu tuzları oluşturularak kullanılmaktadır.

Zwitter iyon karakterli boyarmaddeler: Yapılarında asidik ve bazik grupları içeren boyarmaddelerdir. Boyarmaddeler asidik ve bazik maddelerle reaksiyonu sonucu tuzlarını oluşturarak amfoter özellik gösterirler.

2.2.1.2. Suda çözünmeyen boyarmaddeler

Substratta çözünen boyarmaddeler; toz halinde ve suda süspansiyonları olarak kullanılırlar.

Organik çözücülerde çözünen boyarmaddeler; uygun organik çözücüde çözünebilir boyarmaddelerdir. Çözücü boyarmaddeleri olarak adlandırılır. Bilgisayar yazıcılarında, matbaa mürekkebi olarak, vaks ve petrol ürünlerinin renklendirilmesi için kullanılabilirler.

Geçici çözünürlüğü olan boyarmaddeler; elyafa uygulanabilmesi için çeşitli indirgeme maddeleri ile suda çözünebilir hale getirilir ve daha sonra elyaf içinde tekrar yükseltgenerek suda çözünmez hale getirilir.

Polikondensasyon boyarmaddeleri; elyaf üzerine uygulandığı zaman veya uygulandıktan sonra birbiriyle ya da başka moleküller ile kondense halinde büyük moleküller oluşturan boyarmaddelerdir.

Elyaf içinde oluşturulan boyarmaddeler; kimyasal bir reaksiyon ile iki ayrı elyaf içinde oluşturulan boyarmaddelerdir. Ayrıca bunlar suda çözünmeyen pigmentlerdir.

Pigmentler; elyafa ve diğer bileşenlere karşı ilgisi olmayan boyarmaddelerden farklı yapıda olan bileşiklerdir. Kuruyan yağlar ve reçineler içerisinde süspansiyonları şeklinde uygulanırlar (Kurbanova vd., 1998).

2.2.2. Boyarmaddelerin boyama özelliklerine göre sınıflandırması

2.2.2.1. Bazik (Katyonik) boyarmaddeler

Bazik boyarmaddeler katyonik grubu renkli kısımda taşır. Pozitif yük taşıyıcı olarak N veya S atomu içerirler. Yapıları gereği bazik (proton alan) olarak etki gösterirler ve anyonik grup içeren liflerle bağlanırlar. Başta poliakrilonitril olmak üzere yün ve pamuk elyafın boyanmasında kullanılırlar (Başer ve İnanıcı, 1990).

2.2.2.2. Asidik (Anyonik) boyarmaddeler

Asidik boyarmaddelerin genel formülleri B_m-SO_3-Na (Bm: Boyarmadde, renkli kısım) şeklindedir. Molekül yapılarında bir veya birden fazla sülfonik asit grubu ($-SO_3H$) veya karboksilik asit grubu ($-COOH$) içerirler. Boyama işlemi asidik (pH=2-6) banyoda gerçekleştirildiği için asit boyarmaddeler olarak adlandırılırlar.

Boyarmaddelerin çoğu, sülfonik asitlerin sodyum tuzlarıdır. Genellikle protein elyafın boyanmasında ve yün, ipek, poliamit (naylon) katyonik modifiye akrilik elyafı, deri ve besin maddelerinin boyanmasında kullanılır (Shreve and Brink, 1985; Rys and Zollinger, 1972).

2.2.2.3. Direkt (Substantif) boyarmaddeler

Direkt boyarmaddeler, genellikle sülfonik asitlerin, bazen de karboksilik asitlerin sodyum tuzları şeklindedir. En önemli özellikleri, suda çözünmeleri ve herhangi bir özel işlem gerektirmeden elyaf tarafından alınabilmeleridir. Boyama sırasında kimyasal kullanılmasına da gerek yoktur. Bu yüzden direkt boyarmaddeler adı verilir (Başer ve İnanıcı, 1990; Gürcüm, 2005).

2.2.2.4. Mordan boyarmaddeler

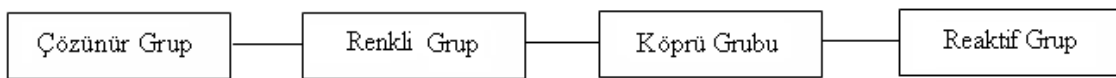
Mordan boyarmaddelerde, boyarmaddeyi elyafa bağlayan madde ve bileşim olarak mordan kelimesi kullanılır. Asidik veya bazik fonksiyonel gruplar içerirler. Bitkisel ve hayvansal elyaf ile kararsız bileşikler oluşturdukları için hem elyaf hem de boyarmaddeye karşı aynı kimyasal ilgiyi gösteren bir madde (mordan), önce elyafa işleme tabi tutulur. Daha sonra elyaf ve boyarmadde tepkimeye girerek suda çözünmeyen bir bileşik oluştururlar. Böylece boyarmadde elyaf üzerinde tutunur (Başer ve İnanıcı, 1990).

2.2.2.5. Reaktif boyarmaddeler

Reaktif boyarmaddeler, elyafın yapısında bulunan fonksiyonel gruplar ile kovalent bağ oluşturabilecek reaktif gruplar içerir. Bu boyarmaddeler selülozik elyaf, yün, ipek ve poliamid boyanmasında kullanılır. Bütün reaktif boyar maddelerin ortak

özelliği hepsinin kromoforu taşıyan renkli bir grupta birlikte, bir reaktif ve birde moleküle çözünürlük sağlayan grup içermesidir (Başer ve İnanıcı, 1990).

Reaktif boyarmaddelerin kimyasal yapısı: Reaktif boyarmaddeler suda yüksek oranda çözülebilen anyonik bileşiklerdir. Işığa, ısıya, yükseltgenmeye ve biyolojik parçalanmaya karşı dirençlidirler (Hao vd., 2000; Aksu et al., 2007). Reaktif boyarmaddelerin kimyasal yapısının şematik gösterimi Şekil 2.1’de sunulmaktadır.



Şekil 2.1. Reaktif boyarmaddenin kimyasal yapısının şematik gösterimi (Başer, 1992).

2.2.2.6. Küpe (Indanthrene) boyarmaddeleri

Küpe boyarmaddeleri karbonil grubu içerirler ve suda çözünmezler. İndirgeme yolu ile suda çözünür hale getirilerek elyafa bağlanması sağlanır. Daha sonra yükseltgenme ile yeniden suda çözünmez hale getirilir. Küpe boyarmaddeleri suda çözünmeyen, fakat indirgeme ile (küpeleme) sulu alkali çözeltide çözünebilen bir bileşiğe dönüştürülebilen renkli karbonil bileşikleridir. Havada yükseltgenerek yeniden orijinal boyarmaddeye dönüşür. Selülozik, protein elyafın boyanması ve baskı boya yapımında kullanılırlar (Başer ve İnanıcı, 1990).

2.2.2.7. İnkışaf boyarmaddeleri

Tekstil maddesine çözünmeyen azo boyarmaddelerini oluşturmak için inkışaf boyarmaddeleri kullanılır. Bunlar, azoik boyarmaddelerin bir çeşitidir ve iki farklı kimyasal maddeden oluşurlar. Bunlar life ayrı ayrı nüfuz ettirilerek lif üzerinde gerçek boyarmadde haline dönüşürler (Gürcüm, 2005).

2.2.2.8. Metal-Kompleks boyarmaddeler

Belirli gruplara sahip azo boyarmaddeleriyle metal iyonlarının kompleks oluşturmasıyla metal-kompleks boyarmaddeleri meydana gelir. Kompleks oluşumunda azo grubu etkilidir ve metal katyonu olarak genellikle Co, Cr, Cu ve Ni iyonları kullanılır (Başer ve İnanıcı, 1990).

2.2.2.9. Dispersiyon boyarmaddeler

Dispersiyon boyarmaddeleri, hidrofobik elyaflara sulu süspansiyonları halinde uygulanır ve bunlar suda çözünlüğü çok az olan boyarmaddelerdir (Zollinger, 1991). Boyarmadde, boyama işleminde dispersiyon ortamında hidrofob ile elyaf üzerine difüzyon yolu ile alınır. Boyama olayı, boyarmaddenin elyaf içinde çözünlmesiyle gerçekteşir. Dispersiyon boyarmaddeleri; poliester elyaf, poliamid ve akrilik elyafın boyanmasında kullanılmaktadır (Başer ve İnanıcı, 1990).

2.2.2.10. Pigment boyarmaddeleri

Pigment, karıştırıldığı kimyasal içinde çözünlmez. Ancak bu ortamda mekanik olarak dağıtılarak, çözeltilinin rengini ve ışık dağıtma özelliklerini değiştiren beyaz veya renkli maddedir. Bağlayıcı maddelerin (yapay reçine) yardımı ile boya maddesi lif yüzeyine bağlanır (Gürcüm, 2005).

2.2.3. Boyarmaddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması

Boyarmaddelerin yapısal olarak sınıflandırılması, molekülün temel yapısı, molekülün kromofor ve renk verici özellikteki grupları esas alınarak yapılır (Kurbanova vd., 1998).

2.2.3.1. Nitro boyarmaddeler

Nitro boyarmaddeleri; naftol, fenol, veya aromatik aminlerin nitro grubu içeren türevleridir. Bu boyarmaddelerin yapısı nitro ve bazı durumlarda sulfo grup içerdiğinden dolayı asidik özellik göstermektedir (Kurbanova vd., 1998).

2.2.3.2. Azo boyarmaddeler

Azo boyarmaddeleri azo grubu ($-N=N-$) içeren bileşiklerdir. Azo grupları, genel olarak benzen ve naftalin halkalarına bağlıdır (Ertan, 1995). Tekstil, lak-boya, lastik, deri, plastik ve sentetik elyafların boyanmasında kullanılırlar (Kurbanova vd., 1998).

2.2.3.3 Nitrozo boyarmaddeler

Yapılarında nitrozo grup içeren bileşiklerdir. Bu boyarmaddelerin o-nitrozofenol ve onitrozonaftollerin türevleri vardır (Kurbanova vd., 1998).

2.2.3.4. Kükürtlü (Sülfürlü) boyarmaddeler

Yapılarında kükürt atomları bulunur ve sodyum sülfürlü çözeltide boyama yapılan boyarmadde grubudur. İndirgenmiş formda olan sülfür boyarmaddeleri çözülebilir ve elyafa karşı belli bir afiniteye sahip olurlar. Kükürt boyarmaddeleri suda çözünmez. Bu boyarmaddeler pamuk ve suni ipek boyamada kullanılır (Gürcüm, 2005; EPA, 1996).

2.2.3.5. Polimetin boyarmaddeleri

Polimetin boyarmaddeleri, yapılarında polimetin ($-CH=$) ve heteroatomlar içeren bileşiklerdir. Bu boyarmaddeler katyonik boyarmaddeler olup poliakrilonitril liflerinin boyanması için kullanılırlar (Kurbanova vd., 1998).

2.2.3.6. Azometin boyarmaddeler

Yapılarında $>C=N-$ grubu içeren bileşiklerdir (Kurbanova vd., 1998).

2.3. Boyarmaddelerin Çevreye Olan Etkisi

Piyasada 100.000 üzerinde boyarmadde mevcuttur ve yıllık yılda 7×10^5 ton'dan daha fazla üretilmektedir (Zollinger, 1987). Bu miktarın çoğu tekstil sektöründe kullanılmakta ve kullanılan boyarmaddeler birçok farklı bileşikler içermekte ve bunların çevresel davranışı tam olarak bilinmemektedir (Baughman and Perenich, 1988).

Sulu ortamlara bırakılan boyarmaddeler içinde yaşayan canlı varlıklara büyük zararlar vermektedir. Boyarmaddeler ilk olarak suyun rengini değiştirir ve buna bağlı olarak su ortamındaki fotosentezi azaltarak durdurur. Bazı boyarmaddeler mutajenik ve/veya kanserojenik etkiler gösterir. Fotosentezin durması suyun içindeki çözülmüş oksijen miktarının azalmasına neden olur ve aerobik mikroorganizmaların yerine anaerobik mikroorganizmalar oluşur. Ortamda anaerobik mikroorganizmalar çoğalarak kötü kokulu bileşiklere neden olurlar (Aksu and Çağatay, 2006; Kumar et al., 2006).

Bazı boyarmaddelerin çalışma ortamında belli oranlarda olması, az miktarda fakat uzun süreli maruz kalındığında kronik etkilerin dikkate alınması gerekliliği gibi boyarmaddelerin sahip olduğu zehirli özellikler hakkında boyarmadde ile çalışan işçiler üzerinde bazı araştırmalar yapılmıştır. Bu araştırmalara göre, boyarmaddeler metabolizmaları kansorejenik olarak etkilemektedir. Boyarmaddelerin içerisindeki

kanserojen maddeler ise nitro bileşikleri, polisiklik aromatik hidrokarbonlar ve benzeri diğer bileşiklerdir. Boyarmaddelerle doğrudan temas edilmesi durumunda cilt hastalıkları ve alerjik haller oluşabilmektedir. Solunması ve gözle teması tehlikelidir ve özellikle alkali boyarmaddeler göz kayıplarına neden olabilmektedir (Koparal, 1991; Doğar, 2000).

BÖLÜM 3

SU KİRLİLİĞİ VE TEKSTİL ATIKSULARI

Su kaynaklarının fiziksel, kimyasal, bakteriyolojik, radyoaktif ve ekolojik özelliklerine olumsuz şekilde etki eden, dolaylı veya doğrudan biyolojik kaynaklarda, insan sağlığında, su kalitesinde ve suyun başka amaçlarla kullanılmasında olumsuz etkiler yaratacak madde veya enerji atıklarının boşaltılmasıyla su kirliliği oluşur (Resmi Gazete, 2004).

Hızlı endüstriyel gelişme ile birlikte, çevre kirliliği ile ilgili sorunlar ciddi hale gelmektedir. Çevredeki olumsuz değişiklikler, evrendeki enerji akışının ve aynı zamanda evrenin kimyasal ve fiziksel bileşiminin değişimine yol açmıştır. Bu, su kaynaklarına bağlı yaşamı, tarım ve biyolojik ürünler yoluyla insan hayatını olumsuz etkiler (Naidu et al., 1996).

Alıcı su ortamlarında evsel, endüstriyel, tarımsal ve benzeri kaynaklardan dolayı kirlenmeye sebep olan başlıca etmenler:

- a)Fekal atıklar,
- b)Organik atıklar,
- c)Kimyasal atıklar,
- d)Besin maddelerinin alıcı ortamın dengesini bozacak şekilde aşırı boşaltımı,
- e)Atıksular,
- f)Radyoaktif atıklar (Resmi Gazete, 2004).

3.1. Su Kirlenmesi Türleri

a) Mikrobiyolojik Kirlenme: Alıcı ortama verilen atıkların içinde bulunan patojenik mikroorganizmalardan kaynaklanan bu kirlilik, insan sağlığını önemli bir şekilde etkilemektedir.

b) Organik kirlenme: Alıcı ortamdaki organik maddenin konsantrasyonu artması sonucu oluşan bu kirlilik çeşidi suda bulunan organik bileşiklerden, bitki ve hayvan artıklarından, endüstriyel, evsel, zirai kirlenmeden ve atıksu arıtımında organik maddelerin reaksiyonlarından oluşur (Montgomery, 1985).

Alıcı ortamın kirlenmesi ile ilgili kirleticilerin etkilerini belirlemek için Biyolojik Oksijen İhtiyacı (BOİ), Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) gibi bazı parametreler kullanılmaktadır.

Atıksular alıcı bir ortama verildikleri zaman yapılarına ve alıcı ortama göre, çökebilen maddeler dibe çöker; yüzebilen maddeler su yüzeyinde kalır; askıda kalabilen maddeler difüzyon ve dispersiyon etkisi ile seyrelerek su içerisinde bulunan bakteriler ile biyokimyasal olarak yıkıma uğrarlar.

c) İnorganik Kirlenme: Demir, mangan, klorür, azot, fosfor, ağır metaller gibi suya eklenen birçok madde inorganik kirlenmeye neden olmaktadır. Bu maddelerin her birinin çevreye etkisi farklıdır. Çökeltme ve seyreltme ile bu kirleticiler zararsız hale getirilebilir.

d) Isıl Kirlenme: Alıcı ortamın sıcaklığının değişmesine neden olan doğal dengeyi bozan kirlenmedir. Bu kirlenmenin temel kaynağı termik santrallerdir. Alıcı ortama farklı sıcaklıktaki bir atık suyun boşaltılması ile bazı etkiler oluşur. Bunlar;

Ekolojik etkiler: Sıcaklığın artması, denizdeki canlı çeşitlerinin çoğalma hızlarını etkiler ve birçok canlı türü, hayatlarını belli sıcaklıklarda sürdürebildikleri için sudaki canlı popülasyonu değişir.

Su kalitesine etkileri: Suyun sıcaklığının yükselmesi, suyun oksijen ile doygunluk seviyesini etkileyerek suyun içinde çözünebilecek oksijen miktarı azalır ve bakteri faaliyetlerinin artmasıyla anaerobik koşullara daha hızlı ulaşılır.

Sedimentlere etkisi: Su sıcaklığının yükselmesi sonucu suyun içindeki katı parçacıkların çökme hızı arttığı için dip bileşimi etkilenir (Kocasoy, 1991).

3.2. Atıksuların Özellikleri

Evsel, endüstriyel, tarımsal ve diğer kullanımlar sonucu meydana gelen kirlenmiş, özelliklerini kısmen ya da tamamen kaybetmiş sular, maden ocakları ve cevher hazırlama tesisleri sonucu oluşan sular, yapılaşmış şehir bölgelerinden cadde, otopark ve benzeri alanlardan yağışlar yüzey ve yüzey altı akışa dönüşerek atıksuları oluşturur.

Endüstriyel atıksu: Endüstri kuruluşları, imalathaneler, atölyeler, küçük sanayi siteleri ve organize sanayi bölgelerinin neden olduğu her türlü işlem sonucu oluşan sular, proses suları ile ayrı olarak işlem görerek uzaklaştırılan kazan ve soğutma sularıdır.

Evsel atıksu: Konutlar, hastane, okul, otel gibi küçük işletmelerden ve insanların günlük yaşam faaliyetlerindeki ihtiyaç ve kullanımlar sonucu oluşan atıksulardır (Resmi Gazete, 2004).

3.2.1. Fiziksel özellikler

Sıcaklık: Suların biyolojik etkinliğini ve gazların sudaki çözünürlüğünü etkiler. Sıcaklığın değişmesiyle suyun tabakalaşması, yoğunlaşması, viskozitesi, yüzey gerilimi gibi olaylar değişir.

Koku ve tat: Suyun görünüşünü etkiler. Aerobik ve anaerobik ortamların oluşmasının nedenlerindedir (Temelli, 2005).

Renk ve bulanıklık: Suyun ışık geçirgenliğini ve buna bağlı olarak suda bulunan organizmaların gelişimini etkiler. Suyun estetik özelliklerini değiştirerek sudaki yaşamı olumsuz yönde etkiler.

Toplam katılar: Çözünmüş ve çözünmemiş maddelerin belirtisidir (Temelli, 2005).

3.2.2. Kimyasal özellikler

Biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ): Aerobik koşullarda bakterilerin organik maddeleri parçalayarak stabilizasyonu için ihtiyaç duydukları oksijen miktarıdır. BOİ deneyi, aerobik oksidasyona dayanır ve besin maddesi olarak organik maddeleri kullanan mikroorganizmalar tarafından harcanan oksijen miktarının ölçülmesini sağlar. Belirli ortam şartlarında 5 günlük sürede yapılmaktadır. Bu yüzden biyokimyasal oksijen ihtiyacı BOİ₅ olarak ifade edilir.

Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ): Çevre kirliliğinde en çok kullanılan parametrelerden biridir. Bu parametreyle atıksuların yapısındaki organik maddeler, kimyasal oksidasyonları için ihtiyaç duyulan oksijen miktarı cinsinden belirlenir. Yöntem genel olarak tüm organik maddelerin, kuvvetli oksitleyiciler ile asit ortamlarda oksitlenebilecekleri temeline dayanır. Oksidasyon sırasında karbonlu organik maddeler CO₂ ve H₂O'ya, azotlu organik maddeler ise NH₃'e dönüşürler.

Ölçüm yöntemi bir redoks reaksiyonuna bağlıdır. Bu yüzden elektron transferinin olmadığı tepkimelere giren maddelerin KOİ'sinden söz etmek mümkün değildir. KOİ, aynı amaçla kullanılmakta olan BOİ'ye göre en önemli üstünlüğü laboratuarda kısa sürede belirlenebilmesidir. BOİ değerinin tespiti en az 5 gün sürmesine karşılık, KOİ değeri yaklaşık 3 saat gibi kısa bir sürede ölçülebilmektedir. Bu nedenle birçok durumda BOİ yerine tercih edilir (Şengül ve Müezzincioğlu, 2001).

Yapılan çalışmalarla birlikte, biyolojik arıtma sistemlerinde substratın biyolojik ayrışması ile zor ayrışabilen (inert) ürünlerin oluştuğu bulunmuş ve biyolojik arıtma tesislerinde, atıksudaki organik maddenin biyolojik ayrışmasının farklı mekanizma ve hızlarda oluştuğu deneysel olarak bulunmuştur. Evsel atıksulardan biyolojik besin gideriminde, atıksuda bulunan organik karbon-azot-fosfor arasındaki denge ve atıksuyun arıtımından sonra kalan biyolojik olarak organik madde miktarı önemlidir. Kuvvetli atıksuların arıtımı sırasında hem ham atıksuda bulunan hemde biyolojik arıtım esnasında oluşan ve geleneksel arıtma yöntemleri ile arıtılamayan inert organik maddeler deşarj standartlarına ulaşılmasını engellemektedirler. Bu yüzden biyolojik atıksu arıtma tesislerinin değerlendirilmesinde KOİ'nin bileşenlerinin belirlenmesi gereklidir (Çalışkan vd, 2002).

Yağ ve gres: Havalanmayı ve buna bağlı sudaki oksijen miktarını etkiler (Temelli, 2005).

Deterjan ve pestisitler: Köpük oluşumuna neden olur ve havalanmayı etkiler. Ayrıca oksijen ihtiyacı gerektirir ve zehirlidir (Temelli, 2005).

pH: Hidrojen iyonunun aktivitesi olup asidik veya bazik özelliği gösterir. Endüstriyel ve evsel atıksu arıtımında pH önemli olduğu için kontrol edilmelidir. Su kaynaklarında uygun pH aralığı 6-9 arasında olması gerekir. Atıksuyun pH'ı biyolojik ve kimyasal arıtma işlemlerinin belirlenmesi için oldukça önemlidir (Güçlü, 2002).

Azot ve Fosfor: Fosfor ve azot, mikroorganizmalar için besin olarak çok önemlidir. Azot, su ortamında istenmeyen alg büyümesine (ötrofikasyon) neden olabilir (Güçlü, 2002).

Ağır metaller: Ağır metallerin (Cd, Zn, Cu, Ni, Fe, Mn, Hg, Pb, Cr) birçok kısmı atıksularda belli miktarda bulunurlar. Bazıları biyolojik olarak eser miktarlar da bile önemlidir ve yüksek konsantrasyonlarda zehir etkisi gösterirler (Güçlü, 2002).

3.2.3. Biyolojik özellikler

Bakteriler, organik madde gideriminde hem alıcı ortamın hemde arıtma sistemlerinde önemlidir. Ayrıca atıksularda virüsler, algler, fungi gibi mikroorganizmalarda bulunmaktadır (Güçlü, 2002).

3.3. Tekstil Atıksularının Karakteristikleri

Tekstil atıksularının en önemli özelliği renkleridir. Tekstil atıksuları zamanla renk değiştirir ve bu renk değişimleri tekstil atıksularının KOİ'si üzerinde değişikliklere neden olur (Lin and Peng, 1994). Genellikle boyama ve yıkama proseslerinde açığa çıkan renkli atıksuların, renkliliğini oluşturan maddeler, uzun hidrokarbon zincirine sahip toksik maddeler olduklarından, alıcı ortamda biodegradasyona uğrayamamaktadır (Eren, 2002).

Boyama sürecinde çok çeşitli boyarmaddeler kullanıldığı için pH değişimleri meydana gelir. Tekstil atıksularındaki bu pH değişimleri önemli dezavantajlardan birisidir. Atıksuyun pH'ı 2 ile 12'den büyük değerler arasında değişebildiği için, özellikle sınırlı pH değerlerinde olması gereken aktif çamur ve kimyasal arıtım süreçlerinde önemli bir sorun oluşturmaktadır. Tekstil atıksuları, KOİ ve renk yoğunluğuna göre; yüksek, orta ve düşük şiddetli atıksular olmak üzere 3 gruba ayrılırlar.

Yüksek şiddetli atıksular: 1600 mg L⁻¹'in üzerinde KOİ derişimi ve çok düşük ışık geçirgenliğine sahip, koyu renkli atıksulardır.

Orta şiddetli atıksular: 800-1600 mg L⁻¹ arasında KOİ derişimi içeren atıksulardır.

Düşük şiddetli atıksular: KOİ değeri 800 mg L⁻¹'den küçük olan atıksulardır (Lin and Peng, 1994).

3.4. Atıksu Arıtım Yöntemleri

Atıksu arıtımı, çeşitli kullanımlar nedeniyle atıksu haline dönüşen sular kaybettikleri fiziksel, kimyasal ve bakteriyolojik özelliklerinin tamamını veya belli bir kısmını tekrar kazanabilmek ve/veya karıştıkları alıcı ortamın doğal fiziksel, kimyasal, bakteriyolojik ve ekolojik özelliklerini değiştirmeyecek duruma getirebilmek için uygulanan fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma işlemlerini ifade eder (Resmi Gazete, 2004).

Tekstil atıksularının deşarj limitlerine uygun şekilde arıtılması için birçok sürecin uygulanması gereklidir. Bu süreçler tesis ve işletme masrafları, arazi gereksinimi, uygun kalitede çıkış suyu elde edilmesi gibi özellikler göz önüne alınarak seçilmelidir (Doğan, 1989).

Boyarmadde içeren atıksular genellikle fiziksel veya kimyasal arıtma prosesleri ile arıtılır. Bu prosesler; kimyasal koagülasyon/flokülasyon, çöktürme, ozonlama, adsorpsiyon, oksidasyon, ışınlama, iyon değişimi ve foto degradasyon'dan oluşur. Bu tekniklerin bir kısmı etkilidir, fakat belirli sınırlamalar vardır. Bunlar, fazla miktarda kimyasal madde kullanımı veya bertaraf sorunlarıyla birlikte konsantre çamur birikimi; pahalı tesis şartları ve işletme maliyetleri; etkili renk giderim eksikliği ve değişken atıksu giriş hassaslığıdır (Robinson et al., 2001).

Boya gideriminde kullanılan temel proseslerin avantaj ve dezavantajları Çizelge 3.1'de karşılaştırılmaktadır.

Çizelge 3.1. Boyarmadde uzaklaştırılmasında kullanılan temel prosesler (Crini, 2006)

TEKNOLOJİ		AVANTAJLARI	DEZAVANTAJLARI
Geleneksel Arıtma Prosesleri	Koagulasyon Flokulasyon	Basit, kolaylıkla yapılabilir.	Yüksek çamur üretimi, taşıma ve yönetim problemleri
	Biodegradasyon	Ekonomik, kabul edilebilir arıtım	Yavaş proses, bakım ve besleme ihtiyaçları
	Aktif karbona adsorpsiyon	En verimli adsorban, yüksek kapasite, yüksek kalitede arıtılmış atık su	Disperse ve vat boyalara karşı etkisiz kalma, rejenerasyonun pahalı olması ve adsorban kaybı ile sonuçlanması, yok edici olmayan proses
Yerleşmiş Geri Alma Prosesleri	Membran Ayırma	Tüm boya tiplerini giderme, yüksek kalitede arıtılmış atık su	Yüksek basınç, masraflı, yüksek hacimleri arıtma yetersizliği
	İyon Değişim	Rejenerasyonda sorban kaybı olmaz, verimli	Ekonomik kısıtlamalar, dispers boyalar için verimli olmama
	Oksidasyon	Hızlı ve etkili proses	Yüksek enerji maliyeti, kimyasal ihtiyacı
İleri Uzaklaştırma Prosesleri	İleri Oksidasyon Prosesleri	Çamur üretimi olmaz, kimyasal tüketimi az veya yok, zor boyalarda etkili.	Ekonomik gerçekleştirilemez, teknik kısıtlamalar
	Seçmeli Biyoadsorbantlar	Ekonomik rejenerasyon gerektirmez, yüksek seçicilik.	Kimyasal modifikasyon ihtiyacı, yok edici olmayan proses
	Biyokütle	Düşük işletme maliyeti, iyi etki ve seçicilik, mikroorganizmalar üzerine toksik etkisi yok.	Yavaş proses, performansın bazı dış faktörlere bağlı olması (pH, tuz)

Tekstil endüstrisi çok miktarda atıksu üretmektedir (Kocaer ve Aklan, 2002). Ortamda boya atıksuların deşarjı estetik olarak istenmeyen bir durumdur ve ciddi bir çevresel etkiye sahiptir. Renkli atıksular akarsulara bırakıldığında su yüzeyinin ışık geçirgenliğini azaltır ve bu nedenle fotosentez etkinliği azalır (Weisburger, 2002). Boyarmaddeler sudaki bazı organizmalarda birikerek toksik ve kanserojenik ürünler meydana gelebilmektedir. Tekstil ürünlerinin çeşitliliğinin artması ve bu nedenle yüksek değışkenlikte kimyasal özelliklere sahip birçok boyarmaddenin kullanılması, bu sanayinin atıksularının artırılmasını zor duruma getirmektedir. Bu nedenle, fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler kullanılmaktadır (Kocaer ve Aklan, 2002).

3.4.1. Fiziksel yöntemler

Uygulamaları; ızgaralar ve elekler, kum tutucular, yüzdürme sistemleri, çöktürme havuzları, dengeleme havuzlarından oluşmaktadır (Demir vd., 2000).

3.4.1.1. Izgara ve elekler

Atıksu arıtımı için tesis girişinde bulunan ilk işlemdir. Burada, atıksu yüzeyindeki katı maddeler uzaklaştırılır ve makinelerin etkilenmesi önlenir (Atımtay ve Yetiş, 1992).

Izgaralar: Büyük boyuttaki maddeler atıksudan ayrılır, pompa ve diğer cihazlara zarar vermeleri önlenir. Diğer arıtma ünitelerine yardımcı olarak oradaki yükü hafifletir. Aralık miktarlarına bağlı ince ve kaba ızgaralar olmak üzere çeşitleri vardır. Manuel veya otomatik olarak temizlenmektedir (Demir vd., 2000).

Elekler: Atıksu içerisinde bulunan katı maddelerin tutulması sağlanarak arıtma sistemine giren kirlilik yüklerinin azaltılması için kullanılırlar (Demir vd., 2000).

3.4.1.2. Kum tutucular

Atıksu içerisinde bulunan kum, çakıl gibi ayrışmayan maddeleri sudan ayırarak makinelere verecek zararı önlemek, çöktürme havuzlarında kum ve çakıl birikmemesi için kullanılırlar (Demir vd., 2000).

3.4.1.3. Yüzdürme (Flotasyon)

Atıksu içerisindeki sıvı ve katı maddelerin yüzdürülerek su yüzeyinde kalması ve sıyrılması sağlanır. Sıvı ortama verilen gaz (genellikle hava) kabarcıklarının, yüzdürülecek maddeleri tutarak, bu maddeleri yukarıya doğru hareket ettirmeleri işlemidir. Sudan daha hafif olup çökemeyen yağda bu yöntemle yüzeye doğru taşınır. Böylece, su yüzeyinde köpük olarak toplanan katı maddeler ve küçük yağ damlacıkları yüzeyden uzaklaştırılırlar (Atımtay ve Yetiş, 1992).

3.4.1.4. Dengeleme havuzları

Atıksularda debi, bileşim ve kirlilik yükünün dengelenmesini ve atıksu debisinin düzenli olmasını sağlar. Ayrıca bileşimin homojenleştirilmesi ve askıdaki katı maddelerin çökmesini önlemek amacıyla karıştırılır. Dengeleme havuzunda yapılan karıştırma ve havalandırma ile indirgenmiş bileşiklerin oksidasyonu ve BOİ azaltılmış olur (Atımtay ve Yetiş, 1992).

3.4.1.5. Çöktürme havuzları

Katı-sıvı karışımından katı parçacıkların yerçekimi etkisiyle, karışımın bulunduğu kabın veya havuzun alt kısmında toplanarak ayrılması sağlanır (Atımtay ve Yetiş, 1992). Çöktürme havuzları, ön çöktürme veya biyolojik ve kimyasal arıtım işlemi sonrasında son çöktürme amacıyla kullanılabilirler (Özer, 1994).

3.4.2. Kimyasal yöntemler

Fiziksel arıtmada çöktürülemeyen ve giderilemeyen maddeler çeşitli kimyasal maddeler kullanılarak ortamdan uzaklaştırılır (Özer, 1994).

3.4.2.1. pH ve nötralizasyon

Endüstriyel atıksular, kullanıldığı prosese göre asidik veya bazik özellik taşırlar. Bu atıksular boşaltılmadan ya da diğer arıtım yöntemleri uygulanmadan önce nötralizasyon işlemi yapılır. Biyolojik arıtım ünitesindeki en uygun pH aralığı 6,5-8,5'dir (Atımtay ve Yetiş, 1992).

3.4.2.2. Pıhtılaştırma ve topaklaştırma

Atıksuda bulunan, askıda veya koloidal maddelerin uzaklaştırılması için kullanılır. Bu maddeler geleneksel çökeltme yöntemleri ile çökelmeyen 10^{-7} - 10^{-9} cm parçacık büyüklüğünde ve bulanıklığa neden olan taneciklerdir (Atımtay ve Yetiş, 1992). En çok kullanılan kimyasallar arasında, $Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$ ve kireç sayılabilir (Adak et al., 2005).

3.4.2.3. Yumaklaştırma

Hızlı karıştırmadan sonra yüzey yükleri azaltılır, aralarında itici güç bulunmayan tanecikler bir araya getirilir ve daha büyük tanecikler haline getirilir. Böylece sudaki boyarmaddeler, organik ve inorganik bileşenler ve mikroorganizmaların giderimi sağlanır. Bu olaylar yumaklaştırma tankında gerçekleştirilir ve çökeltme tankında çökmeleri sağlanır (Samsunlu, 1987; Berkün, 2006; Atımtay ve Yetiş, 1992).

3.4.2.4. Kimyasal çöktürme

Endüstriyel atıksu arıtımında genel olarak ağır metallerin giderilmesi için kullanılır. Atıksuda çözülmüş bileşikler şeklinde bulunan ağır metallerin en az çözünür duruma getirilmesi ya da atıksuda bulunan kimyasal dengenin çeşitli kimyasal maddeler eklenerek yeni bir kimyasal dengeye dönüştürülmesi amacıyla uygulanır. Sönmüş kireç (CaO , CaO.MgO ve Ca(OH)_2), kostik soda (NaOH) ve soda (Na_2CO_3) kimyasal çöktürmede yaygın olarak kullanılan kimyasallardır (Atımtay ve Yetiş, 1992).

3.4.2.5. Dezenfeksiyon işlemleri

Arıtma tesisi çıkış suyunda bulunan bakteri ve virüslerin uzaklaştırılması ile alıcı ortama deşarj edilmesi işlemidir (Öztürk, 1999).

3.4.3. Biyolojik yöntemler

Bu yöntemlerde kendi kendine çökemeyen asılı, kolloidal tanecikler ve çözülmüş organik maddelerin mikroorganizmaların faaliyetleri ile uzaklaştırılması sağlanır. Mikroorganizmalar bu maddeleri aerobik koşullarda besin ve enerji kaynağı olarak kullanırlar. Biyolojik arıtma yöntemleri, sistemde oksijenin olup olmasına göre, aerobik ve anaerobik olarak ikiye ayrılır (Atımtay ve Yetiş, 1992).

3.4.3.1. Aerobik arıtma sistemleri

Aerobik arıtma süreçleri mikroorganizmaların, askıda çoğaldığı veya sabit bir film üzerine bağlı olarak çoğaldığı sistemlerden oluşur. Mikroorganizmaların askıda çoğaldığı aerobik arıtma süreçleri, aktif çamur, havalandırılmalı lagünler, ardışık kesikli reaktörler ve aerobik çürütme süreçleridir. Bunların içindeki aktif çamur süreci en yaygın kullanılan biyolojik arıtma prosesidir. Mikroorganizmaların sabit film üzerinde

çoğaldığı aerobik arıtma prosesleri ise damlatmalı filtre, döner biyolojik filtre ve kaba filtrelerden oluşur (Metcalf and Eddy, 1991; Ülkü, 2006; Demir vd., 2000).

a) Aktif çamur: Aktif çamur sistemi dengeleme, havalandırma, çöktürme ve dezenfeksiyon birimlerinden oluşan bir sistemdir. Bu teknik uygulamada en yaygın kullanılan sistemdir. Aktif çamur yönteminde, atıksularda askıda ve çözünmüş durumda bulunan, biyolojik önemi olan ve çökemeyen maddeleri mikroorganizmalar ile çökebilen biyolojik yumaklara dönüştürülerek havalandırma havuzu içindeki mikroorganizmaların askıda tutulması esastır.

Biyolojik arıtma birimi havalandırma sonucunda, organik maddelerin askıda büyüyen mikroorganizmalar ile parçalanmasını esas alarak, askıda büyüyen mikroorganizmalar suda bulunan organik maddeleri parçalar ve H₂O, CO₂'e ve diğer ürünlere dönüştürürler. Mikroorganizma sayısını belli bir değerde tutularak havalandırma havuzunda gerekli olan arıtma verimi sağlanır. Bu yüzden biyokütlenin bir kısmı çöktürme aşamasında fazla çamur olarak sistemden uzaklaştırılırken diğer kısmı havalandırma kısmına geri devir edilir. Aktif çamur sistemlerinde bakteriler en önemli mikroorganizmalar olup organik maddeleri parçalarlar.

b) Biyofilm Kullanılan Sistemler: Damlatmalı filtre sistemlerinde, atıksular üst bölümden verilerek damlatmalı filtre içine yerleştirilmiş olan dolgu malzemelerinin içinden aşağı doğru akar. Dolgu malzemeleri üstünde mikroorganizmalar meydana gelir. Mikroorganizmaların yaşamı için gerekli hava damlatmalı filtre tabanından ve atıksuda bulunan organik maddeleri tüketirler. Filtre malzemesi taş dolgu veya plastik dolgu malzemesidir. Biyodisk sistemleri, seri olarak yerleştirilen dairesel disklerden meydana gelir. Diskler atıksuya batmış şekildedir ve yavaş olarak dönerler. Mikroorganizmalar disklerin yüzeyine tutunarak tabaka oluştururlar. Diskler dönerek biyokütleyi atıksudaki organik maddelerle temas ettirilmesini sağlar. Diskler havadaki oksijenle temas eder ve disklerin dönmesi ile aerobik koşullar sağlanır.

c) Stabilizasyon Havuzları: Stabilizasyon havuzlarının işletimi kolaydır ve fazla mekanik ekipmana gerek yoktur. Bu sistemler aerobik, anaerobik ve fakültatif stabilizasyon havuzları olarak gruplandırılır.

d) Havalandırılmalı lagünler: Bu sistemler havalandırma için doğal alanları kullanırlar. Gerekli oksijen difüzör veya yüzeysel havalandırıcılar ile sağlanır.

3.4.3.2. Anaerobik arıtma sistemleri

Anaerobik arıtma sistemleri oksijensiz ortamda gerçekleştirilen süreçlerdir. Uygulamaları; sürekli karışımli reaktörler, anaerobik filtreler ve akışkan yataklı sistemlerdir (Demir vd., 2000).

a) Sürekli Karışımli Tank Reaktörü: Sürekli karıştırılan tank tipinde olan bu reaktör atıksuların anaerobik arıtılmasında kullanılır.

b) Anaerobik Filtre (Yukarı akışlı dolgu sütunu): Hareketsiz hücre reaktörlerine benzer olarak geliştirilen anaerobik filtre şeklinde olan dolgu malzemesi biyofilm gelişmesi için gerekli olan temas yüzeyini sağlar.

c) Akışkan Yataklı Sistemler: Bu sistemde yukarı akışlı reaktör, genellikle kum olan kısmen taşıyıcı malzeme ile doldurulur. Reaktörde kum tanecikleri üzerinde biyofilm oluşturularak arıtım gerçekleştirilir.

3.5. Diğer Arıtım Yöntemleri

Atıksudan renk uzaklaştırılması için kullanılan diğer metotlar; adsorpsiyon, membran sistemleri, iyon değiştirme, ozonlama, elektrokimyasal tekniklerdir (Auddy et al., 2004; Fersi et al., 2005; Chakraborty et al., 2003; Akbari et al., 2002; Auddy et al., 2005; Kim et al., 2005; Tang ve Chen, 2002; Mozia et al., 2005).

3.5.1. Adsorpsiyon

Bir çözeltili içinde çözünen iyon veya moleküllerin, uygun bir ara yüzeyde yoğunlaşması işlemine adsorpsiyon, yüzeyde tutunan taneciklerin ayrılmasına desorpsiyon denir. Katı yüzeyinde tutunan maddeye adsorplanan, katıya ise adsorplayıcı (adsorbent) adı verilir. Ara yüzey sıvı ile gaz, katı veya bir diğer sıvı arasında olabilir (Alyüz and Veli, 2005).

Adsorplama kapasitesi yüksek olan bazı katılar; killer, zeolitler, kömürler ve çeşitli metal filizleri şeklinde; yapay katılar ise aktif kömürler, uçucu küller, yapay zeolitler, silika jeller ve metal oksitleri şeklindedir (Alyüz and Veli, 2005).

Adsorbent olarak en yaygın aktif karbon kullanılmaktadır (Pala et al., 2003; Kadirvelu et al., 2005; Tan et al., 2008). Bu yöntem önemli bir etkinlik ve ekonomik avantaj göstermez ve daha kaliteli yüksek maliyet gerektirir (Çiçek et al., 2007; Kiran et al., 2006). Aktif karbon büyük yüzey alanına sahip olması nedeniyle yaygın kullanılmaktadır. Aktif karbon çok pahalıdır ve rejenerasyonu için ek bir maliyet gerekir. Bu yüzden çok daha ucuz olan uçucu kül, turba kömürü, bentonit gibi adsorbentler ile ilgili çalışmalar yapılmıştır (Ponec et al., 1974; Konduru, 1996). Ayrıca silika (McKay, 1984); kitin (Ghimire et al., 2001); uçucu kül (Khare et al., 1987; Acemioğlu, 2004); bentonit (Nayar et al., 1979); perlit, kil (Acemioğlu, 2004); pirinç sapı (Deo and Ali, 1993); ağaç talaşı (Asfour et al., 1985); pancar posası (McKay et al., 1987); palmye meyve salkımı (Nassar, 1999) ile de renk giderimi üzerine çalışmalar yapılmıştır.

3.5.2. İyon değişimi ile renk giderimi

Bu metotta atıksu, belirli değişim yerleri belli bir doygunluğa gelene kadar iyon değiştirici reçinelerden geçirilerek atıksulardaki katyonik ve anyonik boyarmaddeler giderilmektedir.

İyon değiştiricilerin kullanılması boya içeren atıksuların arıtılmasında yaygın olarak kullanılmamaktadır. Çünkü sınırlı sayıdaki boyarmadde sınıfı iyon değiştiricilerle arıtılmaktadır. Ayrıca yöntemin maliyetli olması ve organik çözücülerin pahalı olması yöntemin dezavantajlarıdır. Avantajları ise, rejenerasyon ile adsorban kaybının olmaması, çözücünün kullanıldıktan sonra iyileştirilebilmesi ve çözünebilir boyaların etkili olarak giderilebilmesidir (Robinson et al., 2001).

3.5.3. Ozon ile renk giderimi

Bu yöntem genellikle çift bağlı boyarmadde gideriminde etkili olmaktadır (Slokar and Le Marechal, 1997). Boyarmaddelerde bulunan kromofor gruplar konjuge halinde olan çift bağlı bileşiklerdir. Bu bağların kırılması ile küçük moleküller oluşarak boyarmadde renksizleştirilir (Peralto-Zamora et al., 1999). Kimyasal madde ve su tasarrufu sağlayarak atıksu arıtma tesisinin yükünü azaltmaktadır (Perkins et al., 1995).

Ozonla oksidasyon, klorlu hidrokarbonların, fenollerin, pestisitlerin ve aromatik hidrokarbonların parçalanmasında etkili olmaktadır. Ozon gaz durumunda uygulanabildiği için diğer bazı yöntemlere göre atık çamur oluşmamaktadır. Önemli bir avantajı ise, boyalar atıksuyun kanserojenik ya da toksik özelliklerini arttırabilecek moleküller içerdiği için bunun önlenmesinde ozonlama ilave bir arıtım yöntemi olarak da uygulanabilmektedir (Wu and Wang, 2001; Başbüyük vd., 1998). Dezavantajı ise, yarı ömrünün kısa oluşu ve buna bağlı olarak ozonlamanın sürekli olması gerekliliği ve yüksek maliyettir (Robinson et al., 2001).

3.5.4. Elektrokimyasal yöntem ile renk giderimi

Çeşitli boyarmaddeler üzerinde yapılan arıtma çalışmalarında biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ), kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), askıda katı madde (AKM), ağır metal ve renk gideriminde % 90'ın üzerinde verim alınmıştır (Vlyssides et al., 2000).

Elektrokimyasal bir reaksiyonda yük, elektrot ve iletken sıvı içindeki reaktif türler arasında yer alan ara yüzeye taşınır. Elektrokimyasal reaktör bir anot, bir katot, bir iletken elektrolit ve bir güç kaynağından oluşur. Katotta bulunan yük tepkimeye giren türlere geçerek yükseltgenmeyi artırır ve bu değişimler türlerin kimyasal özelliklerini ve yapılarını değiştirir (Lin and Peng, 1994; Başbüyük vd.,1998).

Kimyasal madde tüketiminin çok az olması ve çamur oluşumunun olmaması önemli bir avantajdır. Etkili ve ekonomik bir boyarmadde giderimi sağlar, renk ve dirençli kirleticilerin gideriminde yüksek verim sağlar (Lin and Peng, 1994).

Tehlikeli bileşiklerin oluşma olasılığının olması önemli bir dezavantajdır. (Naumczyk et al., 1996) tarafından yapılan bir çalışmada tekstil atıksularının elektrokimyasal arıtım sürecinde oluşan oldukça zararlı kloroorganik bileşik miktarlarının oldukça yüksek olduğu bulunmuştur.

3.5.5. Membran sistemler

Membran, iki farklı fazı birbirinden ayıran ve bir tarafından diğer tarafa maddelerin geçişini seçici olarak sağlayan geçirgen bir tabakadır. Tüm membran ayırma yöntemlerinde membrandan geçişi sağlamak üzere itici bir kuvvet ve bazı maddelerin geçişini önleyen ayırma faktörü bulunur. Basınç farkı, kimyasal potansiyel farkı, elektriksel potansiyel farkı ve sıcaklık farkı gibi itici güçler ile kütle transferi gerçekleşir.

İtici kuvveti basınç olan membran prosesleri dört gruba ayrılır. Bunlar; mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF), ters ozmos (RO) veya hiperfiltrasyon (Timmer 2001, Dickenson 1997). Bu yöntemlerde ayırma işlemi, moleküllerin boyutlarına ve mol kütlelerine göre gerçekleştirilir (Timmer, 2001).

BÖLÜM 4

BİYOSORPSİYON

Sulu ortamdaki kirlilik yaratan çeşitli bileşenlerin biyolojik kökenli materyaller kullanılarak uzaklaştırılması işlemi biyosorpsiyon olarak tanımlanır (Gadd, 1990a; 2009). Boyarmadde içerikli atıksulardan renk uzaklaştırılmasında ölü bakteriler, maya ve mantarlar kullanılmaktadır. Tekstil boyarmaddelerin kimyası geniş bir yelpazede değişiklik gösterir, bu yüzden mikroorganizmalarla olan etkileşimler hem boyarmaddenin hem de mikrobiyal kütlelerin kimyasına bağlıdır. Mikroorganizmanın cinsine ve boyarmaddeye bağlı olarak bağlanma hızları ve kapasiteleri farklıdır. Boyarmadde içerikli atıksular zehirli olduğu zaman biyosorpsiyon yöntemi avantajlı olmaktadır (Şengül ve Müezzinoğlu, 1995).

Biyosorpsiyon adsorban olarak biyolojik malzemeleri kullanan bir süreçtir ve bu yöntem atıksulardan ağır metaller ve boyarmaddelerin giderilmesi için geleneksel yöntemlere alternatif bir yöntem olarak çeşitli araştırmacılar tarafından incelenmiştir (Jeon et al., 2001; Yu et al., 1999).

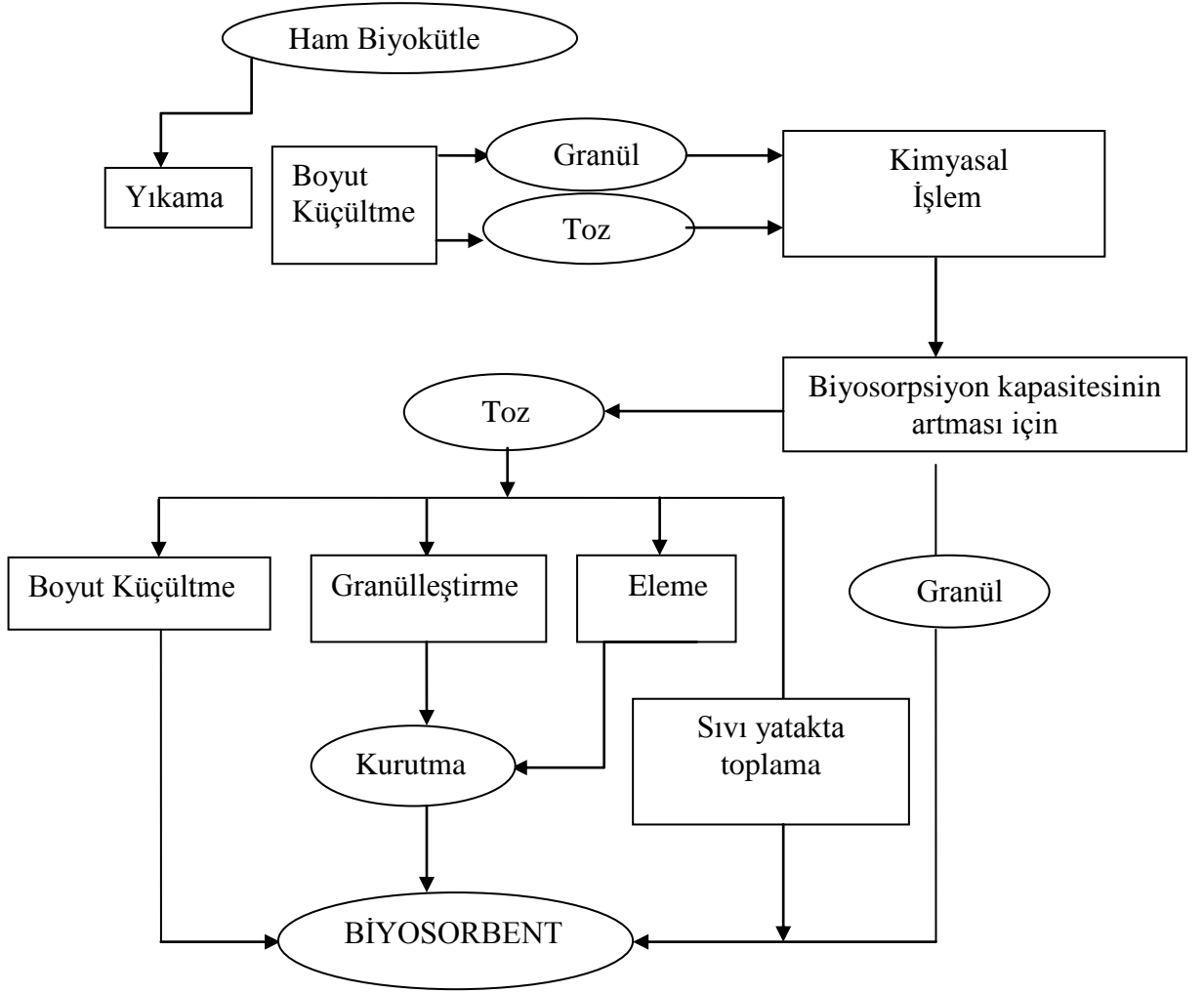
Boyarmadde biyosorpsiyonunda; iyon değişimi, kompleksleşme, koordinasyon ve microprecipitation (mikroçöktürme) gibi mekanizmalar etkili olabilmektedir (Veglio and Beolchini, 1997). Biyosorbent-boyarmadde etkileşiminde biyosorbentlerin hücre duvarında var olan karboksil, hidroksil, amin ve fosfat gibi çeşitli fonksiyonel gruplar rol oynayabilmektedir (Avery and Tobin, 1992). Canlı veya ölü biyoküteller boyarmaddeleri uzaklaştırmak için kullanılabilir fakat canlı biyokütlenin biyosorpsiyonu sürdürülebilir olması zordur, çünkü besin ve metal toksisitesi mikroorganizma için sürekli bir kaynağı gerektirir. Öte yandan, ölü biyokütle kullanımı bu problemleri önleyebilir ve kullanılan hücreler kolayca rejenere olabilir (Sudha and Abraham, 2001).

Geçmiş yıllardan bu yana birçok organik kirletici maddeler tarafından su kaynaklarının kirlenmesi artan önemli bir konudur. Biyosorpsiyon, sulu ortamdan kirlilikleri uzaklaştırmak için potansiyel bir alternatif olarak değerlendirilmektedir (McKay et al., 2004).

Araştırmalarının çoğu, basit sistemlerde katyonik boyaların biyosorpsiyonuyla ilgilidir, fakat boyarmadde üretimi yapan fabrikalardan gelen atıksular ve tekstil sonlandırma genellikle boyarmadde bileşiklerin karışımını içerir. Birden fazla türler biyosorpsiyon sisteminde mevcut olduğunda, değerlendirme, yorum ve biyosorpsiyon verisinin belirtilmesi çok daha karmaşık hale gelir (Lee et al., 2004), fakat, biyosorpsiyon süreçlerin doğası ek bilgi sağlar. Adsorbe türler arasındaki karşılıklı etkileşim için iki veya daha fazla türlerin eşzamanlı biyosorpsiyonunu araştırmak gerekir (Aksu et al., 2009).

Biyosorpsiyon süreci, boyarmadde molekülünün mikrobiyal hücre yüzeyine difüzyonu ile başlar ve aktif-pasif taşınım sistemleri ile doğal veya kontrolsüz olarak gerçekleşir. Boyarmadde molekülü hücre yüzeyinde kendisine karşı kimyasal afinitesi olan alanlara bağlanır. Bu adımda; adsorpsiyon, iyon değişimi, koordinasyon, kompleksleşme, şelat oluşumu ve mikroçökeltme gibi pasif birikim süreçlerinden oluşur. Genellikle bu tür adsorplama süreci hızlı ve tersinir olarak gerçekleşir. Biyosorpsiyonu, moleküllerin tersinmez olarak bağlandığı daha yavaş bir süreç izler. Bu yavaş giderim basamağında kovalent bağlanma, redoks tepkimeleri, hücre yüzeyinde kristalizasyon veya hücre içi proteinlerine bağlanma gibi mekanizmalar etkilidir (Otero et al., 2003; Aksu and Tezer, 2000).

Biyosorpsiyonda kullanılan biyokütlelerin seçimi yapılırken, en önemli faktör olan biyokütlenin kökenine dikkat edilmesi gerekir. Bu biyokütleler, endüstriyel atıklardan, doğadan elde edilebilen ve hızlı üreyen mikroorganizmalardan seçilmelidir. Alg, fungi veya bakteri gibi doğada geniş bir şekilde bulunan biyokütleler asit ve/veya baz çözeltisi ile yıkanarak öldürülür, daha sonra kurutularak elenir ve biyosorbentler elde edilir. Biyokütlelerin biyosorbentlere dönüştürülmesi Şekil 4.1'de gösterilmektedir (Volesky and Vieira, 2000).



Şekil 4.1: Biyokütlelerin biyosorbentlere dönüştürülmesi

Son yıllarda çeşitli biyokütleler biyosorpsiyon özellikleri bakımından araştırılmıştır. Bu biyokütleler karboksil, sülfat, fosfat ve amino grupları gibi fonksiyonel gruplar taşımaktadır (Chubar, 2004).

Literatürde yer alan çeşitli biyosorbentlere ait örnekler Çizelge 4.1'de verilmektedir.

Çizelge 4.1. Biyosorpsiyon çalışmalarında kullanılan biyosorbentlere örnekler

Materyal	Referans
Buğday kepeği	Çiçek et al., 2007
Çam talaşı	Özacar and Sengil, 2005
Çekirdek kabuğu	Jumasiah et al., 2005
Elma posası ve buğday samanı	Robinson et al., 2002a
Fındık kabuğu	Demirbas, 2003
Fıstık kabuğu	Brown et al., 2000
Hindistan cevizi	Kavitha and Namasivayam, 2007
Hint irmiği atığı	Maheswari et al., 2008
Arpa samanı	Husseien et al., 2007
Kayın ağacı talaşı	Batzias and Sidiras, 2007
Kızılıcık ve badem kabuğu	Demirbas et al., 2004
Limon kabuğu	Vasanth Kumar, 2007
Mısır kepeği	Singh et al., 2006
Mısır koçanı ve arpa kabuğu	Robinson et al., 2002b
Mısır nişastası	Kweon et al., 2001
Palmiye fiber aktif karbon	Tan et al., 2007
Pamuk tohumu kabuğu	Kim et al., 2003
Pirinç kabuğu	Malik, 2003; Ong et al., 2007; Kumar et al., 2006; Lee and Low, 1997
Portakal atığı	Dhakal et al., 2005
Portakal kabuğu	Arami et al., 2005; Sivaraj et al., 2001
<i>Posidonia oceanica</i>	Ncibi et al., 2007a, b and c
Selüloz bazlı atıklar	Annadurai et al., 2002
Şeker pancarı posası	Reddad et al., 2002
Talaş	Taty-Costodes et al., 2003
Taneli yer lahanası kabuğu	Gong et al., 2007
Tarımsal atıklar	Aksu and Isoglu, 2006
Yengeç kabuğu	Vijayaraghavan et al., 2006

Literatürde yer alan boyarmadde biyosorpsiyonuyla ilgili bazı örnekler Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Literatürde yer alan boyarmadde biyosorpsiyonuna ait örnekler

Biyosorbent	Boyarmadde	Referans
<i>Agaricus bisporus/Thuja orientalis</i>	Reaktif Kırmızısı 45	Akar et al., 2008a
<i>Cucumis sativa</i>	Metilen Mavisi , Metil Kırmızısı , Malahit Yeşili	Santhi et al., 2009
<i>Agaricus bisporus- Thuja orientalis</i>	Reaktif Mavisi 49	Tunalı Akar et al., 2009
<i>Paenibacillus macerans</i>	Asit Mavisi 225, Asit Mavisi 062	Çolak et al., 2009
Modifiye fungal	Reaktif Kırmızı 2	Akar and Divrikoğlu, 2010
<i>Capsicum annuum</i>	Reaktif Mavisi 49	Tunalı Akar et al., 2011
<i>Agaricus bisporus</i>	Asit Kırmızısı 44	Akar et al., 2009a
Pirinç kabuğu (HNO ₃ ile ön işlem görmüş)	Reaktif Kırmızısı RGB	Ponnusami et al., 2007
<i>Thuja orientalis</i>	Asit Mavisi 40	Akar et al., 2008b
<i>Pyracantha coccinea</i>	Asit Kırmızısı 44	Akar et al.,2010
Zeytin atığı	Reaktif Kırmızısı 198	Akar et al.,2009b
<i>Phanerocheate chrysosporium</i>	Reaktif Mavisi 4	Bayramoğlu et al., 2006
<i>Saccharomyces cerevisiae</i> , <i>Schizosaccharomyces pombe</i> , <i>Kluyveromyces marxianus</i> , <i>Candida sp.</i> , <i>C. tropicalis</i> , <i>C. lipolytica</i> , <i>C. utilis</i> , <i>C. quilliermendii</i> and <i>C. membranaefaciens</i>	Remazol Mavisi	Aksu and Dönmez, 2003
<i>Rhizopus arrhizus</i>	Reaktif kırmızısı 4 Reaktif Mavisi 19 Reaktif Turuncusu 16	O’Mahony et al., 2002
<i>Pyracantha coccinea</i>	Metilen Mavisi	Akar et al., 2009c
<i>Paulownia tomentosa</i> <i>Steud yaprağı tozu</i>	Acit turuncusu 52	Deniz and Saygideger, 2010
<i>Corynebacterium glutamicum</i>	Reaktif Siyahı 5	Vijayaraghavan and Yun, 2007
<i>Scolymus hispanicus L.</i>	Eriochrome Black T Metilen Mavisi	Barka et al., 2011
<i>Cephalosporium aphidicola</i>	Asit Kırmızısı 57	Kiran et al., 2006
<i>Azolla filiculoides</i>	Asit Kırmızısı 88 Asit Yeşili 3 Asit Turuncusu 7	Padmesh et al., 2005

4.1. Biyosorpsiyona Etki Eden Faktörler

Biyosorpsiyona etki eden faktörler; ortamın pH'sı, sıcaklık, biyosorbentin, biyosorplanan madde ve çözücünün özellikleri, karıştırma hızı, biyosorbentin yapısı ve parçacık boyutudur (Benefield et al., 1982).

Ortamın pH'sı biyosorpsiyonu etkileyen önemli bir parametredir. Hidrojen ve hidroksit iyonları kuvvetle adsorplanırlar, bu yüzden diğer iyonların adsorpsiyonu çözelti pH'sından etkilenir. Organik asitler düşük, organik bazlar yüksek pH değerlerinde daha fazla adsorplanırlar (Weber, 1972). Mikroorganizmalar ile gerçekleşen boyarmadde adsorpsiyonu genel olarak asidik pH değerlerinde gerçekleşir. Bunun nedeni, artan hidronyum iyonu derişimi ile mikroorganizma yüzeyi üzerindeki negatif yüklerin nötralizasyonu olabilir. Ayrıca, mikroorganizma hücre duvarındaki proteinlerin izoelektrik pH'ları da ortamın pH değişiminden etkilenmektedir (Treybal, 1980).

Biyosorpsiyon yüzey olayı olduğundan biyosorpsiyonun büyüklüğü, spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Biyosorbentin geniş yüzey alanına, gözenek hacmine, belirli bir gözenek dağılımına sahip olması, parçacıklı bir yapıda olması istenir (Weber, 1972).

Biyosorpsiyon çalışmalarında uygun bir karıştırma hızı da, boyarmadde biyosorpsiyonunu önemli derecede etkilemektedir. Genellikle yapılan çalışmalarda, karıştırma hızı ile birlikte biyosorpsiyon kapasitesi belirli bir noktaya kadar artar. Bunun nedeni de, biyokütle taneciği etrafındaki sınır tabakası azalarak, çözeltinin taneciğe daha kolay nüfuz edebilmesidir (Chu and Chen, 2002).

Çözülebilir bileşikler, çözücüler için kuvvetli bir çekiciliğe sahiptir. Biyosorpsiyonun olabilmesi için molekülün çözücüsünden ayrılabilmesi ve biyosorbent üzerine yapışabilmesi gerekmektedir. Çözünmüş madde çözücü sistemine kuvvetli bir şekilde bağlanmışsa yani hidrofobik özellikleri zayıf ise yüzeye tutunma o kadar az olur. İnorganik bileşikler genellikle hidrofilik yapılarından dolayı az, hidrofob

maddeler ise daha çok adsoplanır. Ancak çok kolay çözünen bazı bileşikler bazen kolaylıkla adsorbe olurken, zayıf bir şekilde çözünen birçok bileşik de kolay kolay adsorbe olmamaktadır (Weber, 1972, Keskinler vd., 1994).

4.2. Biyosorpsiyon ve Modifikasyon

Biyosorbentler çeşitli teknikler ile biyosorpsiyon performansını arttırabilir. Sorpsiyon başlıca yüzeyde bulunan arttırma/aktive edici bağlayıcı bölgelerin yer alması biyosorpsiyon kapasitesini geliştirmek için etkili olabilir. Kimyasal önışlemler genel olarak biyokütlenin asit, alkali, etanol ve asetonla işlenmesini içerdiği için, kimyasal modifikasyon prosedürleri önışlem, bağlanma bölgeleri geliştirilmesi, bağlanma bölgeleri modifikasyonu ve polimerizasyonunu içerir (Vijayaraghavan and Yun, 2007; Selatnia et al., 2004; Göksungur et al., 2005; Bai and Abraham, 2002).

Kimyasal önışlemlerin başarısı, son derece biyokütlenin kendisinin hücresel bileşenlerine bağlıdır. Birçok durumda, asidik önışlemlerin başarısı kanıtlanmıştır, çünkü kirliliklerin bazıları ve bağlanma bölgelerini engelleyici iyonlar kolaylıkla bertaraf edilebilir. Biyokütle üzerindeki spesifik bağlanma bölgelerin modifikasyonu birçok yönü ile biyosorpsiyon kapasitesini geliştirmiş gibi görünmektedir (Jeon and Höll, 2003; Vijayaraghavan and Yun, 2007). Karboksil, amin, fosfat, sülfonat ve hidroksil grupları boya bağlanmasından sorumlu olarak iyi bir şekilde yerleşmiş hale gelmiştir (Won et al., 2004; Fu and Viraraghavan, 2002).

4.3. Biyosorpsiyon Kinetiği

Biyosorpsiyon kinetiğinin incelenmesi biyosorpsiyon işleminin hızına etki eden biyosorpsiyon basamaklarının daha iyi anlaşılmasını sağlar (Ho and McKay, 1999). Biyosorpsiyon kinetiğinin anlaşılmasıyla etkili adsorbat-biyosorbent temas süresi yani alıkonma süresi bulunur. Bu da, biyosorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemli bir adımdır. Bir çözeltide bulunan adsorbatın

biyosorbent tarafından adsorplanması 4 ana basamakta incelenir (Mathews and Weber, 1976).

1. Gaz veya sıvı fazda bulunan adsorbat molekülleri, adsorbanı kaplayan bir film tabakasına difüze olur. Adsorpsiyon düzeneğinde belli bir hareketlilik olduğu için genellikle ihmal edilen basamaktır.
2. Film tabakasına gelen adsorbatın, adsorbanın gözeneklerine difüzyonu.
3. Adsorplanın, adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun oluşacağı yüzeylere difüzyonu (tanecik içi difüzyon).
4. Adsorplananın, adsorbanın gözenek yüzeyinde tutunması (sorpsiyon) ile gerçekleşir.

Eğer adsorbanın bulunduğu faz hareketsiz ise 1. basamak en yavaş gerçekleşen ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamaktır. Bunun için eğer akışkan hareket ettirilirse, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artacaktır. 4. basamak ölçülemeyecek kadar hızlı olduğundan ve ilk basamakta iyi bir karıştırma olduğunda adsorpsiyon hızını belirleyen basamaklar 2. ve 3. basamaklar olacaktır. 2. basamak adsorpsiyon prosesinin ilk birkaç dakikasında ve 3. basamak ise adsorpsiyon prosesinin geri kalan daha uzun süresinde meydana geldiğinden adsorpsiyon hızını tam olarak etkileyen basamak 3. basamak olabilir.

Bir biyosorpsiyon sisteminin kinetiği incelenirken yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve tanecik içi difüzyon modellerine uygunluğuna bakılmaktadır (Aksu, 2001; Benguella and Benaissa, 2002; Basıbuyuk and Forster, 2003).

4.3.1. Lagergren'in yalancı birinci dereceden kinetik modeli

Kinetik çalışmalar katı-çözelti arayüzeyindeki adsorplananın alıkonma süresini de kontrol eden, adsorpsiyon hızını belirlemek amacıyla yapılır. Onun için kirleticinin

sulu fazdan hangi hızla alındığını belirlemek, uygun arıtım tesisini kurmak açısından önemlidir.

Lagergren'in yalancı birinci dereceden kinetik modeli, biyosorpsiyon hızının biyosorbent yüzeyindeki boşluk sayısı ile doğru orantılı olduğunu açıklamaktadır.

Lagergren'in yalancı birinci derece kinetik modeli eşitliği:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_L t \quad (4.1.)$$

t : Zaman (dk),

K_L : Yalancı birinci derece hız sabiti (dk^{-1}),

q_e : Dengedeki biyosorpsiyon kapasitesi ($mg\ g^{-1}$),

q_t : Herhangi bir zamandaki biyosorplanan madde miktarı ($mg\ g^{-1}$) (Lagergren, 1898).

4.3.2. Yalancı ikinci dereceden kinetik model

Sorpsiyon mekanizmasını belirlemek amacıyla; katı kapasitesine dayanan yalancı-birinci merteye Lagergren hız eşitliği, çözelti derişimine dayanan birinci merteye hız eşitliği ve katı faz sorpsiyonuna dayanan yalancı-ikinci merteye denklemi kullanılarak karakteristik sorpsiyon sabitleri belirlenir (Ho and McKay, 1999).

Biyosorpsiyon mekanizmasını açıklamak için Lagergren' in yalancı birinci derece kinetik modeli yeterli olmadığı zaman yalancı ikinci derece kinetik modeli kullanılır.

Yalancı ikinci derece kinetik modeli,

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_2^2} + \frac{1}{q_2} t \quad (4.2.)$$

t : Zaman (dk),

k_2 : Yalancı ikinci derece hız sabiti ($\text{g mg}^{-1} \text{dk}^{-1}$),

q_2 : Maksimum biyosorpsiyon kapasitesi (mg g^{-1}),

q_t : Herhangi bir zamandaki biyosorbe olan madde miktarı (mg g^{-1}) (Ho and McKay, 1999).

4.4. Biyosorpsiyon İzotermi

Sabit sıcaklıkta adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya çözültideki maddenin derişimi arasındaki bağıntı adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılır. Yani adsorban üzerinde adsorplanan maddenin dengedeki yüzey derişimini, çözültiden adsorplanan madde derişiminin bir fonksiyonu olduğunu belirtir (Karpuzcu, 1996).

Düşük derişimlerde veya düşük basınçlarda tüm adsorpsiyon izotermi doğrusaldır. Adsorpsiyon prosesi, adsorban yüzeyinde adsorplanan madde miktarı ve adsorplanmadan çözültide kalan madde miktarı arasında bir denge oluşana kadar devam eder (Doğan, 2001).

Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modelleri biyosorpsiyon çalışmalarında yaygın olarak kullanılan modeller arasında bulunmaktadır (Aksoy, 2008).

4.4.1. Langmuir izoterm modeli

Özellikle kimyasal adsorpsiyon için türetilen Langmuir izotermi kataliz uygulamalarındaki basitliği ve katalizli tepkimeler için kinetik ifadelerin türetilmesinde başlangıç noktasını oluşturur (Doğan, 1989).

Langmuir izotermi, adsorban yüzeyinin enerji açısından aynı olduğu varsayımı ile tek tabakalı homojen adsorpsiyonu açıklamak için kullanılmaktadır. 1915 yılında Langmuir tarafından verilen eşitlik Langmuir tarafından kinetik, Volmer tarafından termodinamik ve Fowler tarafından da istatistiksel olarak türetilmiştir.

Langmuir izotermi iki hipoteze dayanır: Birincisi adsorpsiyon tek katta yani adsorbanın üzerinde belli miktarda tutulabilecek alan mevcuttur ve adsorpsiyon geri dönüşümlüdür. İkincisi, moleküllerin adsorbanın üzerine adsorplanma oranı moleküllerin adsorbanın desorplanma oranına eşit olursa dengeye ulaşılmış olur. Langmuir sabitlerinin birbirine oranı adsorbanın kapasitesini verir (Benefield et al., 1982).

Langmuir izotermi ifade eden denklem; aşağıdaki şekilde gösterilebilir (Langmuir, 1918);

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{mak}} + \left(\frac{1}{q_{mak} K_L} \right) \frac{1}{C_e} \quad (4.4.)$$

q_e : Dengedeki birim biyosorbent üzerine biyosorplanan madde miktarı (mg g^{-1})

q_{mak} : Maksimum tek tabakalı biyosorpsiyon kapasitesi (mg g^{-1})

C_e : Dengede çözültide kalan maddenin derişimini (mg L^{-1})

K_L : Langmuir izoterm sabiti (L mg^{-1})

İzotermin şekli, bir adsorpsiyon sisteminin uygun olup olmadığını belirlemek için kullanılabilir. McKay ve arkadaşları tarafından açıklanan boyutsuz ayırma faktörü veya denge parametresi R_L 'ye göre Langmuir izoterminin özelliklerini açıklamak mümkündür (McKay and Poots, 1980).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (4.5.)$$

C_0 : Maddenin çözültideki başlangıç derişimi (mg L^{-1}),

K_L : Langmuir izoterm sabitidir ($L \text{ mg}^{-1}$).

Burada R_L , Langmuir sabiti K' 'nin bir fonksiyonudur. R_L değerlerine göre, izotermin eğimi açıklanabilir.

R_L değeri: Adsorpsiyon tipi

$R_L > 1,0$ İstemsiz

$R_L = 1,0$ Lineer

$0 < R_L < 1,0$ Kendiliğinden

$R_L = 0$ Tersinmez

4.4.2. Freundlich izoterm modeli

Freundlich denklemleri üslü bir ifade içermektedir ve adsorplanan derişimindeki artışla adsorbent yüzeyinde adsorplanmış madde derişiminin de arttığı varsayımına dayanır. Teorik olarak bu ifade kullanılırsa sonsuz miktarda adsorpsiyona ulaşılabilir (Ghoreishi and Haghghi, 2003). Adsorpsiyon ısısına bağı olarak değışen heterojen yüzey enerjileri için Freundlich modeli tanımlanmıştır.

Bu izoterm modeline ait eşitlik: (Freundlich, 1906);

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4.6.)$$

q_e : Birim biyosorbent üzerine biyosorplanan madde miktarı (mg g^{-1})

C_e : Denge halinde çözeltide kalan maddenin derişimi (mg L^{-1})

K_F : Freundlich izoterm sabiti

n : Biyosorpsiyon yoğunluğu ile ilgili Freundlich sabiti

In q_e 'ye karşı In C_e grafiğinin eğiminden $1/n$, y ekseninin kesim noktasından ise In K_F bulunur. In K_F ve n değerlerinin büyük olması, sorbentin, adsorpsiyona eğilimi ve adsorplama kapasitesinin yüksek olduğunu gösterir.

4.4.3. Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modeli

Dubinin ve Radushkevich (1947) D-R izotermi adı verilen bir adsorpsiyon izotermi geliştirmişlerdir. Bu izoterm Langmuir ve Freundlich eşitliklerinden daha geneldir. Çünkü bu izoterm; sabit bir bağlama potansiyeli veya enerjinin homojen dağılması temeline dayanmaz. Bu izotermde tutulma bölgelerinin enerjileri Gauss dağılımı gibi olduğu kabul edilir. İyonik türler ilk önce enerji olarak en uygun bölgelere bağlanırlar. Çok tabakalı adsorpsiyon da bu bağlanan iyonlar üzerinde gerçekleşir. D-R izotermi aşağıdaki eşitlik ile ifade edilmektedir.

(Dubinin and Radushkevich, 1947):

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \cdot \varepsilon^2 \quad (4.7.)$$

β :Biyosorpsiyon enerjisiyle ilgili sabit ($\text{mol}^2 \text{J}^{-2}$)

q_e :Dengede biyosorplanan madde miktarı (mol g^{-1})

q_m :Teorik doyumluk kapasitesi (mol g^{-1})

ε :Polanyi potansiyelidir (mol KJ^{-1})

Polanyi potansiyeli, ε , aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanabilir.

$$\varepsilon = RT \ln(1+1/C_e) \quad (4.8.)$$

R: gaz sabiti ($R=8,3144 \text{ kJ/mol}$).

T: Mutlak sıcaklık ($^{\circ}\text{K}$)

β , biyosorbataın molekülü başına gerçekleşen biyosorpsiyonun ortalama serbest enerjisi E (kJ/mol) hakkında bilgi vermektedir. Bunların arasındaki ilişkiyi aşağıdaki eşitlik ifade eder (Hasany and Chaudhary, 1996):

$$E = \frac{1}{(2\beta)^{\frac{1}{2}}} \quad (4.9.)$$

Biyosorpsiyonda kimyasal-iyon değişimi veya fiziksel mekanizmalarından hangisinin etkili olduğunu bu parametre belirlemektedir. E değerinin büyüklüğü 8-16 kJ mol⁻¹ arasında ise kimyasal iyon değişimi, 8-16 kJ mol⁻¹'den daha küçük ise fiziksel iyon değişimi mekanizması geçerlidir (Helfferich, 1962; Onyango et al., 2004).

BÖLÜM 5

MATERYAL VE METOD

5.1. Biyokütlenin Hazırlanması ve Modifikasyonu

Pyracantha coccinea (ateş dikenini) bitkisinin meyveleri doğal ortamdan toplanmıştır. Meyveler önce musluk suyu ile sonra deiyonize su ile yıkandıktan sonra etüvde 60°C’de 24 saat kurutulmuştur. Kuruyan biyoküteller laboratuvar değirmeni (IKA A11) ile öğütülmüş ve 212 µm’lik elekten geçirilmiştir. Bu şekilde hazırlanan biyokütlenin bir kısmı modifikasyon öncesi biyosorpsiyon çalışmaları için ayrılmıştır.

Modifikasyon işlemlerinde 2,5 g *Pyracantha coccinea* biyokütlesi %2, %1, %0,5, %0,25, %0,125 ve %0,0625 derişimlerinde alkil benzil dimetil-amonyum klorür (ABAK) çözeltileri (250 mL) ile dijital manyetik karıştırıcı (H+P Poly 15) üzerinde 25°C’de 24 saat süreyle 200 devir/dk hızla karıştırılmıştır.

Modifikasyon işleminden sonra deiyonize su ile birkaç kez yıkanan biyokütle 70°C’de kurutulmuş ve 212 µm’lik elekten geçirilmiştir.

5.2. Reaktif ve Çözeltiler

Çalışmamızda kullanılan RK45 boyarmaddesinin 1 g L⁻¹ stok çözeltisi hazırlanmış ve diğer derişimleri hazırlamak için bu stok çözelti kullanılmıştır. 0,1 M HCl veya 0,1 M NaOH çözeltileri kullanılarak çözeltiler istenilen pH değerlerine ayarlanmıştır. Deneysel çalışmalarda taze hazırlanmış çözeltiler kullanılmıştır.

5.3. Kesikli Sistemde Biyosorpsiyon Çalışmaları

Kesikli sistem biyosorpsiyon çalışmaları 200 devir/dk karıştırma hızındaki manyetik karıştırıcı üzerinde 100 mL'lik beherler içerisinde 25 mL RK45 boyarmadde çözeltileri ile gerçekleştirilmiştir. Öncelikle biyosorpsiyona modifikasyonun etkisi incelenmiş ve bu çalışmalarda pH değeri 2,0'a ayarlanmış 100 mL'lik RK45 çözeltileri 0,025 g modifiye biyokütle ile muamele edilmiştir. Modifiye biyosorbentin biyosorpsiyon kapasitesine; çözeltilerin başlangıç pH'sı, biyokütle miktarı, karıştırma süresi, başlangıç boyarmadde derişimi ve sıcaklık parametrelerinin etkileri incelenerek optimum koşullar belirlenmiştir. Başlangıç pH değerini belirlemek için pH 1,0 ile 9,0 arası değerlerde çalışılmış, 0,025 g biyosorbent örneği, 100 mg L⁻¹ derişimindeki RK45 boyarmadde çözeltileri, 25°C'de, 1 saat karıştırılmıştır.

Biyosorpsiyona biyosorbent miktarının etkisi, optimum başlangıç pH değeri kullanılarak 0,4 ile 1,2 g L⁻¹ aralığında değişen biyosorbent miktarları RK45 çözeltileri ile 25°C'de 1 saat karıştırılarak incelenmiştir. Biyosorpsiyon denge süresi 25°C sıcaklıkta 5-90 dk aralığında incelenmiştir. Biyosorpsiyona sıcaklığın etkisi belirlenen en uygun biyokütle miktarı (0,8 g L⁻¹) ve başlangıç pH değerinde (pH 2,0), sıcaklıkları 25, 35 ve 45°C lere ayarlanmış 200 mg L⁻¹ derişimindeki boyarmadde çözeltileri kullanılarak incelenmiştir. Biyosorpsiyona başlangıç boyarmadde derişimi etkisi ise 25 ile 300 mg L⁻¹ aralığında incelenmiştir. Ayrıca geliştirilen modifiye biyokütle ile RK45 biyosorpsiyonuna iyon şiddetinin etkisi, optimum biyosorpsiyon koşullarında ve derişimleri 0,02 mol L⁻¹ ile 0,5 mol L⁻¹ arasında değişen NaCl çözeltileri kullanılarak araştırılmıştır. Biyosorpsiyon çalışmaları sonrasında biyosorbent, çözeltiden 4500 devir/dk hızında 5 dk santrifüjlenerek ayrılmıştır. Çözeltilerdeki boyarmadde derişimleri UV spektrofotometresi (Shimadzu UV-2550) ile RK45 boyarmaddesi için maksimum dalga boyu olan 520 nm'de belirlenmiştir.

5.4. Biyosorpsiyonun Kinetik Modellerle Değerlendirilmesi

RK45 boyarmaddesinin kesikli sistemdeki biyosorpsiyonu Lagergren'in yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden kinetik modelleri ile 25°C sıcaklıkta değerlendirilmiştir.

5.5. Biyosorpsiyonun İzoterm Modelleri ile Değerlendirilmesi

Kesikli sistemdeki biyosorpsiyon verileri Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modelleri ile incelenmiştir.

5.6. Gerçek Atıksu Çalışması

Çalışmada modifiye biyokütlenin gerçek atıksu numunesindeki RK45 biyosorpsiyon performansı da incelenmiştir. Gerçek atıksu, yerel bir fabrikanın metal işleme biriminden elde edilmiştir. Metal içeriği Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi kullanılarak Cd^{+2} : 1,85 mg L⁻¹; Ni^{+2} : 10,17 mg L⁻¹; Mn^{+2} : 8,93 mg L⁻¹; Cu^{+2} : 275,50 mg L⁻¹; Zn^{+2} : 131,53 mg L⁻¹; Pb^{+2} : 11,99 mg L⁻¹; toplam Fe: 341,25 mg L⁻¹; Na^{+} : 74,90 mg L⁻¹; K^{+} : 15,65 mg L⁻¹; Ca^{+2} : 224,80 mg L⁻¹ ve Mg^{+2} : 111,43 mg L⁻¹ olarak tayin edilmiştir (Akar and Celik, 2011).

5.7. Zeta Potansiyeli SEM ve FTIR Spektrum Analizleri

Modifiye biyosorbentin değişik pH değerlerindeki yüzey yükü Malvern Zetasizer cihazı kullanılarak gerçekleştirilen zeta potansiyeli ölçümleri ile belirlenmiştir. Biyosorbent yüzeyinde, biyosorpsiyonda etkili olabilecek grupları FTIR analizi ile belirleyebilmek için biyosorbentin biyosorpsiyondan önceki ve sonraki FTIR spektrumları Perkin-Elmer Spectrum 100 spektrofotometresinde 400–4000 cm⁻¹

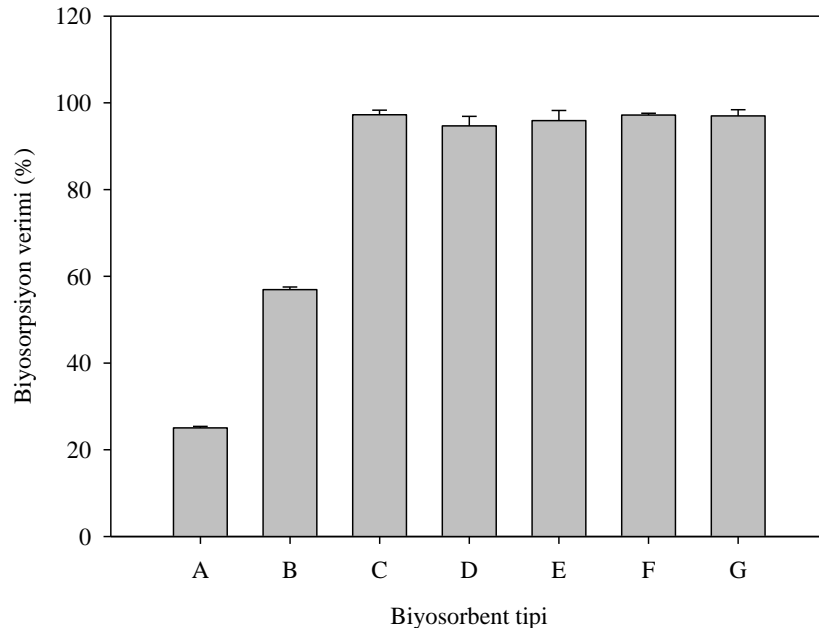
dalgaboyu aralığında analiz edilmiştir. Modifiye biyosorbentin yüzey görüntüsü, taramalı elektron mikroskobu (JEOL 560 LV SEM) ile kaydedilmiş (1500x), biyokütlede biyosorpsiyon öncesi ve sonrasında oluşan değişiklikler incelenmiştir.

BÖLÜM 6

DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

6.1. Biyosorpsiyona Modifikasyonun Etkisi

Yüzey aktif madde derişiminin, biyosorbent materyalinin biyosorpsiyon verimi üzerindeki etkisini incelemek amacıyla gerçekleştirilen deneylerden elde edilen sonuçlar Şekil 6.1’de gösterilmektedir.



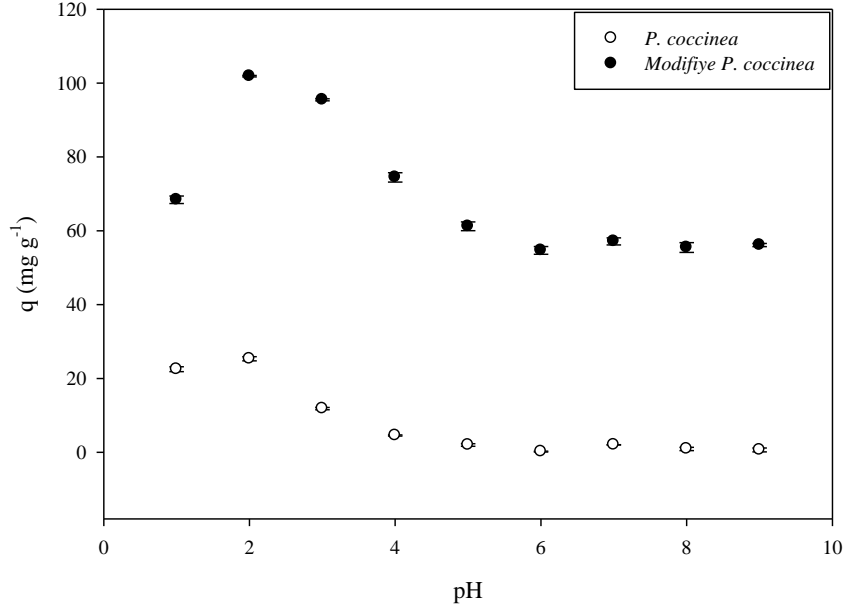
Şekil 6.1. Modifiye biyosorbent tipinin RK45 biyosorpsiyonu üzerine etkisi (A: Modifiye edilmemiş *P. coccinea* biyokütlesi, B: % 0,0625 ABAK ile modifiye edilmiş *P. coccinea* biyokütlesi; C: % 0,125 ABAK ile modifiye edilmiş *P. coccinea* biyokütlesi; D: % 0,25 ABAK ile modifiye edilmiş *P. coccinea* biyokütlesi; E: % 0,5 ABAK ile modifiye edilmiş *P. coccinea* biyokütlesi; F: %1 ABAK ile modifiye edilmiş *P. coccinea* biyokütlesi; G: %2 ABAK ile modifiye edilmiş *P. coccinea* biyokütlesi)

Şekil 6.1'e göre, *Pyracantha coccinea*'dan elde edilen biyokütlenin modifikasyon yapılmadan önce biyosorpsiyon verimi % 25,05±0,34 iken, % 0,0625 ABAK ile modifiye edilen aynı miktardaki biyokütlenin biyosorpsiyon verimi % 56,92±0,59 olarak kaydedilmiştir. Modifikasyon çözeltisindeki yüzey aktif maddenin derişimi %0,125 değerine arttırıldığında, biyokütle için en yüksek biyosorpsiyon verimine (%97,27±1,04) ulaşılmıştır. Modifikasyonda kullanılan yüzey aktif madde derişimi % 0,250 ve üstündeki değerlere arttırıldığında biyosorpsiyon verimi üzerinde önemli derecede değişiklik gözlenmemiştir. Bu nedenle diğer deneylerde % 0,125 ABAK çözeltisi ile modifiye edilen biyokütle tercih edilmiştir.

6.2. Biyosorpsiyona Çözelti pH'sının Etkisi

Biyosorpsiyonu etkileyen önemli faktörlerden biri çözeltinin pH değeridir. Biyosorbent yüzeyinin değişen pH değerlerinde protonlanması veya deprotonizasyonu ile ilgili olarak biyosorbentin biyosorpsiyon kapasitesi de değişmektedir. Genellikle anyonik türlerin biyosorpsiyonu düşük pH değerlerinde gerçekleşmekte ve yüksek giderim verimi sağlamaktadır (Rosa et al., 2008).

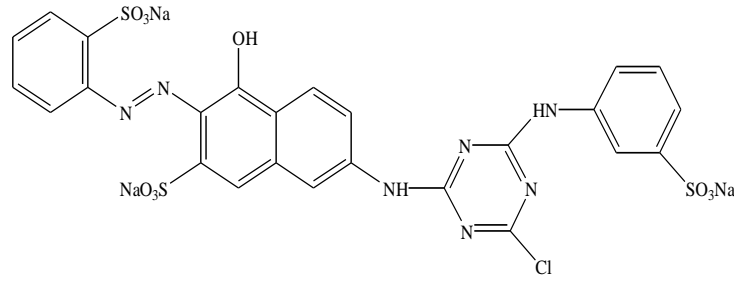
Modifiye edilmemiş ve modifiye edilmiş biyokütlelerin başlangıç pH değeri 1,0 ile 9,0 arasında değişen boyarmadde çözeltilerinde sergiledikleri biyosorpsiyon kapasiteleri Şekil 6.2'de görülmektedir.



Şekil 6.2. Doğal ve modifiye biyokütle ile RK45 biyosorpsiyonu üzerine pH etkisi

Şekil 6.2’de görüldüğü üzere, çözeltinin başlangıç pH’sı her iki biyokütlenin biyosorpsiyon kapasitesini de önemli ölçüde etkilemektedir. Her iki biyokütlede de pH 2,0 değerinde en yüksek biyosorpsiyon kapasitesine sahiptir. Bu kapasiteler modifiye edilmemiş biyokütle için $25,35 \text{ mg g}^{-1}$, modifiye biyokütle için $101,86 \text{ mg g}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Yine her iki biyokütle için ortak gözlem 2,0’den daha büyük pH değerlerinde biyosorpsiyon kapasitelerinin azaldığı şeklindedir. Modifiye edilmemiş biyokütle pH 5,0-9,0 aralığında sifıra yakın kapasite sergilerken aynı aralıkta modifiye biyosorbent 50 mg g^{-1} değerinin üzerinde biyosorpsiyon kapasiteleri sergilemektedir. Yapılarında bulunan sülfonat grubundan dolayı reaktif boyarmaddeler sulu çözeltilerde anyonik olarak iyonlaşmaktadır (Aksu et al., 2009). Bu çalışmada kullanılan RK45 boyarmaddesinin de yapısında 3 tane sülfonat grubu bulunmaktadır (Şekil 6.3). Modifiye edilmemiş ve modifiye edilmiş biyokütlelerde düşük pH değerlerinde daha yüksek verim elde edilmesi, bu anyonik karakterli boyarmadde ile biyokütle üzerindeki protonlanmış bağlanma bölgeleri arasındaki elektrostatik etkileşimle açıklanabilir.

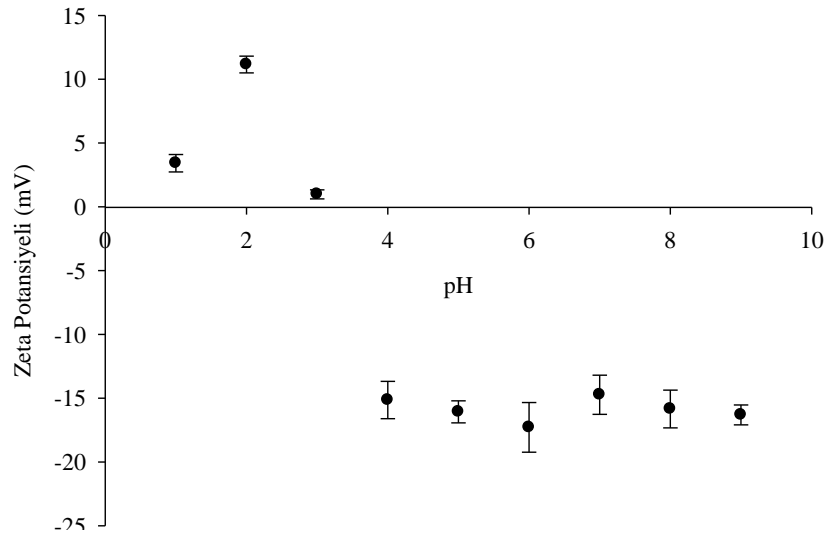
Yüksek pH değerlerinde ise negatif yüklü boyarmadde ile deprotonizasyona bağlı olarak negatif yüklenmiş biyosorbent yüzeyi arasında elektrostatik itme meydana gelmektedir. Reaktif boyarmaddeler ile ilgili biyosorpsiyon çalışmalarında bu tip gözlemlere sıkça rastlanmaktadır. Örneğin; *Capsicum annuum* biyokütlesi ile Reaktif Mavisi 49 biyosorpsiyonunda biyokütlenin en yüksek biyosorpsiyon kapasiteleri pH 1,0 ve 2,0 değerlerinde gözlenmiştir (Tunalı Akar et al., 2011).



Şekil 6.3. RK 45 boyarmaddesinin kimyasal yapısı

Serbest, immobilize ve asetik asit ile ön işlem görmüş *Citrus sinensis* biyokütlesinin kullanıldığı Reaktif Sarısı 42 ve Reaktif Kırmızısı 45 biyosorpsiyonu çalışmalarında da her iki boyarmadde için en yüksek biyosorpsiyon kapasitesine pH 2,0 değerinde ulaşıldığı bildirilmiştir (Asgher and Bhatti, 2010). Yine benzer pH eğilimi karboksimetil sellüloz ile immobilize edilmiş *Aspegillus fumigatus* biyokütlesi ile gerçekleştirilen Reaktif Kırmızısı 24 boyarmaddesine yönelik biyosorpsiyon çalışmasında da gözlenmiştir (Wang et al., 2008).

Modifiye edilmiş biyokütlenin farklı pH değerlerindeki zeta potansiyeli değerleri Şekil 6.3’de verilmektedir. Yüzey yükü ölçüm sonuçlarına göre modifiye biyokütlenin izoelektrik noktası pH 3 civarında gözlenmiştir. En yüksek zeta potansiyeli değerleri ise pH 2,0’de kaydedilmiştir. Bu gözlemler, biyokütle için en yüksek biyosorpsiyon kapasitesinin gözlendiği pH 2,0 değerini doğrulamaktadır.

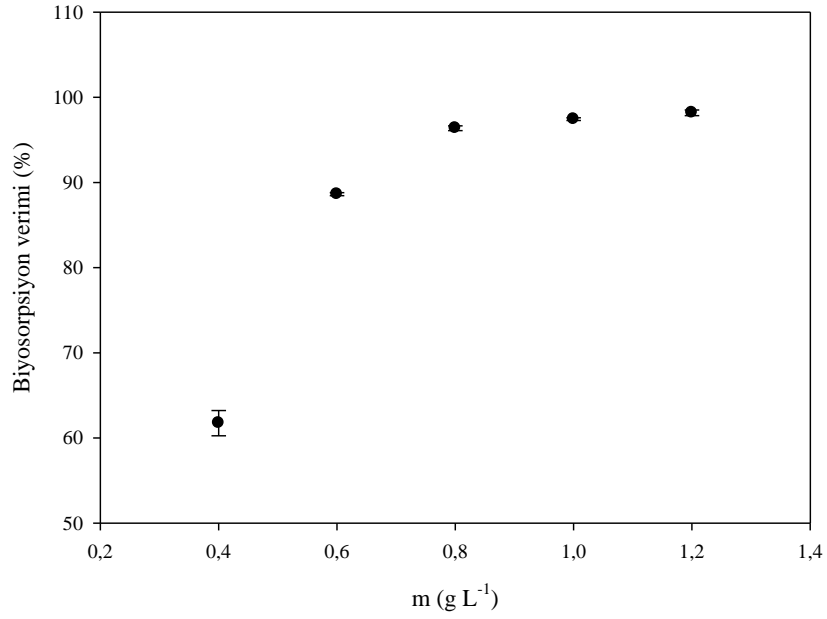


Şekil 6.4. Modifiye biyokütlenin farklı pH değerlerindeki zeta potansiyelleri

6.3. Biyosorpsiyona Biyokütle Miktarının Etkisi

ABAK ile modifiye edilmiş biyokütlenin RK45 biyosorpsiyon veriminin biyokütle miktarı ile değişimi Şekil 6.5’de görülmektedir. Şekil 6.5’e göre, biyokütle miktarı arttıkça biyosorpsiyon verimi de artmıştır ve belirli bir noktadan sonra biyosorpsiyon verimi sabitlenmiştir. Bunun nedeni, biyokütle miktarı artışı ile boyarmadde molekülünün bağlanabileceği yüzey alanında artmasıdır. En yüksek biyosorpsiyon verimine biyokütle miktarı $0,8 \text{ g L}^{-1}$ ’de ulaşılmıştır. $0,8 \text{ g L}^{-1}$ ’den daha büyük değerlerde ise biyosorpsiyon veriminde önemli bir değişiklik gözlenmemiştir ($p>0,05$), dolayısıyla tüm deneylerde $0,8 \text{ g L}^{-1}$ biyokütle derişimi kullanılmıştır. Bu gözlem biyokütle yüzeyindeki bağlanma bölgelerinin boyarmadde molekülleri bakımından yeterli doygunluğa ulaşmasıyla açıklanabilir. Biyokütle miktarına bağlı bu eğilim bazik sarı boyarmaddesinin *Caulerpa scalpelliformis* algal biyokütlesi ile biyosorpsiyonu (Aravindhana et al., 2007), Asit violet boyarmaddesinin *Penicillium sp.* fungal biyokütlesi ile biyosorpsiyonu (Anjaneya et al., 2009), Metilen Mavisi ve

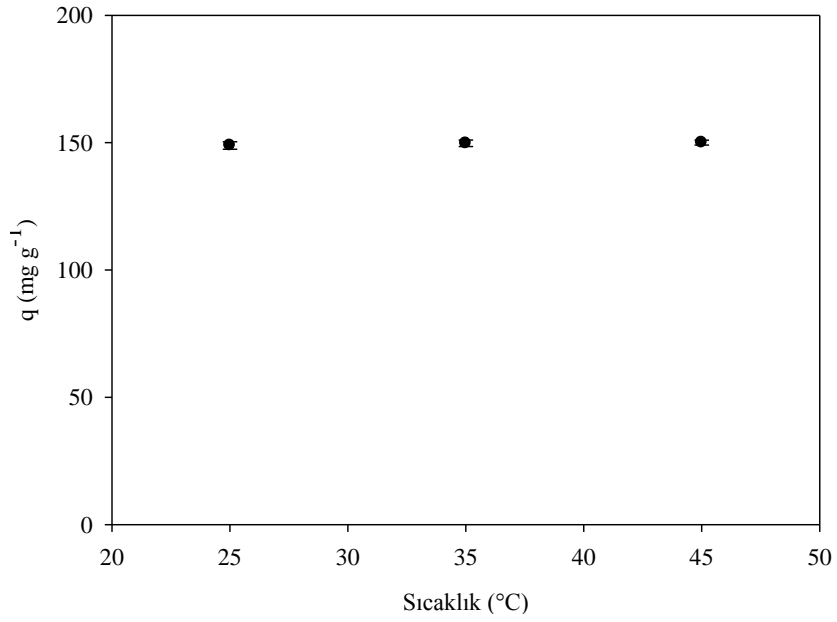
Rodamin B boyarmaddesinin, *Cupressus sempervirens* bitkisel biyokütlesi ile biyosorpsiyonu (Fernandez et al., 2010) çalışlarında da gözlenmiştir.



Şekil 6.5. Modifiye biyokütle ile RK45 biyosorpsiyonu üzerine biyokütle miktarının etkisi

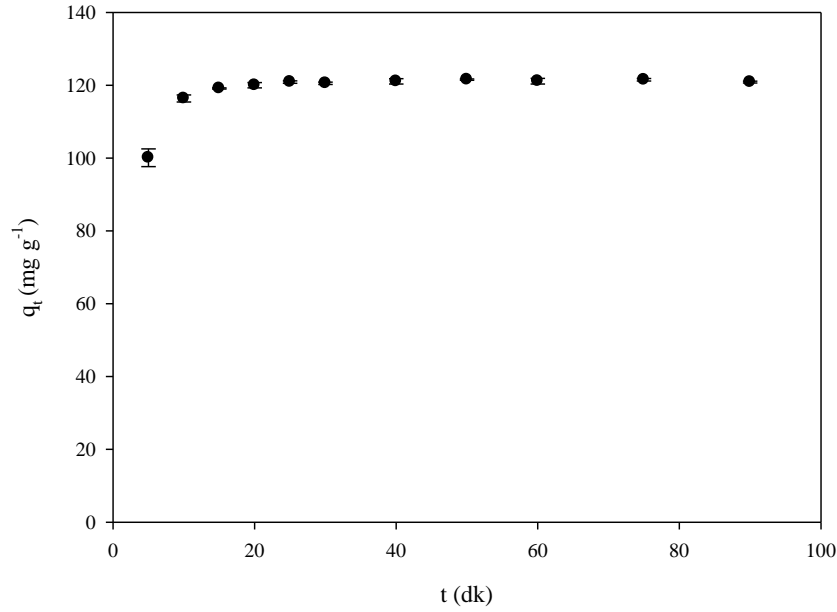
6.4. Biyosorpsiyona Denge Süresi ve Sıcaklığın Etkisi

RK45 boyarmaddesinin 25, 35 ve 45°C'deki biyosorpsiyon kapasiteleri ve sonuçlar Şekil 6.6'da gösterilmektedir.



Şekil 6.6. Modifiye biyokütle ile RK45 boyarmaddesinin 25, 35 ve 45°C'deki biyosorpsiyon kapasiteleri

Şekil 6.6 incelendiğinde belirtilen sıcaklıklarda biyosorpsiyon kapasitesinde önemli bir değişime rastlanmamıştır. Bu nedenle kinetik çalışmalar 25°C'de gerçekleştirilmiştir. RK45 boyarmaddesinin modifiye biyokütle üzerine 25°C'deki biyosorpsiyonun zamanla değişimi Şekil 6.7'de görülmektedir.



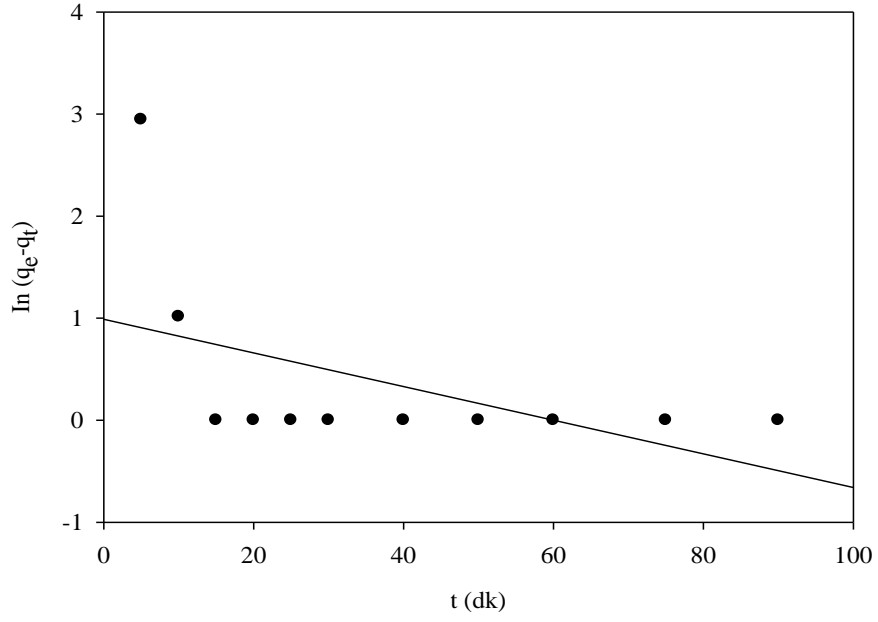
Şekil 6.7. Modifiye biyokütle ile 25°C’de RK45 biyosorpsiyonunun zamanla değişimi

Şekil 6.6’da görüldüğü gibi biyosorpsiyon 15 dk gibi oldukça kısa sayılabilecek bir sürede dengeye ulaşmıştır. Biyosorpsiyon sürecinde boyarmadde moleküllerinin biyokütle yüzeyindeki birikimi zamanla artmış ve bir süre sonra biyokütlenin boyarmadde molekülleri ile doygunluğa ulaşması nedeniyle biyosorpsiyon kapasitesinde önemli bir değişim gözlenmemektedir. Kısa sayılabilecek denge süreleri ise biyosorpsiyonun geniş ölçekteki uygulamaları adına bir ölçüde zaman tasarrufu sağlayacağından oldukça önemli bir avantaj olarak değerlendirilebilir.

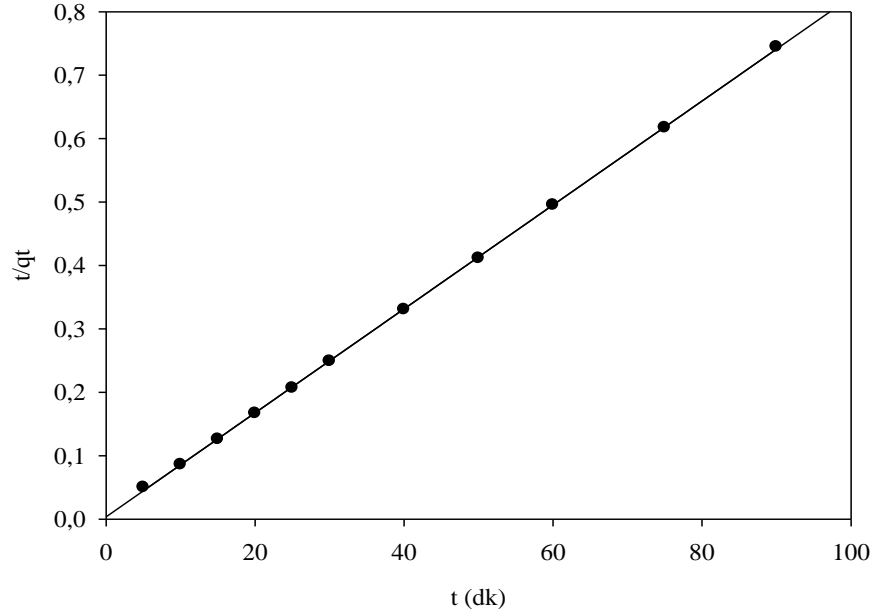
6.5. Biyosorpsiyon Kinetiği

Modifiye biyokütle ile RK45 biyosorpsiyonunun kontrol mekanizmasını ve dinamiğini belirlemek amacıyla, biyosorpsiyon Lagergren’in yalancı birinci dereceden

ve yalancı ikinci dereceden kinetik modeller ile değerlendirilmiştir. Bu modellere ait grafikler sırasıyla Şekil 6.8 ve Şekil 6.9’da sunulmaktadır.



Şekil 6.8. Modifiye biyokütle RK45 biyosorpsiyonu için yalancı birinci dereceden kinetik model grafiği



Şekil 6.9. Modifiye biyokütle RK45 biyosorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden kinetik model grafiği

Her iki kinetik modeline ait parametreler ise Çizelge 6.1 de verilmektedir.

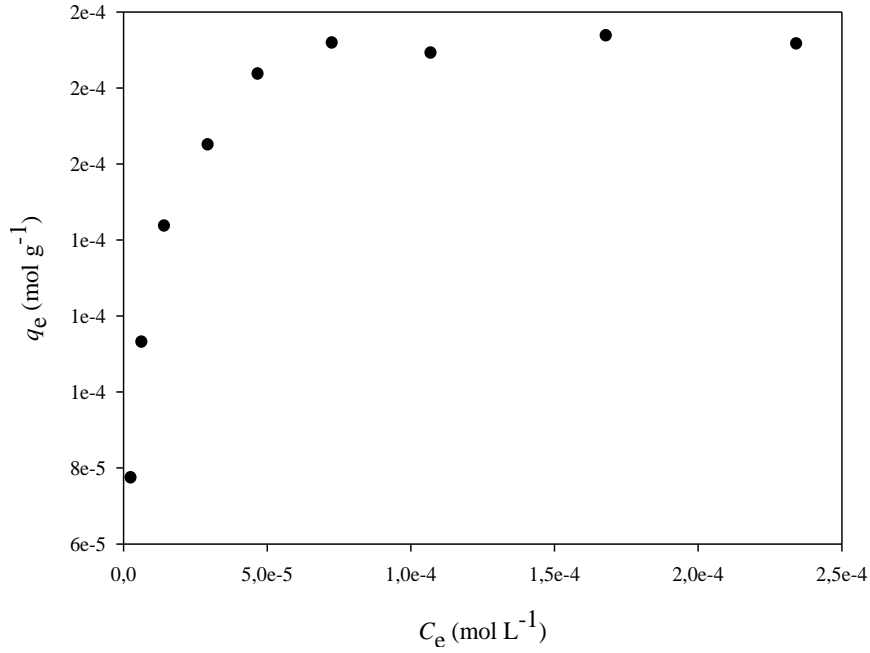
Çizelge 6.1. Modifiye biyosorbent ile kesikli sistemde RK45 biyosorpsiyonu için kinetik parametreler

Yalancı birinci dereceden kinetik modeli				Yalancı ikinci dereceden kinetik modeli		
T (°C)	k_1 (dk ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	r_1^2	k_2 (g mg ⁻¹ dk ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	r_2^2
25	$9,89 \times 10^{-1}$	0,984	0,251	$1,76 \times 10^{-2}$	122,06	0,999

Çizelge 6.1 de verilen r^2 değerleri incelendiğinde biyosorpsiyonun daha çok yalancı ikinci dereceden kinetik modele uygunluk gösterdiği görülmektedir (Şekil 6.9). Ayrıca bu modelde hesaplanan q_e değeri deneysel q_e değerleri ile de uygunluk göstermektedir.

6.6. Biyosorpsiyon İzotermi

Kesikli sistemde biyosorpsiyon çalışmaları için deneysel çalışmalar sonucu elde edilen genel biyosorpsiyon izotermi Şekil 6.10'da gösterilmektedir.



Şekil 6.10. Modifiye biyosorbent sistemi ile kesikli sistemde RK45 biyosorpsiyonu için genel izoterm grafiği

Freundlich, Langmuir ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modelleri ile ilgili olarak elde edilen parametreler Çizelge 6.2'de verilmektedir.

Çizelge 6.2. Modifiye biyosorbent ile kesikli sistemde RK45 biyosorpsiyonu için izoterm parametreleri

t (°C)	Langmuir izoterm modeli				Freundlich izoterm modeli			Dubinin-Radushkevich izoterm modeli (D-R)			
	q_{mak} (mol g ⁻¹)	K_L (L mol ⁻¹)	r_L^2	R_L	n	K_F (L g ⁻¹)	r_F^2	q_{mak} (mol g ⁻¹)	β (mol ² kJ ⁻²)	r_{D-R}^2	E (kJ mol ⁻¹)
25	1,94x10 ⁻⁴	2,36x10 ⁵	0,993	1,08x10 ⁻²	5,11	1,14x10 ⁻³	0,865	4,25x10 ⁻⁴	1,24x10 ⁻³	0,904	20,07

Çizelge 6.2’de Freundlich, Langmuir ve Dubinin-Radushkevich izoterm modellerine ait r^2 değerleri karşılaştırıldığında modifiye biyokütle ile RK45 biyosorpsiyonunun Langmuir izoterm modeline uyumlu olduğu görülmektedir. Bu durum, modifiye biyokütle ile RK45 biyosorpsiyonuna homojen ve tek tabakalı olarak gerçekleştiğini göstermektedir.

Langmuir izoterm modeline göre maksimum biyosorpsiyon kapasitesi $1,94 \times 10^{-4}$ mol g^{-1} (150,16 mg g^{-1}) olarak bulunmuştur. Hesaplanan bu tek tabakalı biyosorpsiyon kapasitesi değeri deneysel olarak bulunan biyosorpsiyon kapasitesine (148,41 mg g^{-1}) oldukça yakındır. Bu durum da biyosorpsiyonun Langmuir izoterm modeline uygunluğunu ayrıca doğrulamaktadır. D-R izoterminden hesaplanan biyosorpsiyon serbest enerjisinin değeri (20,07 kJ mol $^{-1}$) ise biyosorpsiyonun daha çok kimyasal iyon değişimi ile gerçekleştiğini düşündürmektedir.

Reaktif Kırmızısı 45 boyarmaddesi de dahil olmak üzere bazı reaktif boyarmaddelerin çeşitli biyosorbentler üzerine biyosorpsiyonundan elde edilen en yüksek biyosorpsiyon kapasiteleri Çizelge 6.7’de sunulmaktadır.

Çizelge 6.3. Çeşitli biyosorbent materyalleri ile bazı reaktif boyarmaddelerin biyosorpsiyonuna ait örnekler

Biyosorbent materyali	Boyarmadde	Biyosorpsiyon kapasitesi (mg g^{-1})	Kaynak
<i>Agaricus bisporus/Thuja orientalis</i>	Reaktif Kırmızısı 45	108,90	Akar et al., 2008a
<i>Citrus sinensis</i>	Reaktif Kırmızısı 45	18,28	Asgher and Bhatti, 2010
<i>C. sinensis</i> (Kalsiyum aljinat ile immobilize edilmiş)	Reaktif Kırmızısı 45	39,06	Asgher and Bhatti, 2010
<i>C. sinensis</i> (asetonitril ile ön işlem görmüş)	Reaktif Kırmızısı 45	31,45	Asgher and Bhatti, 2010
Kitosan	Reaktif Kırmızısı 141	155,93	Sakkayawong et al., 2005
Pirinç kabuğu (modifiye)	Reaktif Mavisı 2	130,00	Low and Lee, 1997
<i>Lentinus sajur-caju</i>	Reaktif Kırmızısı 120	117,84	Arıca and Bayramoğlu, 2007
<i>L. sajur-caju</i> (ısıl ön işlem görmüş)	Reaktif Kırmızısı 120	182,97	Arıca and Bayramoğlu, 2007
<i>L. sajur-caju</i> (HCl ile ön işlem görmüş)	Reaktif Kırmızısı 120	138,61	Arıca and Bayramoğlu, 2007

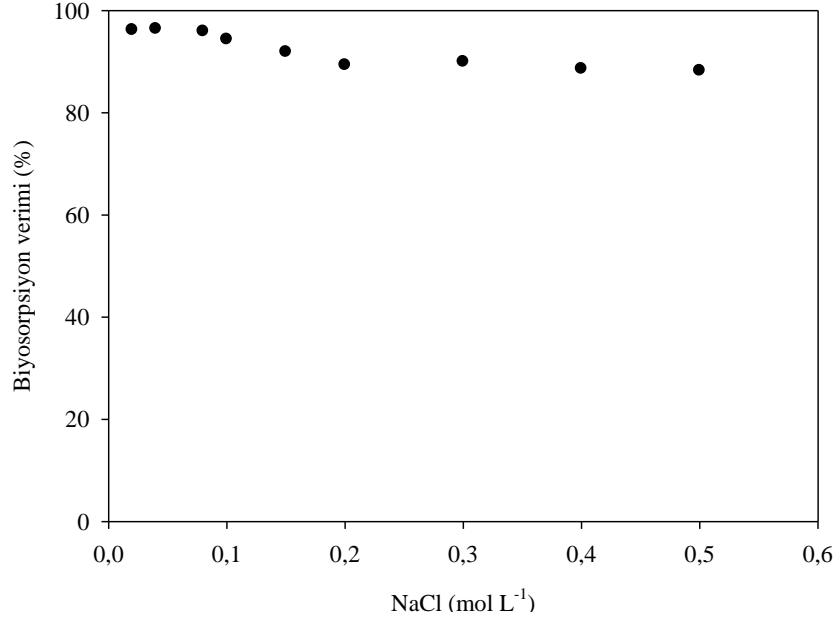
Çizelge 6.3. Çeşitli biyosorbent materyalleri ile bazı reaktif boyarmaddelerin biyosorpsiyonuna ait örnekler (devam)

Biyosorbent materyali	Boyarmadde	Biyosorpsiyon kapasitesi (mg g ⁻¹)	Kaynak
<i>L. sajur-caju</i> (NaOH ile ön işlem görmüş)	Reaktif Kırmızısı 120	57,22	Arıca and Bayramoğlu, 2007
<i>Agaricus bisporus/Thuja orientalis</i> (biyokütle karışımı)	Reaktif Mavisı 49	153,26	Tunali Akar et al., 2009
<i>Rhizopus arrhizus</i>	Reaktif Mavisı 19	90,00	O'Mahony et al., 2002
<i>Pyracantha coccinea</i> (modifiye)	Reaktif Kırmızısı 45	150,16	Bu çalışma

Çizelge 6.3'deki biyosorbent materyallerin biyosorpsiyon kapasiteleri incelendiğinde bu çalışmada kullanılan modifiye biyokütle ile elde edilen kapasitenin literatürde yer alan bu değerlerle karşılaştırılabilir düzeyde olduğu görülmektedir.

6.7. Biyosorpsiyona İyon Şiddetin Etkisi

Değişik derişimlerde NaCl içeren çözeltilerle gerçekleştirilen deneylere ait biyosorpsiyon verimleri Şekil 6.11'de sunulmaktadır.



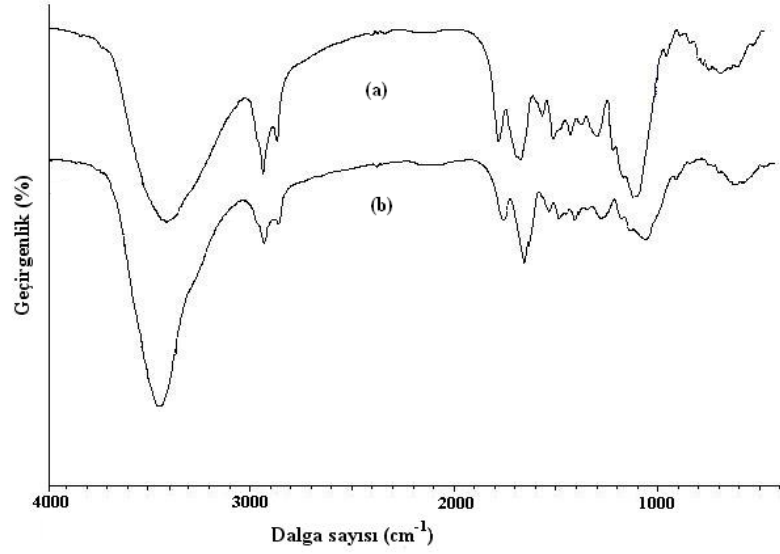
Şekil 6.11. Modifiye biyosorbent sistemi ile RK45 boyarmaddesi biyosorpsiyonuna tuz derişiminin etkisi

NaCl derişimi 0,02 mol L⁻¹'den 0,5 mol L⁻¹ değerine arttırıldığında biyosorpsiyon veriminin %96,20'den % 88,23'e düşmesine rağmen bu düşüşün %10'dan daha az bir değerde gerçekleşmesi biyosorbent için tuzlu ortam koşullarındaki biyosorpsiyon için bir avantaj olarak düşünülebilir. Artan tuz derişimi ile birlikte gözlenen bu bir miktar düşüş, anyonik karakterli boyarmadde molekülleri ile tuzun negatif yüklü iyonları arasında biyosorbent yüzeyinde bulunan bağlanma bölgelerine tutunmak için gerçekleşen bir yarışma ile açıklanabilir. Yine modifiye biyokütle ile RK45 boyarmadde biyosorpsiyonunda iyon değişim mekanizmasının çok önemli bir rol oynamadığı da düşünülebilir (Won et al., 2006).

6.8. Atıksu Ortamında Biyosorpsiyon Uygulamaları

Modifiye biyokütlenin gerçek atıksudaki RK45 biyosorpsiyon verimi %96,23 olarak bulunmuştur. Bu sonuca göre çözeltideki yabancı iyonların RK45 boyarmaddesi biyosorpsiyonu üzerinde önemli bir etki yaratmadığını ve modifiye biyokütlenin metalse zengin atıksulardaki RK45 boyarmaddesi uzaklaştırılmasında da etkili olabileceğini göstermektedir. Bu bulgu da modifiye biyokütle için bir diğer avantajı oluşturmaktadır.

6.9. FTIR Analizi



Şekil 6.12. Modifiye biyosorbentin (a) RK 45 biyosorpsiyonu öncesinde ve (b) RK 45 biyosorpsiyonundan sonra FTIR spektrumları

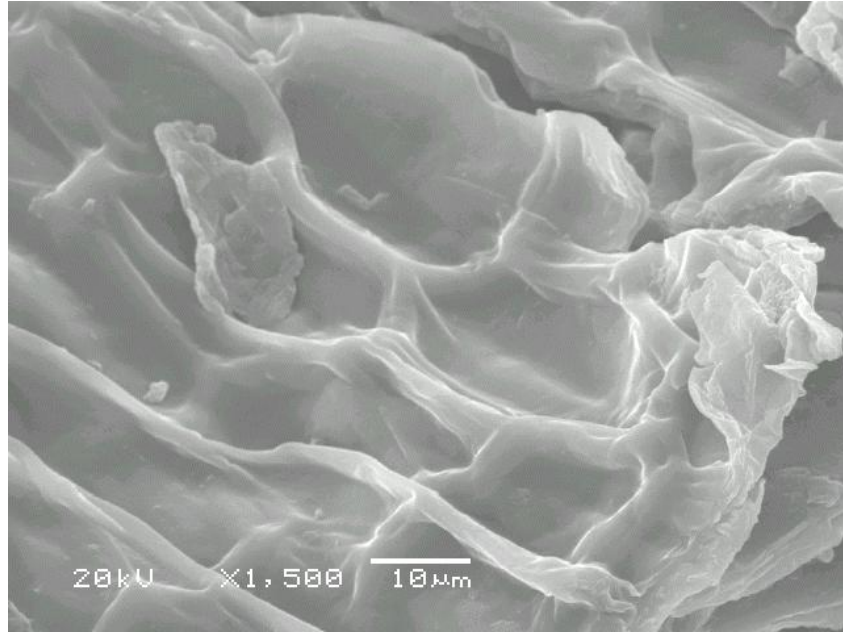
FTIR spektrum analizi, biyosorbent yüzeyinde bulunan ve biyosorpsiyonun mekanizmasında etkili olabilecek fonksiyonel gruplar hakkında fikir verebilen önemli analizler arasında yer almaktadır. (Akar et al. 2009c) tarafından yapılan bir çalışmada *P. coccinea* biyokütlesi, katyonik bir boyarmadde olan Metilen Mavisi

biyosorpsiyonunda başarıyla kullanılmış ve biyokütlenin FTIR analizi de gerçekleştirilmiştir. Biyokütle için başlıca pikler; 3415 cm^{-1} , $2926\text{ ve }2856\text{ cm}^{-1}$, 1739 cm^{-1} , 1621 cm^{-1} , 1516 cm^{-1} ve $1421\text{-}587\text{ cm}^{-1}$ arasında kaydedilmiştir (Akar et al., 2009c). Bu çalışmada modifiye biyokütlenin biyosorpsiyondan önceki ve biyosorpsiyondan sonraki FTIR spektrumları alınmış ve bu spektrumlar Şekil 6.12'de gösterilmektedir. Modifiye biyokütlenin spektrumunda $2925\text{ ve }2854\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen CH_2 gerilme titreşimlerine ait olabilecek piklerin şiddetinin, doğal biyokütlede aynı gruba ait piklere kıyasla arttığı tespit edilmiştir. Modifiye biyokütlenin spektrumunda ayrıca $1321\text{ ve }1159\text{ cm}^{-1}$ 'de $\text{CH}_3\text{-N}$ ve C-N-C gerilme titreşimleri (Erdik, 1998; Liu et al., 2011), $1377\text{ ve }1462\text{ cm}^{-1}$ 'de CH_3 , CH_2 eğilme titreşimi olarak değerlendirilebilecek yeni pikler gözlenmiştir. Bu gözlemler, C-N , CH_3 ve CH_2 gruplarını yapısında bulduran yüzey aktif madde ile modifikasyonun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini doğrulamaktadır. Bu bulguların yanı sıra yüzey aktif madde ile modifikasyon sonrasında biyokütle yüzeyindeki 3415 cm^{-1} ($-\text{OH}$, $-\text{NH}$), 1621 cm^{-1} (amid I) ve 1078 cm^{-1} (fosfat) piklerinin sırasıyla 3421 , 1633 ve 1053 cm^{-1} 'e kaydığı gözlenmiştir. Modifiye biyokütlenin spektrumunda 1107 cm^{-1} 'de gözlenen pik ise karboksilik asitlerin ve alkollerin C-O gerilme titreşimi olarak değerlendirilebilir (Salem and Awwad, 2011).

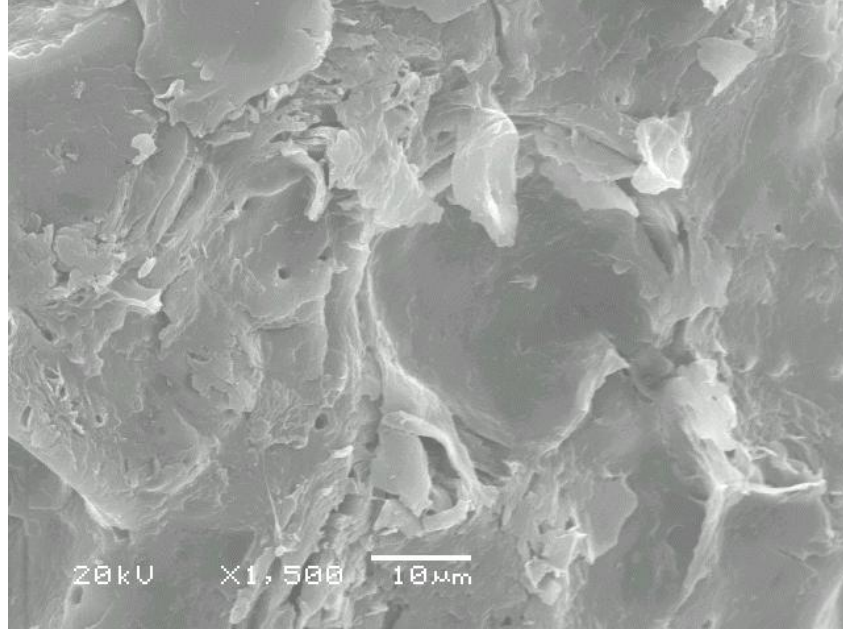
RK45 biyosorpsiyonu sonrasında modifiye biyokütlenin FTIR analizi, 3421 cm^{-1} 'de gözlenen pikin ($-\text{OH}$, $-\text{NH}$) bir miktar şiddet artışıyla birlikte 3440 cm^{-1} değerine geldiğini ve 1741 cm^{-1} 'de gözlenen pikin (C=O) şiddetinde azalma olduğunu göstermektedir. Yine modifiye biyokütlenin spektrumunda 1245 cm^{-1} 'de gözlenen SO_3 gerilme titreşimi olarak değerlendirilebilecek pik biyosorpsiyondan sonra 1261 cm^{-1} değerine gelmiş ve şiddeti de azalmıştır. Son olarak modifiye biyokütlenin spektrumunda 1053 cm^{-1} 'de gözlenen fosfat grubuna ait olabilecek pikin şiddeti biyosorpsiyon süreci sonrasında önemli derecede azalmıştır. Bu gözlemler biyosorpsiyonu doğrulamakta ve modifiye biyokütle yüzeyindeki belirtilen fonksiyonel grupların, RK45 biyosorpsiyonuna olası katılımına işaret etmektedir.

6.10. SEM Analizi

Çalışmamızda kullanılan modifiye biyosorbentin biyosorpsiyondan önceki ve biyosorpsiyondan sonraki yüzey görüntüleri Şekil 6.13’de gösterilmektedir.



(a)



(b)

Şekil 6.13. Modifiye biosorbentin; (a) RK45 biyosorpsiyonu öncesinde ve (b) RK45 biyosorpsiyonundan sonraki yüzey görüntüleri

Modifiye biosorbent düzensiz, pürüzlü ve gözenekli bir yüzey görüntüsüne sahiptir. Benzer yüzey görüntülerine biosorbentlerde sıkça rastlanmakta olup bu tip yüzey yapıları kirletici materyalin biosorbent ile olan etkileşimi için oldukça uygun özelliktedir. Modifiye biosorbentin boyarmadde (RK45) biyosorpsiyonu sonrasında ise nispeten daha düzgün ve gözeneklerin kapandığı bir yüzey görüntüsü kazandığı görülmektedir. Bu da biosorbent yüzeyinin boyarmadde ile kaplandığını doğrulamaktadır.

BÖLÜM 7

SONUÇ

Bu çalışmada *Pyraecanthes coccinea* biyokütlesinin, ABAK yüzey aktif maddesi ile modifiye edilmesiyle oluşan biyosorbent materyalinin sulu çözeltilerden RK45 tekstil boyarmaddesini uzaklaştırabilmesi için gerekli biyosorpsiyon koşulları incelenmiştir. Oluşturulan modifiye biyosorbent ile kesikli sistemde çalışılmış ve % 96,37 gibi yüksek bir biyosorpsiyon verimi elde edilmiştir. Sıcaklık seçiciliği yoktur. Yüksek derişimli tuz ortamında ve gerçek atıksu çalışmalarında biyosorpsiyon özellikleri korunmuştur. Atıksu ortamındaki yabancı iyonlar RK45 boyarmaddesi ve modifiye biyokütlenin biyosorpsiyon verimini çok fazla etkilememiştir ve bu önemli bir avantaj sağlamaktadır.

Sonuç olarak, yüksek bir biyosorpsiyon verimine sahip olması, yüzey aktif madde ile modifiye edilen biyosorbentin sulu çözeltilerden boyarmadde giderimi için ucuz, etkili ve alternatif bir biyosorbent olarak kullanılabileceği kanısına varılmıştır.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Acemioğlu, B., 2004, Adsorption of congo red from aqueous solution onto calcium-rich fly ash, *Journal of Colloid and Interface Science*, 274, 371-379.
- Adak, A., Bandyopadhyay, M. and Psal, A., 2005, Removal of Crystal Violet dye from wastewater by surfactant-modified alumina, *Separation and Purification Technology*, 44, 139-144.
- Akar, T., Anilan, B., Kaynak, Z., Gorgulu, A. and Tunali Akar, S., 2008a, Batch and dynamic flow biosorption potential of *Agaricus bisporus/Thuja orientalis* biomass mixture for decolorization of RR45 dye, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 47, 9715-9723.
- Akar, T., Ozcan, A.S., Tunali, S. and Ozcan, A., 2008b, Biosorption of a textile dye (Acid Blue 40) by cone biomass of *Thuja orientalis*: Estimation of equilibrium, thermodynamic and kinetic parameters, *Bioresource Technology*, 99, 3057-3065.
- Akar, T., Tosun, İ., Kaynak, Z., Kavas, E., Incirkus, G. and Tunali Akar, S., 2009a, Assessment of the biosorption characteristics of a macro-fungus for the decolorization of Acid Red 44 (AR44) dye, *Journal of Hazardous Materials*, 171, 865-871.
- Akar, T., Tosun, İ., Kaynak, Z., Ozkara, E., Yeni, O., Şahin, E.N. and Tunali Akar, S., 2009b, An attractive agro-industrial by-product in environmental cleanup: Dye biosorption potential of untreated *olive pomace*, *Journal of Hazardous Materials*, 166, 1217-1225.
- Akar, T., Anilan, B., Gorgulu, A. and Tunali Akar, S., 2009c, Assessment of cationic dye biosorption characteristics of untreated and non-conventional biomass: *Pyracantha coccinea* berries, *Journal of Hazardous Materials*, 168, 1302-1309.
- Akar T. and Divrikoğlu M., 2010, Biosorption applications of modified fungal biomass for decolorization of Reactive Red 2 contaminated solutions: Batch and dynamic flow mode studies, *Bioresource Technology*, 101, 7271-7277.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Akar, T., Celik, S. and Tunalı Akar , S., 2010, Biosorption performance of surface modified biomass obtained from *Pyracantha coccinea* for the decolorization of dye contaminated solutions, *Chemical Engineering Journal*, 160, 466-472.
- Akar, T. and Celik, S., 2011, Efficient biosorption of a reactive dye from contaminated media by *Neurospora sitophila* cells-*Zea mays* silk tissue biomass system, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 86, 1332-1341.
- Akbari, A., Remigy, J.C. and Aptel, P., 2002, Treatment of textile dye effluent using a polyamide-based nanofiltration membrane, *Chemical Engineering and Processing*, 41, 601-609.
- Aksoy, S., 2008, Farklı boy gruplarında fitoplanktonik organizmalar kullanılarak Cr^{+6} biyosorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, 76s.
- Aksu, Z., 2001, Biosorption of reactive dyes by dried activated sludge: Equilibrium and kinetic modelling, *Biochemical Engineering Journal*, 7, 79-84.
- Aksu, Z. and Dönmez, G., 2003, A comparative study on the biosorption characteristics of some yeasts for Remazol Blue reactive dye, *Chemosphere*, 50, 1075-1083.
- Aksu, Z., Ertugrul, S. and Dönmez, G., 2009, Single and binary chromium (VI) and Remazol Black biosorption properties of *Phormidium sp.*, *Journal Hazardous Materials*, 168, 310-318.
- Aksu, Z. and Isoglu, I. A., 2006, Use of agricultural waste sugar beet pulp for the removal of Gemazol Turquoise Blue-G reactive dye from aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials*, 137, 418-430.
- Aksu, Z. and Şen Çağatay, Ş., 2006, Investigation of biosorption of Gemazol Turquoise Blue-G reactive dye by dried *Rhizopus arrhizus* in batch and continuous systems, *Separation and Purification Technology*, 48, 24-35.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Aksu, Z., Şen Çağatay, Ş. and Gonen, F., 2007, Continuous fixed bed biosorption of Reactive dyes by dried *Rhizopus arrhizus*: Determination of column capacity, *Journal of Hazardous Materials*, 143, 362-371.
- Aksu, Z. and Tezer, S., 2000, Equilibrium and kinetic modelling of biosorption of Remazol Black-B by *Rhizopus arrhizus* in a batch system: Effect of temperature, *Process Biochemistry*, 36, 431-439.
- Alyüz, B. and Veli, S., 2005, Low-cost adsorbents used in heavy metal contaminated waste water treatment, *Journal of Engineering and Natural Sciences*, 3, 94-105.
- Anjaneya O., Santoshkumar, M., Nayak A.S. and Karegoudar, T.B., 2009, Biosorption of acid violet dye from aqueous solutions using native biomass of a new isolate of *Penicillium* sp., *International Biodeterioration & Biodegradation*, 63, 782-787.
- Annadurai G., Juang RS. and Lee DJ., 2002, Use of cellulosebased wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials*, 92, 263-274.
- Arami M., Limaee NY., Mahmoodi NM. and Tabrizi NS., 2005, Removal of dyes from colored textile wastewater by orange peel adsorbent: equilibrium and kinetic studies, *Journal Colloid and Interface Science*, 288, 371-376.
- Aravindhan, R., Raghava Rao, J., Nair, B.U., 2007, Removal of basic yellow dye from aqueous solution by sorption on green alga *Caulerpa scalpelliformis*, *Journal of Hazardous Materials*, 142, 68-76.
- Arıca, M.Y. and Bayramoğlu, G., 2007, Biosorption of Reactive Red-120 dye from aqueous solution by native and modified fungus biomass preparations of *Lentinus sajor caju*, *Journal of Hazardous Materials*, 149, 499-507.
- Asfour, H.M., Fadeli, O.A., Nasser, M.M. and El-Geundi, M.S., 1985, Colour removal from textile effluents using hardwood sawdust as adsorbent, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 35, 21-27.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- 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, 1660-1665.
- Atımtay, A. ve Yetis, Ü., 1992, Atıksu Özellikleri ve Analizleri, Endüstriyel Atıksu Arıtımı, TMMOB Kimya Mühendisleri Odası Yayınları, Bölüm 3, 67-83.
- Auddy, K., De, S. and Dasgupta, S., 2004, Flux enhancement in nanofiltration of dye solution using turbulent promoters, *Separation and Purification Technology*, 40, 31-39.
- Auddy, K., De, S. and Dasgupta, S., 2005, Performance prediction of turbulent promoter enhanced nanofiltration of a dye solution, *Separation and Purification Technology*, 43, 85-94.
- Avery, S.V. and Tobin, J.M., 1992, Mechanisms of strontium uptake by laboratory and brewing strains of *Saccharomyces cerevisiae*, *Applied and Environmental Microbiology*, 58, 3883-3894.
- Bai, R.S. and Abraham, T.E., 2002, Studies on enhancement of Cr(VI) biosorption by chemically modified biomass of *Rhizopus nigricans*, *Water Research*, 36, 1224-1236.
- Barka, N., Abdennouri, M. and E.L. and Makhfouk, M., 2011, Removal of Methylene Blue and Eriochrome Black T from aqueous solutions by biosorption on *Scolymus hispanicus L.*: Kinetics, equilibrium and thermodynamics, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 42, 320-326.
- Başbüyük, M., Yüceer, A. ve Yılmaz, T., 1998, Tekstil atıksularında renk giderilmesinde kullanılan ileri teknolojiler, 1. Atıksu Sempozyumu, Kayseri., 82-86.
- Basıbuyuk, M. and Forster, C.F., 2003, An examination of adsorption characteristics of a basic dye (Maxilon Red BL-N) on to live activated sludge system, *Process Biochemistry*, 38, 1311-1316.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Başer, İ. ve İnanıcı, Y., 1990, Boyarmedde Kimyası, Marmara Üniversitesi, Yayın No:482, İstanbul, 214s.
- Başer, İ., 1992, Tekstil Teknolojisi, Marmara Üniversitesi Basımevi, Yayın No:634, 13-14.
- Batzias, F.A. and Sdiras, D.K., 2007, Dye adsorption by prehydrolysed beech sawdust in batch and fixed-bed systems, *Bioresource Technology*, 98, 1208-1217.
- Baughman, G. and Perenich, T.A., 1988, Fate of dyes in aqueous systems: Solubility and partitioning of some hydrophobic dyes and related compounds, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 7, 183-199.
- Bayramoğlu, G., Çelik, G. and Arica, M.Y., 2006, Biosorption of Reactive Blue 4 dye by native and treated fungus *Phanerocheate chrysosporium*: Batch and continuous flow system studies, *Journal of Hazardous Materials*, 137, 1689-1697.
- Benfield, L.D., Judkins, J.F., Weand B.L., 1982, *Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment*, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 212.
- Benguella, B. and Benaissa, H., 2002, cadmium removal from aqueous solutions by chitin: kinetic and equilibrium studies, *Water Research*, 36, 2463-2474.
- Berkün, M., 2006, *Atıksu Arıtma ve Deniz Deşarjı Yapıları*, Seçkin Yayınları, 374 s.
- Brown, P., Jefcoat, I.A., Parrish, D., Gill, S. and E.Graham, 2000, Evaluation of the adsorptive capacity of peanut hull pellets for heavy metals in solution, *Advances in Environmental Research*, 4, 19-29.
- Chu, H.C. and Chen, K.M., 2002, Reuse of tivated sludge biomass: II. The rate processes for the adsorption of basic dyes on biomass, *Process Biochemistry*, 37, 1129-1134.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Chubar, N., Carvalho, J.R. and Correia, M. J. N., 2004, Heavy metals biosorption on cork biomass: effect of the pre-treatment, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 238, 51-58.
- Crini, G., 2006, Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review, *Bioresource Technology*, 97,1061-1085.
- Çalışkan, M., Degirmenci, M. ve Çiner, F., 2002, Kot boyama tekstil atıksuyunda kalıcı koi'nin belirlenmesi, *Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Fen ve Mühendislik Dergisi*, 4, 1-9.
- Çiçek, F., Özer, D., Özer, A., Özer, A., 2007, Low cost removal of reactive dyes using wheat bran, *Journal of Hazardous Materials*, 146, 408-416.
- Çolak, F., Atar, N., Olgun, A., 2009, Biosorption of acidic dyes from aqueous solution by *Paenibacillus macerans*: Kinetic, thermodynamic and equilibrium studies, *Chemical Engineering Journal*, 150, 122-130.
- Demir A., Kanat G., Debik E., 2000, Atıksu arıtımında fiziksel, kimyasal ve biyolojik metodlar, *Yıldız Teknik Üniversitesi Yayınları*, 175 s.
- Demirbas E, 2003, Adsorption of Cobalt(II) from aqueous solution onto activated carbon prepared from Hazelnut Shells, *Adsorption Science and Technology*, 21, 951-963.
- Demirbas E., Kobya M., Senturk E. and Ozkan T., 2004, Adsorption kinetics for the removal of chromium (VI) from aqueous solutions on the activated carbons prepared from agricultural wastes, *Water SA*, 30, 533-539.
- Deniz, F. and Saygideger, S. D., 2010, Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of Acid Orange 52 dye biosorption by *Paulownia tomentosa Steud.* leaf powder as a low-cost natural biosorbent, *Bioresource Technology*, 101, 5137-5143.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Deo, N. and Ali, M., 1993, Adsorption by a new low cost material Congo Red 2, Indian, Journal of Environmental Protection, 13, 496-508.
- Dhakal, R.P., Ghimire, K.N., Inoue, K., Yano, M. and Makino, K., 2005, Acidic polysaccharide gels for selective adsorption of lead (II) ion, Separation and Purification Technology, 42, 219-225.
- Dickenson, T.C., 1997, Filters and Filtration Handbook, Elsevier Advanced Technology Publication, 4th Edition, 133-162.
- Doğan, A., 1989, Bir pamuklu tekstil fabrikası atıksuyunun adsorpsiyon yöntemiyle arıtılabilirliğinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 99s.
- Doğan, M. 2001, Sulu ortamda perlitin yüzey yükünün ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 166s.
- Doğar, Ç., 2000, Bazı reaktif boyaların elektrokoagülasyonunun kavramsal ve istatistiksel olarak incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 70s.
- Dubin, M.M. and Radushkevich, L.V., 1947, Proceedings Academy of Science Physico Chemistry, 550, 331-340.
- EPA, 1996, Best Management Practices for Pollution in the Textile Industry, Office of Research and Development Washington, DC 20460, EPA/625/R-96/004: 131.
- Erdik, E., 1998, Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi, Gazi Kitabevi, 2. baskı, 531s.
- Eren, Z., 2002, Tekstil boyar maddesi içeren sulu ortamdan renk giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 51s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Ertan, N., 1995, Synthesis of Some Hetarylazopyrazolone dyes and solvent effects on their absorption spectra , *Dyes and Pigments*, 44, 41-48.
- Fernandez, M.E., Nunell, G.V., Bonelli, P.R. and Cukierman, A.L., 2010, Effectiveness of *Cupressus sempervirens* cones as biosorbent for the removal of basic dyes from aqueous solutions in batch and dynamic modes, *Bioresource Technology*, 101, 9500-9507.
- Fersi, C., Gzara, L. and Dhahbi, M., 2005, Treatment of textile effluents by membrane technologies, *Desalination*, 185, 399-409.
- Freundlich, H.M.F., 1906, Über die adsorption in lösungen, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 57, 385- 470.
- Fu, Y. and Viraraghavan, T., 2002, Dye biosorption sites in *Aspergillus niger*, *Bioresearch Technology*, 82, 139-145.
- Gadd, G.M., 1990a, Biosorption, *Chemistry&Industry*, 13, 421-426.
- Gadd, G.M., 1990b, Heavy metal accumulation by bacteria and other microorganisms, *Experientia*, 46, 834-839.
- Gadd, G.M., 2009, Biosorption: Critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 84, 13-28.
- Ghimire, K.N., Inoue, K., Miyajima, T., Yoshizuka, K. and Shoji, T., 2001, Adsorption of some metal ions and mineral acids on chitin, *Chitin and Chitosan Research*, 7, 61-68.
- Ghoreishi, S.M. and Haghghi, R., 2003, Chemical catalytic reaction and biological oxidation for treatment of non-biodegradable textile effluent, *Chemical Engineering Journal*, 95, 163-169.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Gong, R., Zhang, X., Liu, H., Sun, Y. and Liu, B., 2007, Uptake of cationic dyes from aqueous solution by biosorption onto granular kohlrabi peel, *Bioresource Technology*, 98, 1319-1323.
- Göksungur, Y., Üren, S. ve Güvenç, U., 2005, Biosorption of cadmium and lead ions by ethanol treated waste baker's yeast biomass, *Bioresource Technology*, 96, 103–109.
- Güçlü, D., 2002, Selçuk Üniversitesi Alaeddin Keykubad kampusü atıksuyu özelliklerinin belirlenmesi ve uygun arıtım projesinin hazırlanması, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 82 s.
- Gürcüm, B.H., 2005, *Tekstil Malzeme Bilgisi*, 1. Basım Grafiker Yayınları, 321-328.
- Hao, O.J., Kim, H. and Chiang, P.C., 2000, Decolorization of wastewater, *Critical Review of the Environmental Science and Technology*, 30, 449-505.
- Hasany, S.M. and Chaudhary, M.H., 1996, Sorption potential of Hare River sand for the removal of antimony from acidic aqueous solution, *Applied Radiation and Isotopes*, 47, 467-471.
- Helfferich, F., 1962, *Ion Exchange*, McGraw Hill, New York, USA, 166 p.
- Ho, Y.S. and McKay, G., 1999, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochemistry*, 34, 451-465.
- Husseien, M., Amer, A. A., Azza EI- Maghraby and Nahla, A. Taha, 2007, Utilization of straw as a source of a activated carbon for removal of Methylene Blue from aqueous solution, *Journal of Applied Sciences Research*, 3, 1352-1358.
- Jeon, C., Höll, W.H., 2003, Chemical modification of chitosan and equilibrium study for mercury ion removal, *Water Research*, 37, 4770-4780.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Jeon, C., Park, J. Y. and Yoo, Y. J., 2001, Removal of heavy metals in plating wastewater using carboxylated alginic acid, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 18, 955-960.
- Johnson, A., 1989, *The theory of coloration of textiles*, Society of Dyers and Colourists, England, 107-119, 154, 255-275.
- Jumasiah A, Chuah T.G., Gimbon J, Choong T.S.Y. and Azni I., 2005, Adsorption of basic dye onto palm kernel shell activated carbon: Sorption equilibrium and kinetics studies, *Desalination*, 186, 57-64.
- Kadirvelu, K., Karthika, C., Vennilamani, N. and Pattabhi, S., 2005, Activated carbon from industrial solid waste as an adsorbent for the removal of Rhodamine-B from aqueous solution: Kinetic and equilibrium studies, *Chemosphere*, 60, 1009-1017.
- Karaer, F., Alkan, U. ve Taşdemir, Y., 1998, Su kaynakları yönetimi açısından atıksuların tarımda yeniden kullanımının değerlendirilmesi, *Kayseri 1. Atıksu Sempozyumu*, 176.
- Karpuzcu, M., 1996, *Çevre Kirlenmesi ve Kontrolü*, Kubbealtı Neşriyatı:28, ISBN: 975-7663-10-7, 318.
- Kavitha, D. and Namasivayam, C., 2007, Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon, *Bioresource Technology*, 98, 14-21.
- Keskinler, B., Çakıcı, A. ve Yıldız, E., 1994, *Çevre Mühendisliğinde Temel İşlemler ve Prosesler Ders Notları*, Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Müh. Bölümü, No:35, 148-157.
- Kestioğlu, K. ve Yalılı, M., 2006, Yüksek KOİ içerikli tekstil atıksularının kimyasal çökeltim ve adsorpsiyon yöntemleriyle arıtılabilirliği, *Ekoloji*, 59, 27-31.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Khare, S.K., Panday, K., Srivastava, R.M. and Singh, V.N., 1987, Removal of victoria blue from aqueous solution by fly ash, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 38, 99-104.
- Kim, T.H., Park, C. and Kim, S., 2005, Water recycling from desalination and purification process of reactive dye manufacturing industry by combined membrane filtration, *Journal of Cleaner Production*, 13, 779-786.
- Kim, T.Y., Baek, I.H., Jeoung, Y.D. and Park, S.C., 2003, Manufacturing activated carbon using various agricultural wastes, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 9, 254-260.
- Kiran, I., Akar, T., Ozcan, A. S., Ozcan, A. and Tunali, S., 2006, Biosorption kinetics and isotherm studies of Acid Red 57 by dried *Cephalosporium aphidicola* cells from aqueous solutions, *Biochemical Engineering Journal*, 31, 197-203.
- Kocaer, F. ve Aklan U., 2002, Boyarmadde içeren tekstil atıksularının arıtım alternatifleri, *Uludağ Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 7, 47-55.
- Kocasoy, G. (Ed.), 1991, Atıksu Arıtma Sistemleri, TMMOB Kimya Mühendisleri Odası İstanbul Şubesi, 2. Baskı, 1-10.
- Konduru R.R., 1996, Color removal using low-cost adsorbents, *Faculty of Graduate Studies and Research, University of Regina, Saskatchewan, Canada*, 7-8.
- Koparal, S.A., 1991, Sudaki boyarmaddelerin bir elektrokimyasal reaktörde renklerinin giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 162s.
- Kumar, K.V., Ramamurthi, V. and Sivanesan, S., 2006, Biosorption of malachite green, a cationic dye onto *Pithophora sp.*, a fresh water algae, *Dyes and Pigments*, 69, 74-107.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Kurbanova, R., Mirzaoğlu, R., Ahmedova, G., Şeker, R. ve Özcan, E., 1998, Boya ve Tekstil Kimyası ve Teknolojisi, Selçuk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Yayınları, 263s.
- Kweon, D.K., Choi, J.K., Kim, E.K. and Lim, S.T., 2001, Adsorption of divalent ions by succinylated and oxidized cornstarch, Carbohydrate Polymer, 46, 171-177.
- Lagergren, S., 1898, Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, Kungliga Svenska vetenskapsakademiens, Handlingar 24, 1-39.
- Langmuir, I., 1918, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, Journal of American Chemical Society, 40, 1361-1403.
- Lee, C.K. and Low, K.S., 1997, Quaternized rice husk as sorbent for reactive dyes, Bioresource Technology, 61, 121-125.
- Lee, H.S., Suh, J.H., Kim, I.B. and Yoon, T., 2004, Effect of aluminum in two-metal biosorption by an algal biosorbent, Minerals Engineering, 17, 487-493.
- Lin, S.H. and Peng, C.F., 1994, Treatment of textile wastewater by electrochemical method, Water Research, 28, 277-282.
- Liu, H., Yang, F., Zheng, Y., Kang, J., Qu, J. and Paul Chen, J., 2011, Improvement of metal adsorption onto chitosan/*Sargassum* sp. composite sorbent by an innovative ion-imprint technology, Water Research, 45, 145-154.
- Maheswari, P., Venilamani, N., Madhavakrishnan, S., Syed Shabudeen, P.S., Venkatesh, R. and S. Puttabhi, 2008, Utilization of sago waste as an adsorbent for the removal of Cu (II) ion from aqueous solution, E-Journal of Chemistry, 5, 233-242.
- 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 & Pigments, 56, 239-249.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Mathews, A.P. and Weber, W.J., 1976, AIChE Symposium Series, 73, 91-98.
- McKay, G. and Poots, V.J.P., 1980, Kinetics and diffusion processes in colour removal from effluent using wood as an adsorbent, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 30, 279-292.
- McKay, G., 1984, Analytical solution using a pore diffusion model for a pseudo irreversible isotherm for the adsorption of basic dye on silica, J.AIChE, 30, 692-697.
- McKay, G., Geundi, E.I. and Nassar, M.M., 1987, Equilibrium studies during the removal of dyestuff's from aqueous solutions using bagasse pith, Water Research, 21, 1513-1520.
- McKay, G., Allen, S.J., Porter, J.F., 2004, Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems, Journal Colloid and Interface Science, 280, 322-333.
- Metcalf, L. and Eddy, H. P., 1991, Wastewater Engineering: Treatment Disposal Reuse, G. Tchobanoglous and F.L. Burton (Eds.), New York: McGraw-Hill., 1820 pp.
- Meyer, J. M., 1977, Pigment fluorescent et Métabolisme du fer chez *Pseudomonas fluorescens*, Thèse d'Etat, Strasbourg, 328.
- Montgomery J.M., 1985, Water Treatment Principles and Designs, A Wiley-Interscience Publication, John Wiley&Sons, Inc, Usa, 696s.
- Mozia, S., Tomaszewska, M. and Marawski, W.A., 2005, A new photocatalytic membrane reactor (PMR) for removal of azo-dye Acid Red 18 from water, Applied Catalysis B: Environmental, 59, 133-139.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Naidu, R., Kookuna, R.S., Oliver, D.P., Rogers S. and McLaughlin, M.J., 1996, Contaminants and the soil environment in the Australasia-Pacific Region, Proceedings of the First Australasia Pacific Conference on Contaminants and Soil Environment in the Australasia-Pacific Region, held in Adelaide, Australia, Kluwer Academic Publishers, 629-646.
- Nassar, M.M., 1999, Interparticle diffusion of basic red and basic yellow dyes on palm fruit bunch, Water Science and Technology, 40, 133-139.
- Naumczyk, J., Szyprkiewicz, L. and Zilio-Grandi, F., 1996, Electrochemical Treatment of Textile Wastewaters, Water Science and Technology, 34, 17-24.
- Nayar, S.C. and Sylvester, N.D., 1979, Control of organics removal by PACT simultaneous adsorption and biodegradation, Water Research, 13, 201-205.
- Ncibi, M. C., Mahjoub, B. and Seffen, M., 2007a, Studies on the biosorption of textile dyes from aqueous solutions using *Posidonia oceanica* (L.) leaf sheath fibres., Adsorption Science and Technology, 24, 461-473.
- Ncibi, M. C., Mahjoub, B. and Seffen, M., 2007b, Kinetic and equilibrium studies of methylene blue biosorption by *Posidonia oceanica* (L.) fibres., Journal of Hazardous Materials, 139, 280-285.
- Ncibi, M. C., Mahjoub, B. and Seffen, M., 2007c, Adsorptive removal of textile reactive dye using *Posidonia oceanica* (L.) fibrous biomass, International Journal of Environmental Science and Technology, 4, 433-440.
- Nemerov, N.L., 1978, Industrial Water Pollution Characteristic and Treatment, Addison-Wesley Publishing Company, 733pp.
- O'Mahony, T., Guibal, E. and Tobin, J.M., 2002, Reactive dye biosorption by *Rhizopus arrhizus* biomass, Enzyme and Microbial Technology, 31, 456-463.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Ong S.T., Lee C.K. and Zainal Z., 2007, Removal of basic and reactive dyes using ethylenediamine modified rice hull, *Bioresource Technology*, 98, 2792-2799.
- Onyango, M.S., Kojima, Y., Aoyi, O., Bernardo, E.C. and Matsuda, H., 2004, Adsorption equilibrium modeling and solution chemistry dependence of fluoride removal from water by trivalent-cation-exchanged zeolite F-9, *Journal of Colloid and Interface Science*, 279, 341-350.
- Otero, M., Rozada, F., Calvo, L.F., Garcia, A.I. and Moran, A., 2003, Kinetic and equilibrium modelling of the methylene blue removal from solution by adsorbed materials produced from sewage sludges, *Biochemical Engineering Journal*, 15, 59-68.
- Özacar, M. and Sengil, I.A., 2005, Adsorption of metal complex dyes from aqueous solutions by pine sawdust, *Bioresource Technology*, 96, 791-795.
- Özcan , Y., Ulusoy, E., 1978, *Tekstil Elyaf ve Boyama Tekniği*, İstanbul Üniversitesi Yayınları, Sayı :2557, No:39, 371-376.
- Özer, A., 1994, Atık sulardaki ağır metal iyonlarının *Rhizopus arrhizus* ve *Schizomeris leibleinii kütz*'e adsorpsiyonunun farklı reaktör tiplerinde incelenmesi, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 269s.
- Öztürk, İ., 1999, *Anaerobik Bioteknoloji ve Atık Arıtımındaki Uygulamaları*, Su Vakfı Yayınları, 320s.
- Padmesh, T.V.N., Vijayaraghavan, K., Sekaran, G. and Velan, M., 2005, Batch and column studies on biosorption of acid dyes on fresh water macro *alga Azolla filiculoides*, *Journal of Hazardous Materials*, 125, 121-129.
- Pala, A., Tokat, E. and Erkaya, H., 2003, Removal of some reactive dyes from textile processing wastewater using powdered activated carbon, *Proceedings of the 1st. International Conference on Environmental Research and Assessment Bucharest, Romania*, 114.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Papic, S., Koprivanac, N., Bozic, A.L. and Metes, A., 2004, Removal of some reactive dyes from synthetic wastewaters by combined Al (III) coagulation/carbon adsorption process, *Dyes and Pigments*, 62, 291-298.
- Peralto-Zamora, P., Kunz, A., Gomez de Morales, S., Pelegrini, R., de Capos Moleiro, P., Reyes, J. and Duran, N., 1999, Degradation of reactive dyes I. A comparative study of ozonation, enzymatic and photochemical processes, *Chemosphere*, 38, 835-852.
- 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, 31-37.
- Ponec, V., Knor, Z. and Cerny, S., 1974, *Adsorption On Solid*, Butterworths, London, 567-585.
- Ponnusami, V., Krithika, V., Madhuram, R. and Srivastava, S.N., 2007, Biosorption of reactive dye using acid-treated rice husk: Factorial design analysis, *Journal of Hazardous Materials*, 142, 397-403.
- Reddad, Z., Gerente, C. Andres, Y. and Cloirec, P.L., 2002, Adsorption of several metal ions onto a low-cost biosorbent: Kinetic and equilibrium studies, *Environmental Science and Technology*, 36, 2067-2073.
- Resmi Gazete, 2004, Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, Sayı:25687, s. 1-43.
- Robinson T, Chandran B. and Nigam, P, 2002a, Removal of dyes from a synthetic textile dye effluent by biosorption on apple pomace and wheat straw, *Water Research*, 36, 2824-2830.
- Robinson T, Chandran B. and Nigam, P., 2002b, Removal of dyes from an artificial textile dye effluent by two agricultural waste residues, corncob and barley husk, *Environmental International*, 28, 29-33.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- 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, 247-255.
- Rosa, S., Laranjeira, M.C.M., Riela, H.G. and Favere, V.T., 2008, Cross-linked quaternary chitosan as an adsorbant for the removal of the reactive dye from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials*, 155, 253-260.
- Rys, P. and Zollinger, H., 1972, *Fundamentals of the chemistry and application of dyes*, Willey, London, 3-183.
- Sakkayawong, N., Thiravetyan, P. and Nakbapote, W., 2005, Adsorption mechanism on synthetic reactive dye wastewater by chitosan, *Journal of Colloid and Interface Science*, 286, 36-42.
- Salem, N.M. and Awwad, A.M., 2011, Biosorption of Ni(II) from electroplating wastewater by modified (*Eriobotrya japonica*) loquat bark, *Journal of Saudi Chemical Society*, doi: 10.1016/j.jscs.
- Samsunlu, A., 1987, *Kullanılmış Suların Arıtılması*, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, 378 s.
- Santhi, T., Manonmani, S., Smitha, T., Sugirtha, D. and K. Mahalakshmi, 2009, Uptake Of Cationic Dyes From Aqueous Solution By Bioadsorption Onto Granular *Cucumis sativa*, *Journal of Applied Sciences in Environmental Sanitation*, 4, 29-35.
- Selatnia, A., Bakhti, M.Z., Madani, A., Kertous, L. and Mansouri, Y., 2004, Biosorption of Cd²⁺ from aqueous solution by a NaOH-treated bacterial dead *Streptomyces rimosus* biomass, *Hydrometallurgy* 75, 11-24.
- Shreve, R.N. and Brink, J.A., 1985, *Kimyasal Proses Endüstrileri-2*, (Çev. İ. Çataltaş) İnkilâp Kitabevi, 460-470.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Singh, K.K., Talat, M. and Hasan, S.H., 2006, Removal of lead from aqueous solution by agriculture waste maize bran, *Bioresource Technology*, 97, 2124-2130.
- Sivaraj, R., Namasivayam C. and Kadirvelu, K., 2001, Orange peel as an adsorbent in the removal of acid violet 17 (acid dye) from aqueous solutions, *Waste Management*, 21, 105-110.
- Slokar, Y.M. and Le Marechal, A.M., 1997, Methods of decoloration of textile wastewaters, *Dyes Pigments*, 37, 335-356.
- Sudha, S. R. and Abraham, T. E., 2001, Biosorption of Cr(VI) from aqueous solution by *Rhizopus nigrican*, *Bioresource Technology*, 79, 73-81.
- Sutherland, I.W., 1999, Polysaccharases for microbial exopolysaccharides, *Carbohydrate Polymers*, 38, 319-328.
- Şengül, F. ve Müezzinoğlu, A., 1995, Çevre Kimyası, Dokuz Eylül Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, İzmir, 125-130.
- Şengül, F. ve Müezzinoğlu, A., 2001, Çevre Kimyası, Dokuz Eylül Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 243s.
- Tan, IAW., Hameed, BH. and Ahmad, AL., 2007, Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon, *Chemical Engineering Journal*, 127, 111-119.
- Tan, IAW., Ahmad, A.L. and Hameed, B.H., 2008, Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Journal of Hazardous Materials*, 154 , 337-346.
- Tang, C. and Chen, V., 2002, Nanofiltration of textile wastewater for water reuse, *Desalination*, 143, 11-20.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Taty-Costodes, V.C., Fauduet, H., Porte, C. and Delacroix, A., 2003, Removal of Cd (II) and Pb(II) ions from aqueous solutions by adsorption onto sawdust of *Pinus sylvestris*, Journal of Hazardous Materials, 105, 121-142.
- Telefoncu, A., 1995, Biyoteknoloji, Ege Üniversitesi, Fen Fakültesi Yayınları, 356s.
- Temelli, M., 2005, Tutuklanmış *Scenedesmus Quadricauda* ile Remazol Brilliant Blue-R ve Orange 16 tekstil boyarmaddelerin giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 46s.
- Temiz, A., 1994, Genel Mikrobiyoloji Uygulama Teknikleri, Şafak Matbaacılık, 86-89.
- Timmer, J.M.K., 2001, Properties of Nanofiltration Membranes; Model Development and Industrial Application, Technische Universiteit Eindhoven, ISBN 90-386-2872-2.
- Treybal, R. E., 1980, Mass Transfer Operations, McGraw-Hill Che.Eng Series, 3rd ed. 36, 127-135.
- Tunalı Akar, S., Gorgulu, A., Akar, T. and Celik, S., 2011, Decolorization of Reactive Blue 49 contaminated solutions by *Capsicum annuum* seeds: Batch and continuous mode biosorption applications, Chemical Engineering Journal, 168, 125-133.
- Tunalı Akar, S., Gorgulu, A., Kaynak, Z., Anilan, B. and Akar, T., 2009, Biosorption of Reactive Blue 49 dye under batch and continuous mode using a mixed biosorbent of macro-fungus *Agaricus bisporus* and *Thuja orientalis* cones, Chemical Engineering Journal, 148, 26-34.
- Ülkü, A.B., 2006, Anaerobik arıtma sisteminin modellenmesi ve kontrolü, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Elektronik Mühendisliği Anabilim Dalı, 81s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Vasanth Kumar, K., 2007, Optimum sorption isotherm by linear and non-linear methods for malachite green onto lemon peel, *Dyes and Pigments*, 74, 595-597.
- Veglio, F. and Beolchini, F., 1997, Removal of metals by biosorption: A review, *Hydrometallurgy*, 44, 301-316.
- Vijayaraghavan, K., Palanivelu, K. and M. Velan, 2006, Biosorption of copper (II) and cobalt (II) from aqueous solutions by crab shell particles, *Bioresource Technology*, 97, 1411-1419.
- Vijayaraghavan., K. and Yun, Y.S., 2007, Utilization of fermentation waste (*Corynebacterium glutamicum*) for biosorption of Reactive Black 5 from aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials*, 141, 45-52.
- Vlyssides, A.G., Papaioannou, D., Loizidou, M., Karlis, P.K. and Zorpas, A.A., 2000, Testing an Electrochemical Method for Treatment of Textile Dye Wastewater, *Waste Management*, 20, 569-574.
- Volesky, B. and Vieira, R., 2000, Biosorption: a solution to pollution? *International Microbiology*, 3, 17-24.
- Wang, B-E., Hu, Y-Y., Xie, L. and Peng, K., 2008, Biosorption behavior of azo dye by inactive CMC immobilized *Aspergillus fumigatus* beads, *Bioresource Technology*, 99, 794-800.
- Weber, W.J., 1972, *Physicochemical Processes for Water Quality Control*, Wiley Interscience, New York, 640 p.
- Weisburger, J.H., 2002, Comments on the history and importance of aromatic and heterocyclic amines in public health, *Mutation Research*, 506-507, 9-20.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Won, S.W., Choi, S.B., Chung, B.W., Park, D., Park, J.M. and Yun, Y.-S., 2004, Biosorptive decolorization of Reactive Orange 16 using the waste biomass of *Corynebacterium glutamicum*, *Industrial Engineering and Chemical Research*, 43, 7865-7869.
- Won, S.W., Kim, H.J., Choi, S.H., Chung, B.W., Kim, K.J. and Yun, Y.S., 2006, Performance, kinetics and equilibrium in biosorption of anionic dye Reactive Black 5 by the waste biomass of *Corynebacterium glutamicum* as a low-cost biosorbent, *Chemical Engineering Journal*, 121, 37-43.
- Wu, J. and Wang, T., 2001, Ozonation of aqueous azo dye in a semi-batch reactor, *Water Research*, 35, 1093-1099.
- Yalvaç, M. ve Kumbur, H., 1998, İçel ili sahil yerleşim beldelerinde içme ve kullanma sularında nitrat, nitrit, deterjan ve fosfat düzeylerinin ve kaynaklarının araştırılması, *Kayseri 1. Atık Su Sempozyumu*, 406.
- Yaman, H., 2009, Sulu çözeltiden anorganik tekstil boyar maddelerinin *Bacillus subtilis* ile biyosorpsiyonunun incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, 54s.
- Yu, Q., Kaewsarn, P., Yu, Q. and Kaewsarn, P., 1999, A Model for pH Dependent Equilibrium of Heavy Metal Biosorption, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 16, 753-757.
- Zollinger H., 1991, *Color Chemistry: Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*, 5th ed. New York : VCH Publishers, 187-246.
- Zollinger, H., 1987, *Colour Chemistry Synthesis Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*, New York: VCH Publishers, 92-100.