

**ACID RED 97 ve NİKEL(II) İYONLARININ TEKİL
VE KİMLİK KARIŞIMLARININ *Padina pavonia*, *Dictyota
dichotoma* ve *Sargassum acinarum*'a
BİYOYORUMLU YÖNÜ**

ÖZGÜR SARIKCI

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**MERSİN
MART – 2013**

**ACID RED 97 ve NİKEL(II) İYONLARININ TEKİL
VE KİMLİK KARIŞIMLARININ *Padina pavonia*, *Dictyota
dichotoma* ve *Sargassum acinarum*'a
BİYOYORUMLU YÖNÜ**

ÖZGÜR SARIKCI

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Danışman
Prof. Dr. Ayla ÖZER**

**MERSİN
MART – 2013**

Öznur SARIKCI tarafından Prof. Dr. Ayla ÖZER danışmanlığında hazırlanan "Acid Red 97 ve Nikel(II) İyonlarının Tekli ve İkili Karışımlarının *Padina pavonia*, *Dictyota dichotoma* ve *Sargassum acinarum*'a Biyosorbsiyonu" başlıklı bu çalışma aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

İmza

Prof. Dr. Ayla ÖZER

Prof. Dr. H. İbrahim EKİZ

Doç.Dr. Bahadır K. KÖRBAHTI

Doç.Dr. Meral TURABİK

Yrd.Doç.Dr. Ferda GÖNEN

Yukarıdaki Jüri kararı Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 19./04./2013 tarih ve 2013.07./236 sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Doç. Dr. Mehmet KUÇUKASLAN
Enstitü Müdürü



Bu tezde kullanılan özgün bilgiler, şekil, çizelge ve fotoğraflardan kaynak göstermeden alıntı yapmak 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu hükümlerine tabidir.

ACID RED 97 ve NİKEL(II) YONLARININ TEKLI VE İKİLİ KARIŞIMLARININ *Padina pavonia*, *Dictyota dichotoma* ve *Sargassum acinarum*'a BİYOSORBSİYONU

Öznur SARIKCI

ÖZ

Bu çalışmada, Acid Red 97 ve nikel(II) iyonlarının *Padina pavonia*, *Dictyota dichotoma* ve *Sargassum acinarum*'a tekli ve ikili biyosorbsiyonu kesikli sistemde incelenmiştir. AR97'nin tekli biyosorbsiyonunda optimum başlangıç pH değerleri *P. pavonia* için 2.0, *D. dichotoma* ve *S. acinarum* için 3.0, optimum çalışma sıcaklıkları *P. pavonia* ve *S. acinarum* için 25°C, *D. dichotoma* için 30°C, optimum başlangıç AR97 derişimleri *P. pavonia* için 200 mg/L, *D. dichotoma* için 200 mg/L, *S. acinarum* için 800 mg/L, optimum biyosorbent derişimleri ise *P. pavonia* için 0.5g/L, *D. dichotoma* için 0.25g/L ve *S. acinarum* için 1g/L olarak belirlenmiştir. Ni (II) iyonlarının tekli biyosorbsiyonu çalışmaları optimum pH değerleri üç alg türü için 4.5 – 5.0, optimum sıcaklık 25°C ve biyosorbent derişimi 0.25g/L, başlangıç Ni (II) derişimi 100 mg/L olarak belirlenmiştir.

AR97 ve Ni(II) iyonlarının çalışılan alglere tekli biyosorbsiyon verilerinin Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine çok iyi uyduğunu saptanmıştır. *P. pavonia*, *D. dichotoma* ve *S. acinarum*'un tek tabaka AR 97 ve Ni(II) giderim kapasiteleri sırasıyla 192.30 mg AR97/g *P. pavonia* ve 40.98 mg Ni(II)/g *P. pavonia*, 169.49 mg AR97/g *D. dichotoma*, 41.32 mg Ni(II)/g *D. dichotoma*, 277.77 mg AR97/g *S. acinarum*, 45.24 mg Ni(II)/g *S. acinarum* olarak bulunmuştur.

AR97 ve Ni(II) iyonlarının çalışılan alglere biyosorbsiyonu kinetiklerinin yalancı ikinci mertebe kinetik model ile gösterilebileceği belirlenmiştir; giderim mekanizmasında da ve iç difüzyonun etkili olduğu sonucuna varılmıştır.

AR97 ve Ni(II) iyonlarının çalışılan alglere ikili karışımlarından biyosorbsiyonunda tekli bileşenden biyosorbsiyona göre alglerin daha fazla çözünmesi adsorbladığı belirlenmiştir.

AR97 ve Ni(II) iyonlarının alglere biyosorbsiyonu mekanizmasının aydınlatılabilmesi amacıyla FTIR ve SEM analizleri ve alglerin aljinat içeriği belirlenmiştir. Bu amaçla alglerden aljinat ekstrakte edilerek alg içeriğindeki aljinatın ¹H-NMR analizi yapılarak aljinatın yapısındaki M/G bileşimleri oranı saptanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Biyosorbsiyon, *Padina pavonia*, *Dictyota dichotoma*, *Sargassum acinarum*, Acid Red 97, nikel(II), SEM, FTIR, ¹H-NMR

Danışman: Prof. Dr.Ayla ÖZER, Mersin Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı

BIOSORPTION OF ACID RED 97 AND Ni (II) IONS ON *Padina pavonia*, *Dictyota dichotoma* AND *Sargassum acinarum* IN SINGLE AND BINARY MIXTURES

Öznur SARIKCI

ABSTRACT

In this study, the biosorption of Acid Red 97 and nikel (II) ions from single and binary systems on *Padina pavonia*, *Dictyota dichotoma* and *Sargassum acinarum* was studied in a batch system. In single system, the optimum biosorption conditions of AR97 on *Padina pavonia*, *Dictyota dichotoma* and *Sargassum acinarum* were determined as initial pH 2.0, 3.0, 2.0; temperature 25 °C, 30 °C, 25 °C; initial dye concentration 200, 200, 800 mg/L and biosorbent concentration 0.5, 0.25, 1 g/L, respectively. In single system, the optimum biosorption conditions of Ni(II) on *Padina pavonia*, *Dictyota dichotoma* and *Sargassum acinarum* were found as initial pH 4.5-5.0; temperature 25 °C; initial dye concentration 100 mg/L and biosorbent concentration 0.25 g/L.

Compatibility of equilibrium data to Langmuir and Freundlich, isotherm models were analyzed for the biosorption of Acid Red 97 and Ni (II) ions on *Padina pavonia*, *Dictyota dichotoma* and *Sargassum acinarum*. The equilibrium data fitted very well to the Langmuir and Freundlich adsorption model. The maximum monolayer biosorption capacities of *Padina pavonia*, *Dictyota dichotoma* and *Sargassum acinarum* for AR97 and Ni(II) were found as 192.30 mg AR 97/ g *P. pavonia* ve 40.98 mg Ni (II) / g *P. pavonia*, 169.49 mg AR 97/ g *D. dichotoma*, 41.32 mg Ni (II) / g *D. dichotoma*, 277.77 mg AR 97/ g *S. acinarum*, 45.24 mg Ni (II) / g *S. acinarum*, respectively.

The biosorption kinetics of AR97 and Ni(II) ions on studied algae was determined to be shown pseudo-second order model; external mass transfer and intraparticle diffusion was found to be effective in the removal mechanism.

The biosorptions of AR97 and Ni(II) ions on studied algae were determined larger biosorbed amounts toward the binary systems than single system.

FTIR and SEM analysis and alginate contents of algae were determined to clarify the mechanism of biosorption of AR 97 and Ni (II) ions on algae For this purpose, ¹H-NMR analysis of alginate was performed to determine M and G compositions.

Key Words: Biosorbtion, *Padina pavonia*, *Dictyota dichotoma*, *Sargassum acinarum*, Acid Red 97, nickel(II), SEM, FTIR, ¹H-NMR

Advisor: Prof. Dr.Ayla ÖZER, Department of Chemical Engineering, University of Mersin

TE EKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmam boyunca deneyimi, bilgi birikimi ve anlayışı ile desteğini hiçbir zaman eksik etmeyen tez danışmanım Kimya Mühendisliği Bölümü Başkanı Prof. Dr. Ayla ÖZER'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez deneylerimin yürütülmesinde sağladığı maddi katkılarından dolayı Mersin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne ve imkanlarından daima faydalandığım Kimya Mühendisliği Bölümü'ne, tüm Kimya Mühendisliği Bölümü hocalarıma ve yüksek lisans arkadaşlarıma,

Tezimdeki analiz çalışmalarında yardımlarını esirgemeyen Tuncay NCE, Aynur GÜRBÜZ, Nazım ÖZKAYA ve Arş. Gör. Özgür YILMAZ'a,

Eğitim hayatım boyunca hiçbir konuda beni yalnız bırakmayan hem maddi hem manevi büyük katkıları olan Anneme ve Babama, ayrıca bana her konuda destek olan ablama, kardeşime ve arkadaşım Fulya ÖNALAN'a teşekkür ederim.

Ç İNDEK İLER

Sayfa

ÖZ.....	
ABSTRACT.....	
TEŞEKKÜR.....	
Ç İNDEK İLER.....	V
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	V
TEŞEKKÜR.....	X
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	X X
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI.....	3
2.1. ATIK SULAR.....	3
2.2. BOYARMADDELER.....	5
2.2.1. Boyarmadde İçeren Atık Sular ve Arıtım Yöntemleri.....	5
2.2.2. Boyarmadde Özellikleri.....	7
2.3. AĞIR METALLER.....	9
2.3.1. Ağır Metal İçeren Atık Sular ve Arıtım Yöntemleri.....	9
2.3.2. Nikel(II) İyonu.....	11
2.4. ADSORPSİYON.....	13
2.4.1. Adsorpsiyon Tipleri.....	15
2.4.1.1. İyon Değişimi Adsorpsiyonu.....	15
2.4.1.2. Fiziksel Adsorpsiyon.....	15
2.4.1.3. Kimyasal Adsorpsiyon.....	16
2.4.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Temel Faktörler.....	16
2.4.3. Adsorpsiyon Dengesi.....	17
2.4.3.1. Langmuir İzotermi.....	18
2.4.3.2. Freundlich İzotermi.....	20
2.5. BİYOSORPSİYON.....	22
2.5.1. Algler.....	23
2.5.1.1. Alginat.....	25
2.5.2. Literatürdeki Boyarmadde ve Ağır metal Biyosorpsiyonu Çalışmaları.....	27
2.5.3. Biyosorpsiyon Mekanizması.....	31
2.5.3.1. Kütle Aktarım Dirençleri.....	32
2.5.3.1.1. Sınır Tabaka Difüzyon Modeli (D ₁ Kütle Aktarımı).....	32
2.5.3.1.2. Weber-Morris Modeli (Tanecik İçi Difüzyon).....	33

2.5.3.2. Kinetik Modelleme.....	33
2.5.3.2.1. Yalancı-ikinci Mertebe Kinetik Model	33
2.5.4. Biyosorbsiyon Termodinamiği	34
2.6. BİYOSORBSİYON PROSESLERİNDE ALGİN KARAKTERİZASYONU ÇALIŞTIRILAN ÇALIŞANLAR	36
2.6.1. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR)	36
2.6.2. Taramalı Elektron Mikroskopunda (SEM)	36
2.6.3. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR)	37
2.6.3.1. NMR'ın Kuantum Açıklaması	37
3.MATERYAL VE YÖNTEM	38
3.1.KESİMLİ SİSTEMDE BİYOSORBSİYON ÇALIŞMALARININ	38
3.1.1.Biyosorbent Seçimi ve Biyosorbent Çözeltisinin Hazırlanması	38
3.1.2. Stok AR97 Boyarmadde ve Ni(II) Çözeltisinin Biyosorbsiyona Hazırlanması	39
3.1.3. Tek Bileşenli Biyosorbsiyon Çalışmaları	39
3.1.4. Çiftli Karbonatlarda Biyosorbsiyon Çalışmaları	40
3.1.5. Analiz Yöntemi	41
3.1.5.1. Acid Red 97 Boyarmadde Analizi	41
3.1.5.2. Nikel (II) Analizi.....	42
3.2. VERİLERİN DEĞERLENDİRİLMESİ	43
3.2.1.Optimum Ortam Koşullarının Belirlenmesi.....	43
3.2.2. Denge Modellenmesi	43
3.2.3. Kütle Aktarım Dirençlerinin Etkisinin Belirlenmesi	44
3.2.4. Kinetik Modelleme.....	44
3.2.5. Termodinamik Parametrelerin Belirlenmesi	44
3.2.6. SEM Analizi.....	44
3.2.7. FTIR Analizi	45
3.2.8. Aljinat Ekstraksiyonu.....	45
3.2.9. NMR Spektroskopisi.....	45
3.2.9.1. ¹ H-NMR Analizi	45
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	47
4.1. AR97 BOYARMADDESİNİN S.acinarum, D.dichotoma ve P.pavonia'YA BİYOSORBSİYONU	47
4.1.1. Optimum Biyosorbsiyon Koşullarının Belirlenmesi.....	47
4.1.1.1. Bağımlı pH'nın etkisi	47
4.1.1.2. Sıcaklığın Etkisi	50
4.1.1.3. Bağımlı AR97 Boyarmadde Derişiminin Etkisi.....	54
4.1.1.4. Biyosorbent Derişiminin Etkisi.....	58

4.1.2. Dengenin Modellenmesi	63
4.1.2.1 AR 97 Boyarmaddesinin <i>S.acinarum</i> , <i>D.dichotoma</i> ve <i>P.pavonia</i> 'ya Biyosorbsiyonunda zotermilerin Elde Edilmesi Ve zoterm Sabitlerinin Bulunması	63
4.1.2.1.1. Langmuir izoterm modeli.....	64
4.1.2.1.2. Freundlich zoterm Modeli	67
4.1.3. Kütle Aktarım Dirençlerinin Etkisinin Belirlenmesi	69
4.1.3.1. Sınır Tabaka Difüzyon Modeli.....	69
4.1.3.2. Weber-Morris (Tanecik içi difüzyon) Modeli	71
4.1.4. Kinetik Modelleme.....	74
4.1.4.1. Yalancı (Pseudo) ikinci mertebe kinetik model	74
4.1.5. Termodinamik Parametrelerin Belirlenmesi	77
4.2. Ni(II) YONLARININ <i>S.acinarum</i> , <i>D.dichotoma</i> ve <i>P.pavonia</i> 'YA B YOSORBS YONU	81
4.2.1. Optimum Biyosorbsiyon Koşullarının Belirlenmesi.....	81
4.2.1.1. Ba langıç pH'sının etkisi	81
4.2.1.2. Sıcaklığın Etkisi.	85
4.2.1.3. Ba langıç Ni(II) iyon Deriminin Etkisi	88
4.2.1.4. Biyosorbent Deriminin Etkisi.....	91
4.2.2. Dengenin Modellenmesi	95
4.2.2.1. Ni(II) iyonlarının <i>S.acinarum</i> , <i>D.dichotoma</i> ve <i>P.pavonia</i> 'ya Biyosorbsiyonunda zotermilerin Elde Edilmesi ve zoterm Sabitlerinin Bulunması	95
4.2.2.1.1. Langmuir izoterm modeli.....	96
4.2.2.1.2. Freundlich izoterm modeli	98
4.2.3. Kütle Aktarım Dirençlerinin Etkisinin Belirlenmesi	101
4.2.3.1. Sınır Tabaka Difüzyon Modeli.....	101
4.2.3.2 Weber-Morris (Tanecik içi difüzyon) Modeli	103
4.2.4. Kinetik Modelleme.....	106
4.2.4.1. Yalancı (Pseudo) ikinci mertebe kinetik model	106
4.2.5. Termodinamik Parametrelerin Belirlenmesi	109
4.3. KİLİ KARIMLARININ ACID RED 97 BOYARMADDESİNİN VE NİKEL YONLARININ <i>S. acinarum</i> , <i>D.dichotoma</i> ve <i>P.pavonia</i> 'YA B YOSORBS YONU	112
4.3.1. kili Karımlardan Ba langıç Çözünen Deriminin Etkisi.....	112
4.3.2. Biyosorbsiyon Dengesinin Modellenmesi	120
4.4. ANALİZLER	127
4.4.1. FTIR Analizleri	127
4.4.2. SEM (Scanning Electron Microscopy) Analizleri	131
4.4.3. Aljinata Ait Analizler	137
4.4.3.1. <i>S. acinarum</i> , <i>D.dichotoma</i> ve <i>P.pavonia</i> 'dan Ekstrakte Edilen Aljinat Miktarı.....	137

4.4.3.2. Aljinatın FTIR Analizi	138
4.4.3.3. ¹ H-NMR Analiz	140
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	143
KAYNAKLAR	148
ÖZGEÇMİŞ VE ESERLER LİSTESİ	154

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 1. Tekstil endüstrisi atık sularının arıtılması için çeşitli teknolojiler.....	6
Çizelge 2. Kimyasal yapılarına göre kromojenler.....	7
Çizelge 3. Acid Red 97 boyarmaddesinin özellikleri.....	9
Çizelge 4. İnsan sağlığının korunması için çeşitli ağır metallerin doğal sularda bulunması gereken konsantrasyonları	12
Çizelge 3.1. <i>Sargassum acinarum</i> , <i>Padina pavonia</i> , <i>Dictyota dichotoma</i> alglerinin taksonomik özellikleri.....	38
Çizelge 4.1. Çizelge 4.1. Farklı başlangıç pH'larında AR97 boyarmaddesinin <i>S. acinarum</i> , <i>D. dichotoma</i> ve <i>P. pavonia</i> 'ya biyosorbsiyonunda dengede birim biyosorbent kütlelerinde adsorplanan miktarlar ve % giderim değerleri ($X_0=1$ g/L, $C_0=100$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$)	50
Çizelge 4.2. Farklı sıcaklıklarda AR97 boyarmaddesinin <i>S. acinarum</i> , <i>D. dichotoma</i> ve <i>P. pavonia</i> 'ya biyosorbsiyonunda dengede birim biyosorbent kütlelerinde adsorplanan miktar ve % giderim değerleri (optimum pH, $X_0=1$ g/L, $C_0=100$ mg/L)	53
Çizelge 4.3. Farklı biyosorbent derinimleri için AR97 boyarmaddesinin <i>S. acinarum</i> 'a biyosorbsiyonunda dengede birim biyosorbent kütlelerinde adsorplanan miktar ve % giderim değerleri ($T=25^\circ\text{C}$, $C_0=100$ mg/L, $\text{pH}=3$)	60
Çizelge 4.4. Farklı biyosorbent derinimleri için AR97 boyarmaddesinin <i>D. dichotoma</i> 'ya biyosorbsiyonunda dengede birim biyosorbent kütlelerinde adsorplanan miktar ve % giderim değerleri ($T=30^\circ\text{C}$, $C_0=100$ mg/L, $\text{pH}=3$)	61
Çizelge 4.5. Farklı biyosorbent derinimleri için AR97 boyarmaddesinin <i>P. pavonia</i> 'ya biyosorbsiyonunda dengede birim biyosorbent kütlelerinde adsorplanan miktar ve % giderim değerleri ($T=25^\circ\text{C}$; $C_0=100$ mg/L; $\text{pH}=2$)	63
Çizelge 4.6. AR97 boyarmaddesinin <i>S. acinarum</i> 'a biyosorbsiyonunda Langmuir izoterm sabitleri ($\text{pH}=3.0$, $X_0=1$ g/L)	64
Çizelge 4.7. AR97 boyarmaddesinin <i>D. dichotoma</i> ve <i>P. pavonia</i> 'ya biyosorbsiyonunda Langmuir izoterm sabitleri ($\text{pH}=3.0$; 2.0 , $X_0=1$ g/L)	66
Çizelge 4.8. AR97 boyarmaddesinin <i>S. acinarum</i> 'a biyosorbsiyonunda Freundlich izoterm sabitleri ($\text{pH}=3.0$, $X_0=1$ g/L, $C_0=100$ mg/L).....	67

Çizelge 4.9. Çizelge 4.9. AR97 boyarmaddesinin <i>D. dichotoma</i> ve <i>P. pavonia</i> 'ya biyosorbsiyonunda Freundlich izoterm sabitleri (pH=3.0; 2.0, X ₀ =1 g/L).....	69
Çizelge 4.10. AR97 boyarmaddesinin <i>S. acinarum</i> , <i>D. dichotoma</i> ve <i>P. pavonia</i> 'ya biyosorbsiyonunda farklı ba langıç deri imlerinde dı kütle aktarım katsayıları (optimum pH ve sıcaklıklarda).....	71
Çizelge 4.11. AR97 boyarmaddesinin <i>S. acinarum</i> , <i>D. dichotoma</i> ve <i>P. pavonia</i> 'ya biyosorbsiyonunda Weber-Morris modeli sabitleri (pH=3.0; 3.0; 2.0, X ₀ =1 g/L, T=25, 30, 25 °C).....	73
Çizelge 4.12. Farklı ba langıç boyarmadde deri imlerinde AR97 boyarmaddesinin <i>S.acinarum</i> , <i>D.dichotoma</i> ve <i>P. pavonia</i> 'ya biyosorbsiyonun yalancı-ikinci mertebe kinetik modeli hız sabiti, deneysel ve hesaplanan q _d de erleri ve korelasyon katsayıları (optimum pH ve sıcaklık de erleri için).....	76
Çizelge 4.13. AR97 boyarmaddesinin <i>S. acinarum</i> , <i>D. dichotoma</i> ve <i>P. pavonia</i> 'ya biyosorbsiyonu için termodinamik parametreler (optimum pH de erleri).....	80
Çizelge 4.14. Farklı ba langıç pH'larında Ni(II) iyonlarının <i>S. acinarum</i> , <i>D. dichotoma</i> ve <i>P. pavonia</i> 'ya biyosorbsiyonunda dengede birim biyosorbent kütlelerinde adsorplanan miktar ve % giderim de erleri (X ₀ =1 g/L, C ₀ =100 mg/L, T=25°C).....	84
Çizelge 4.15. Farklı sıcaklıklarda Ni(II) iyonlarının <i>S. acinarum</i> , <i>D. dichotoma</i> ve <i>P. pavonia</i> 'ya biyosorbsiyonunda dengede birim biyosorbent kütlelerinde adsorplanan miktar ve % giderim de erleri (optimum pH, X ₀ =1 g/L, C ₀ =100 mg/L).....	88
Çizelge 4.16. Farklı biyosorbent deri imleri için Ni(II) iyonlarının <i>S. acinarum</i> , <i>D. dichotoma</i> , <i>P. pavonia</i> 'ya biyosorbsiyonunda dengede birim biyosorbent kütlelerinde adsorplanan miktar ve % giderim de erleri (T=25°C, C ₀ =100 mg/L, pH=4.5; 5.0;4.5).....	95
Çizelge 4.17. Ni(II) iyonlarının <i>S. acinarum</i> , <i>D. dichotoma</i> ve <i>P. pavonia</i> 'ya biyosorbsiyonunda Langmuir izoterm sabitleri (pH=4.5; 5.0; 4.5, X ₀ =1 g/L).....	98
Çizelge 4.18. Ni(II) iyonlarının <i>S. acinarum</i> , <i>D. dichotoma</i> ve <i>P. pavonia</i> 'ya biyosorbsiyonunda Freundlich izoterm sabitleri (pH=4.5; 5.0; 4.5, X ₀ =1 g/L).....	100
Çizelge 4.19. Ni(II) iyonlarının <i>S. acinarum</i> , <i>D. dichotoma</i> ve <i>P. pavonia</i> 'ya biyosorbsiyonunda farklı ba langıç deri imlerinde C _v /C ₀ de erlerinin zamanla de i imi (optimum pH ve sıcaklıklarda).....	103

Çizelge 4.20. Ni(II) iyonlarının <i>S. acinarum</i> , <i>D. dichotoma</i> ve <i>P. pavonia</i> 'ya biyosorbsiyonunda Weber-Morris modeli sabitleri (pH=4.5; 5.0; 4.5, $X_0=1$ g/L, T=25, 25, 25 °C).....	105
Çizelge 4.21. Farklı ba langıç boyarmadde deri imlerinde Ni(II) iyonlarının <i>S. acinarum</i> , <i>D. dichotoma</i> ve <i>P. pavonia</i> 'ya biyosorbsiyonun yalancı-ikinci mertebe kinetik modeli hız sabiti, hesaplanan q_d de erleri ve korelasyon katsayıları (optimum pH ve sıcaklık de erleri için).....	108
Çizelge 4.22. Ni(II) iyonlarının <i>S. acinarum</i> , <i>D. dichotoma</i> ve <i>P. pavonia</i> 'ya biyosorbsiyonu için termodinamik parametreler (optimum pH de erleri)	111
Çizelge 4.23. [AR97+Ni(II)] ikili karı ımlarının <i>S. acinarum</i> , <i>D. dichotoma</i> ve <i>P. pavonia</i> 'ya biyosorbsiyonunda farklı ba langıç AR97 deri imlerinde AR97 boyarmaddesi, Ni(II)iyonları ve toplam giderim	115
Çizelge 4.24. [AR97+Ni(II)] ikili karı ımlarının <i>S. acinarum</i> , <i>D. dichotoma</i> ve <i>P. pavonia</i> 'ya biyosorbsiyonunda farklı ba langıç Ni(II) deri imlerinde AR97 boyarmaddesi, Ni(II)iyonları ve toplam giderim	119
Çizelge 4.25. [AR97+Ni(II)] ikili karı ımlarında, AR97 boyarmaddesinin <i>S. acinarum</i> , <i>D. dichotoma</i> , <i>P. pavonia</i> ' ya biyosorbsiyonu için Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri ile korelasyon katsayıları (optimum pH ve sıcaklıkta, $X_0=1$ g/L, $C_{0Ni(II)}=50$ mg/L, $C_{0AR97}=10, 25, 50, 75$ ve 100 mg/L)	123
Çizelge 4.26. [AR97+Ni(II)] ikili karı ımlarında, Ni(II) iyonlarının <i>S. acinarum</i> , <i>D. dichotoma</i> ve <i>P. pavonia</i> 'ya biyosorbsiyonu için Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri (pH=3, T=25°C, $X_0=1$ g/L, $C_{0AR97}=50$ mg/L, $C_{0Ni(II)}=10, 25, 50, 75$ ve 100 mg/L)	127
Çizelge 4.27. AR97, Ni(II) ve [AR97+Ni(II)] ikili karı ımının <i>S. acinarum</i> 'a biyosorbsiyonu öncesi ve sonrası yüzeyindeki elementel yüzde bile imi	135
Çizelge 4.28. AR97, Ni(II) ve [AR97+Ni(II)] ikili karı ımının <i>D. dichotoma</i> 'ya biyosorbsiyonu öncesi ve sonrası yüzeyindeki elementel yüzde bile imi	136
Çizelge 4.29. AR97, Ni(II) ve [AR97+Ni(II)] ikili karı ımının <i>P. pavonia</i> 'ya biyosorbsiyonu öncesi ve sonrası yüzeyindeki elementel yüzde bile imi	137

EKLER DİZİNİ

Sayfa

ekil 2.1. Maksimum doyma noktasında yüzeye tutunan madde miktarı.....	19
ekil 2.2. Langmuir izoterminin grafiksel gösterimi	20
ekil 2.3. Freundlich izoterminin grafiksel gösterimi.....	22
ekil 2.4. Aljinatın kimyasal yapısı	26
ekil 3.1. AR97 için spektrofotometrik kalibrasyon grafiği.....	41
ekil 3.2. Nikel(II) iyonu için spektrofotometrik kalibrasyon grafiği	42
ekil 4.1. Farklı başlangıç pH değerlerinde AR97 boyarmaddesinin <i>S.acinarum</i> 'a biyosorbsiyonunda, birim biyosorbent kütlede adsorplanan boya miktarının zamanla değişimi ($X_0=1$ g/L, $C_0=100$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$).....	48
ekil 4.2. Farklı başlangıç pH değerlerinde AR97 boyarmaddesinin <i>D.dichotoma</i> 'ya biyosorbsiyonunda, birim biyosorbent kütlede adsorplanan boya miktarının zamanla değişimi ($X_0=1$ g/L, $C_0=100$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$).....	48
ekil 4.3. Farklı başlangıç pH değerlerinde AR97 boyarmaddesinin <i>P.pavonia</i> 'ya biyosorbsiyonunda, birim biyosorbent kütlede adsorplanan boya miktarının zamanla değişimi ($X_0=1$ g/L, $C_0=100$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$).....	49
ekil 4.4. Farklı başlangıç pH değerlerinde AR97 boyarmaddesinin <i>S. acinarum</i> , <i>D. dichotoma</i> ve <i>P. pavonia</i> 'ya biyosorbsiyonunda denge anında adsorplanan boya miktarları ($X_0=1$ g/L, $C_0=100$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$).....	49
ekil 4.5. Farklı sıcaklıklarda AR97 boyarmaddesinin <i>S. acinarum</i> 'a biyosorbsiyonunda, birim biyosorbent kütlede adsorplanan boya miktarının zamanla değişimi ($X_0=1$ g/L, $C_0=100$ mg/L, $\text{pH}=3$).....	51
ekil 4.6. Farklı sıcaklıklarda AR97 boyarmaddesinin <i>D. dichotoma</i> 'ya biyosorbsiyonunda, birim biyosorbent kütlede adsorplanan boya miktarının zamanla değişimi ($X_0=1$ g/L, $C_0=100$ mg/L, $\text{pH}=3$).....	51
ekil 4.7. Farklı sıcaklıklarda AR97 boyarmaddesinin <i>P. pavonia</i> 'ya biyosorbsiyonunda, birim biyosorbent kütlede adsorplanan boya miktarının zamanla değişimi ($X_0=1$ g/L, $C_0=100$ mg/L, $\text{pH}=2$).....	52
ekil 4.8. Farklı sıcaklık ve optimum başlangıç pH değerlerinde AR97 boyarmaddesinin <i>S. acinarum</i> , <i>D. dichotoma</i> ve <i>P. pavonia</i> 'ya biyosorbsiyonunda denge anında adsorplanan boya miktarları (optimum pH)	52

ekil 4.9. Farklı ba langıç AR97 deri imlerinde AR97 boyarmaddesinin <i>S. acinarum</i> 'a biyosorbsiyonunda, birim biyosorbent kütleğinde adsorplanan boya miktarının zamanla de i imi ($X_o=1$ g/L, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=3$)	54
ekil 4.10. AR97'nin <i>S. acinarum</i> 'a biyosorbsiyonuna ba langıç AR97 deri iminin etkisi ($\text{pH}=3.0$, $T=25^\circ\text{C}$, $X_o=1$ g/L)	55
ekil 4.11. Farklı ba langıç AR97 deri imlerinde AR97 boyarmaddesinin <i>D. dichotoma</i> 'ya biyosorbsiyonunda, birim biyosorbent kütleğinde adsorplanan boya miktarının zamanla de i imi ($X_o=1$ g/L, $T=30^\circ\text{C}$, $\text{pH}=3$)	55
ekil 4.12. AR97'nin <i>D. dichotoma</i> 'ya biyosorbsiyonuna ba langıç AR97 deri iminin etkisi ($\text{pH}= 3.0$, $T=30^\circ\text{C}$, $X_o=1$ g/L)	56
ekil 4.13. Farklı ba langıç AR97 deri imlerinde AR97 boyarmaddesinin <i>P. pavonia</i> 'ya biyosorbsiyonunda, birim biyosorbent kütleğinde adsorplanan boya miktarının zamanla de i imi ($\text{pH}=2$, $T=25^\circ\text{C}$, $X_o=1$ g/L)	56
ekil 4.14. AR97'nin <i>P. pavonia</i> 'ya biyosorbsiyonuna ba langıç AR97 deri iminin etkisi ($\text{pH}= 2.0$, $T=25^\circ\text{C}$, $X_o=1$ g/L)	57
ekil 4.15. Farklı ba langıç biyosorbent deri imlerinde AR97 boyarmaddesinin <i>S. acinarum</i> 'a biyosorbsiyonunda, birim biyosorbent kütleğinde adsorplanan boya miktarının zamanla de i imi ($C_o=100$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=3$)	59
ekil 4.16. Farklı ba langıç biyosorbent deri imlerinde AR97 boyarmaddesinin <i>S. acinarum</i> 'a biyosorbsiyonunda, birim biyosorbent kütleğinde adsorplanan boya miktarı ve % giderim ($C_o=100$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=3$)	59
ekil 4.17. Farklı ba langıç biyosorbent deri imlerinde AR97 boyarmaddesinin <i>D. dichotoma</i> 'ya biyosorbsiyonunda, birim biyosorbent kütleğinde adsorplanan boya miktarının zamanla de i imi ($C_o=100$ mg/L, $T=30^\circ\text{C}$, $\text{pH}=3$)	60
ekil 4.18. Farklı ba langıç biyosorbent deri imlerinde AR97 boyarmaddesinin <i>D. dichotoma</i> 'ya biyosorbsiyonunda, birim biyosorbent kütleğinde adsorplanan boya miktarı ve % giderim ($C_o=100$ mg/L, $T=30^\circ\text{C}$, $\text{pH}=3$)	61
ekil 4.19. Farklı ba langıç biyosorbent deri imlerinde AR97 boyarmaddesinin <i>P. pavonia</i> 'ya biyosorbsiyonunda, birim biyosorbent kütleğinde adsorplanan boya miktarının zamanla de i imi ($C_o=100$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=2$)	62
ekil 4.20. Farklı ba langıç biyosorbent deri imlerinde AR97 boyarmaddesinin <i>P. pavonia</i> 'ya biyosorbsiyonunda, birim biyosorbent kütleğinde adsorplanan boya miktarı ve % giderim ($C_o=100$ mg/L, $T:25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=2$)	62
ekil 4.21. AR97 boyarmaddesinin <i>S. acinarum</i> 'a biyosorbsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen Langmuir izoterm modeli ($\text{pH}=3.0$, $X_o=1$ g/L)	64

ekil 4.22. AR97 boyarmaddesinin <i>D. dichotoma</i> 'ya biyosorbsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen Langmuir izoterm modeli (pH=3.0, $X_o=1$ g/L)	65
ekil 4.23. AR97 boyarmaddesinin <i>P. pavonia</i> 'ya biyosorbsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen Langmuir izoterm modeli (pH=2.0, $X_o=1$ g/L)	66
ekil 4.24. AR97 boyarmaddesinin <i>S. acinarum</i> 'a biyosorbsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen Freundlich izoterm modeli (pH=3.0, $X_o=1$ g/L)	67
ekil 4.25. AR97 boyarmaddesinin <i>D. dichotoma</i> 'ya biyosorbsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen Freundlich izoterm modeli (pH=3.0)	68
ekil 4.26. AR97 boyarmaddesinin <i>P. pavonia</i> 'ya biyosorbsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen Freundlich izoterm modeli (pH=2.0)	68
ekil 4.27. AR97 boyarmaddesinin <i>S. acinarum</i> 'a biyosorbsiyonunda farklı ba langıç deri imlerinde C_t/C_o de erlerinin zamanla de i imi (pH=3.0, T=25°C, $X_o=1$ g/L)	70
ekil 4.28. AR97 boyarmaddesinin <i>D. dichotoma</i> 'ya biyosorbsiyonunda farklı ba langıç deri imlerinde C_t/C_o de erlerinin zamanla de i imi (pH=3.0, T=30°C, $X_o=1$ g/L)	70
ekil 4.29. AR97 boyarmaddesinin <i>P. pavonia</i> 'ya biyosorbsiyonunda farklı ba langıç deri imlerinde C_t/C_o de erlerinin zamanla de i imi (pH=2.0, T=25°C, $X_o=1$ g/L)	71
ekil 4.30. AR97 boyarmaddesinin <i>S. acinarum</i> 'a biyosorbsiyonunda farklı ba langıç deri imlerinde elde edilen Weber-Morris modeli (pH=3.0, T=25°C, $X_o=1$ g/L)	72
ekil 4.31. AR97 boyarmaddesinin <i>D. dichotoma</i> 'ya biyosorbsiyonunda farklı ba langıç deri imlerinde elde edilen Weber-Morris modeli (pH=3.0, T=30°C, $X_o=1$ g/L)	72
ekil 4.32. AR97 boyarmaddesinin <i>P. pavonia</i> 'ya biyosorbsiyonunda farklı ba langıç deri imlerinde elde edilen Weber-Morris modeli (pH=2.0, T=25°C, $X_o=1$ g/L)	73
ekil 4.33. AR97'nin <i>S. acinarum</i> 'a biyosorbsiyonunda farklı ba langıç deri imleri için yalancı-ikinci Mertebe Kinetik Modeli (T=25°C, $X_o=1.0$ g/L, pH=3.0)	74
ekil 4.34. AR97'nin <i>D. dichotoma</i> 'ya biyosorbsiyonunda farklı ba langıç deri imleri için yalancı-ikinci Mertebe Kinetik Modeli (T=30°C, $X_o=1.0$ g/L, pH=3.0)	75

ekil 4.35. AR97'nin <i>P. pavonia</i> 'ya biyosorbsiyonunda farklı ba langıç deri imleri için yalancı-ikinci Mertebe Kinetik Modeli (T=25°C, X ₀ =1.0 g/L, pH=2.0)	75
ekil 4.36. AR97'nin <i>S.acinarum</i> ' a biyosorbsiyonunda 1/T-ln Kc grafiği (Van't Hoff) (X ₀ =1 g/L, C ₀ =100 mg/L, pH=3.0).....	78
ekil 4.37. AR97'nin <i>D. dichotoma</i> ' ya biyosorbsiyonunda 1/T-ln Kc grafiği (Van't Hoff) (X ₀ =1 g/L, C ₀ =100 mg/L, pH=3.0).....	79
ekil 4.38. AR97'nin <i>P.pavonia</i> ' ya biyosorbsiyonunda 1/T-ln Kc grafiği (Van't Hoff) (X ₀ =1 g/L, C ₀ =100 mg/L, pH=2.0).....	79
ekil 4.39. Farklı ba langıç pH de erlerinde Ni(II) iyonlarının <i>S. acinarum</i> 'a biyosorbsiyonunda, birim biyosorbent kütlesinde adsorplanan Ni(II) miktarının zamanla de i imi (X ₀ =1 g/L, C ₀ =100 mg/L, T=25°C)	82
ekil 4.40. Farklı ba langıç pH de erlerinde Ni(II) iyonlarının <i>D. dichotoma</i> 'ya biyosorbsiyonunda, birim biyosorbent kütlesinde adsorplanan Ni(II) miktarının zamanla de i imi (X ₀ =1 g/L, C ₀ =100 mg/L, T=25°C)	83
ekil 4.41. Farklı ba langıç pH de erlerinde Ni(II) iyonlarının <i>P. pavonia</i> 'ya biyosorbsiyonunda, birim biyosorbent kütlesinde adsorplanan Ni(II) miktarının zamanla de i imi (X ₀ =1 g/L, C ₀ =100 mg/L, T=25°C)	83
ekil 4.42. Farklı ba langıç pH de erlerinde Ni(II) iyonlarının <i>S. acinarum</i> , <i>D. dichotoma</i> ve <i>P. pavonia</i> 'ya biyosorbsiyonunda denge anında adsorplanan Ni(II) miktarlarının ba langıç pH'sı ile de i imi (X ₀ =1 g/L, C ₀ =100 mg/L, T=25°C)	84
ekil 4.43. Farklı sıcaklıklarda Ni(II) iyonlarının <i>S. acinarum</i> 'a biyosorbsiyonunda, birim biyosorbent kütlesinde adsorplanan Ni(II) miktarının zamanla de i imi (X ₀ =1 g/L, C ₀ =100 mg/L, pH=4.5)	85
ekil 4.44. Farklı sıcaklıklarda Ni(II) iyonlarının <i>D. dichotoma</i> 'ya biyosorbsiyonunda, birim biyosorbent kütlesinde adsorplanan Ni(II) miktarının zamanla de i imi (X ₀ =1 g/L, C ₀ =100 mg/L, pH=5)	86
ekil 4.45. Farklı sıcaklıklarda Ni(II) iyonlarının <i>P. pavonia</i> 'ya biyosorbsiyonunda, birim biyosorbent kütlesinde adsorplanan Ni(II) miktarının zamanla de i imi (X ₀ =1 g/L, C ₀ =100 mg/L, pH=4.5)	86
ekil 4.46. Ni(II) iyonlarının <i>S. acinarum</i> , <i>D. dichotoma</i> ve <i>P. pavonia</i> 'ya biyosorbsiyonunda, denge anında birim biyosorbent kütlesinde adsorplanan Ni(II) miktarlarının sıcaklık ile de i imi (X ₀ =1 g/L, C ₀ =100 mg/L, optimum pH).....	87

ekil 4.47. Farklı başlangıç Ni(II) iyonları deri imlerinde, Ni(II) iyonlarının <i>S. acinarum</i> 'a biyosorbsiyonunda, birim biyosorbent kütlelerinde adsorplanan Ni(II) miktarının zamanla değişimi ($X_0=1$ g/L, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=4.5$).....	88
ekil 4.48. Ni(II) iyonlarının <i>S. acinarum</i> 'a biyosorbsiyonuna başlangıç Ni(II) deri iminin etkisi ($\text{pH}=4.5$, $T=25^\circ\text{C}$, $X_0=1$ g/L).....	89
ekil 4.49. Farklı başlangıç Ni(II) iyonları deri imlerinde Ni(II) iyonlarının <i>D.dichotoma</i> 'ya biyosorbsiyonunda, birim biyosorbent kütlelerinde adsorplanan Ni(II) miktarının zamanla değişimi ($X_0=1$ g/L, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=5$)	89
ekil 4.50. Ni(II) iyonlarının <i>D. dichotoma</i> 'ya biyosorbsiyonuna başlangıç Ni(II) deri iminin etkisi ($\text{pH}= 5.0$, $T=25^\circ\text{C}$, $X_0=1$ g/L).....	90
ekil 4.51. Farklı başlangıç Ni(II) deri imlerinde Ni(II) iyonlarının <i>P. pavonia</i> 'ya biyosorbsiyonunda, birim biyosorbent kütlelerinde adsorplanan Ni(II) miktarının zamanla değişimi ($X_0=1$ g/L, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=4.5$).....	91
ekil 4.52. Ni(II) iyonlarının <i>P. pavonia</i> 'ya biyosorbsiyonuna başlangıç Ni(II) deri iminin etkisi ($\text{pH}= 4.5$, $T=25^\circ\text{C}$, $X_0=1$ g/L).....	92
ekil 4.53. Farklı başlangıç biyosorbent deri imlerinde Ni(II) iyonlarının <i>S. acinarum</i> 'a biyosorbsiyonunda, birim biyosorbent kütlelerinde adsorplanan metal miktarının zamanla değişimi ($C_0=100$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=4.5$)	92
ekil 4.54. Farklı başlangıç biyosorbent deri imlerinde Ni(II) <i>S. acinarum</i> 'a biyosorbsiyonunda, birim biyosorbent kütlelerinde adsorplanan Ni(II) miktarı ve ortamda adsorplanmadan kalan Ni(II) deri imi ($C_0=100$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=4.5$)	92
ekil 4.55. Farklı başlangıç biyosorbent deri imlerinde Ni(II) iyonlarının <i>D. dichotoma</i> 'ya biyosorbsiyonunda, birim biyosorbent kütlelerinde adsorplanan Ni(II) miktarının zamanla değişimi ($C_0=100$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=5$)	93
ekil 4.56. Farklı başlangıç biyosorbent deri imlerinde Ni(II) iyonlarının <i>D. dichotoma</i> 'ya biyosorbsiyonunda, birim biyosorbent kütlelerinde adsorplanan Ni(II) miktarı ve ortamda adsorplanmadan kalan Ni(II) deri imi ($C_0=100$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=5$)	93
ekil 4.57. Farklı başlangıç biyosorbent deri imlerinde Ni(II) iyonunun <i>P. pavonia</i> 'ya biyosorbsiyonunda, birim biyosorbent kütlelerinde adsorplanan Ni(II) miktarının zamanla değişimi ($C_0=100$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=4.5$).....	94
ekil 4.58. Farklı başlangıç biyosorbent deri imlerinde Ni(II) iyonunun <i>P. pavonia</i> 'ya biyosorbsiyonunda, birim biyosorbent kütlelerinde adsorplanan Ni(II) miktarı ve ortamda adsorplanmadan kalan Ni(II) deri imi ($C_0=100$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=4.5$)	94

ekil 4.59. Ni(II) iyonlarının <i>S. acinarum</i> 'a biyosorbsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen Langmuir izoterm modeli (pH=4.5, $X_o=1$ g/L)	96
ekil 4.60. Ni(II) iyonununun <i>D. dichotoma</i> 'ya biyosorbsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen Langmuir izoterm modeli (pH=5.0, $X_o=1$ g/L)	97
ekil 4.61. Ni(II) iyonlarının <i>P. pavonia</i> 'ya biyosorbsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen Langmuir izoterm modeli (pH=4.5, $X_o=1$ g/L)	97
ekil 4.62. Ni(II) iyonlarının <i>S. acinarum</i> 'a biyosorbsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen Freundlich izoterm modeli (pH=4.5, $X_o=1$ g/L)	99
ekil 4.63. Ni(II) iyonlarının <i>D. dichotoma</i> 'ya biyosorbsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen Freundlich izoterm modeli (pH=5.0, $X_o=1$ g/L)	99
ekil 4.64. Ni(II) iyonlarının <i>P. pavonia</i> 'ya biyosorbsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen Freundlich izoterm modeli (pH=4.5, $X_o=1$ g/L)	100
ekil 4.65. Ni(II) iyonlarının <i>S. acinarum</i> 'a biyosorbsiyonunda farklı ba langıç deri imlerinde C_t/C_o de erlerinin zamanla de i imi (pH=4.5, T= 25°C, $X_o=1$ g/L)	101
ekil 4.66. Ni(II) iyonlarının <i>D. dichotoma</i> 'ya biyosorbsiyonunda farklı ba langıç deri imlerinde C_t/C_o de erlerinin zamanla de i imi (pH=5.0, T=25°C, $X_o=1$ g/L)	102
ekil 4.67. Ni(II) iyonlarının <i>P. pavonia</i> 'ya biyosorbsiyonunda farklı ba langıç deri imlerinde C_t/C_o de erlerinin zamanla de i imi (pH=4.5, T=25°C, $X_o=1$ g/L)	102
ekil 4.68. Ni(II) iyonlarının <i>S. acinarum</i> 'a biyosorbsiyonunda farklı ba langıç deri imlerinde elde edilen Weber-Morris modeli (pH=4.5, T=25°C, $X_o=1$ g/L)	104
ekil 4.69. Ni(II) iyonlarının <i>D. dichotoma</i> 'ya biyosorbsiyonunda farklı ba langıç deri imlerinde elde edilen Weber-Morris modeli (pH=5.0, T=25°C, $X_o:1$ g/L)	104
ekil 4.70. Ni(II) iyonlarının <i>P. pavonia</i> 'ya biyosorbsiyonunda farklı ba langıç deri imlerinde elde edilen Weber-Morris modeli (pH=4.5, T=25°C, $X_o=1$ g/L)	105
ekil 4.71. Ni(II) iyonlarının <i>S. acinarum</i> 'a biyosorbsiyonunda farklı ba langıç deri imleri için yalancı-ikinci Mertebe Kinetik Modeli (pH=4.5, T=25°C, $X_o=1.0$ g/L)	106
ekil 4.72. Ni(II)'nin <i>D. dichotoma</i> 'ya biyosorbsiyonunda farklı ba langıç deri imleri için yalancı-ikinci Mertebe Kinetik Modeli (pH=5.0, T=25°C, $X_o=1.0$ g/L)	107

ekil 4.73. Ni(II)'nin <i>P. pavonia</i> 'ya biyosorbsiyonunda farklı başlangıç deri imleri için yalancı-ikinci Meritbe Kinetik Modeli (pH=4.5, T=25°C, X ₀ =1.0 g/L)	107
ekil 4.74. Ni(II) iyonlarının <i>S. acinarum</i> 'a biyosorbsiyonunda 1/T-ln Kc grafiği (Van't Hoff) (X ₀ =1 g/L, C ₀ =100 mg/L, pH=4.5)	109
ekil 4.75. Ni(II) iyonlarının <i>D. dichotoma</i> 'ya biyosorbsiyonunda 1/T-ln Kc grafiği (Van't Hoff) (X ₀ =1 g/L, C ₀ =100 mg/L, pH=5.0)	110
ekil 4.76. Ni(II) iyonlarının <i>P. pavonia</i> 'ya biyosorbsiyonunda 1/T-ln Kc grafiği (Van't Hoff) (X ₀ =1 g/L, C ₀ =100 mg/L, pH=4.5)	110
ekil 4.77. [AR97+Ni(II)] ikili karışımlarından AR97'nin <i>S. acinarum</i> 'a biyosorbsiyonuna başlangıç Ni(II) deri iminin etkisi (pH=3.0, T=25°C, X ₀ =1 g/L)	113
ekil 4.78. [AR97+Ni(II)] ikili karışımlarından AR97'nin <i>D. dichotoma</i> 'ya biyosorbsiyonuna başlangıç Ni(II) deri iminin etkisi (pH=3.0, T=25°C, X ₀ =1 g/L)	113
ekil 4.79. [AR97+Ni(II)] ikili karışımlarından AR97'nin <i>P. pavonia</i> 'ya biyosorbsiyonuna başlangıç Ni(II) deri iminin etkisi (pH=3.0, T=25°C, X ₀ =1 g/L)	114
ekil 4.80. [AR97+Ni(II)] ikili karışımlarından Ni(II)'nin <i>S. acinarum</i> 'a biyosorbsiyonuna başlangıç AR97 deri iminin etkisi (pH=3.0, T=25°C, X ₀ =1 g/L)	116
ekil 4.81. [AR97+Ni(II)] ikili karışımlarından Ni(II)'nin <i>D. dichotoma</i> 'ya biyosorbsiyonuna başlangıç AR97 deri iminin etkisi (pH=3.0, T=25°C, X ₀ =1 g/L)	116
ekil 4.82. [AR97+Ni(II)] ikili karışımlarından Ni(II)'nin <i>P. pavonia</i> 'ya biyosorbsiyonuna başlangıç AR97 deri iminin etkisi (pH=3.0, T=25°C, X ₀ =1 g/L)	117
ekil 4.83. [AR97+Ni(II)] ikili karışımlarında, AR97 boyarmaddesi biyosorbsiyonu için Langmuir izotermi (pH=3, T=25°C, X ₀ =1 g/L, C _{0Ni(II)} =50 mg/L, C _{0AR97} =10, 25, 50, 75, 100 mg/L) a) <i>S. acinarum</i> , b) <i>D. dichotoma</i> c) <i>P. pavonia</i>	121
ekil 4.84. [AR97+Ni(II)] ikili karışımlarında, AR97 boyarmaddesi biyosorbsiyonu için Freundlich izotermi (pH=3, T=25°C, X ₀ =1 g/L, C _{0Ni(II)} =50 mg/L, C _{0AR97} = 10, 25, 50, 75, 100 mg/L) a) <i>S. acinarum</i> , b) <i>D. dichotoma</i> c) <i>P. pavonia</i>	123

ekil 4.85. [AR97+Ni(II)] ikili karışımlarında, Ni(II) iyonları biyosorbsiyonu için Langmuir izotermi (pH=3, T=25°C, X ₀ =1 g/L, C _{0AR97} =50 mg/L, C _{0Ni(II)} =10, 25, 50, 75, 100 mg/L) a) <i>S. acinarum</i> , b) <i>D.dichotoma</i> c) <i>P.pavonia</i>	125
ekil 4.86. [AR97+Ni(II)] ikili karışımlarında, Ni(II) iyonları biyosorbsiyonu için Freundlich izotermi (pH=3, T=25°C, X ₀ =1g/L, C _{0AR97} =50 mg/L, C _{0Ni(II)} =10, 25, 50, 75 ve 100 mg/L) a) <i>S. acinarum</i> , b) <i>D.dichotoma</i> c) <i>P.pavonia</i>	126
ekil 4.87. <i>S. acinarum</i> ' un FTIR spektrumları (a) Biyosorbsiyon öncesi (b) Ni(II) iyonlarının biyosorbsiyonu sonrası (c) AR97 boyarmaddesinin biyosorbsiyonu sonrası (d) [AR97 + Ni(II)] ikili karışımı biyosorbsiyonu sonrası	128
ekil 4.88. <i>D. dichotoma</i> ' nın FTIR spektrumları (a) Biyosorbsiyon öncesi (b) Ni(II) iyonlarının biyosorbsiyonu sonrası (c) AR97 boyarmaddesinin biyosorbsiyonu sonrası (d) [AR97 + Ni(II)] ikili karışımı biyosorbsiyonu sonrası	129
ekil 4.89. <i>P. pavonia</i> ' nın FTIR spektrumları (a) Biyosorbsiyon öncesi (b) Ni(II) iyonlarının biyosorbsiyonu sonrası (c) AR97 boyarmaddesinin biyosorbsiyonu sonrası (d) [AR97 + Ni(II)] ikili karışımı biyosorbsiyonu sonrası	130
ekil 4.90. <i>S. acinarum</i> 'un SEM görüntüleri a) Biyosorbsiyon öncesi b) Ni(II) ile biyosorbsiyon sonrası c) AR97 ile biyosorbsiyon sonrası d) [AR97+Ni(II)] ikili karışımları ile biyosorbsiyon sonrası.....	132
ekil 4.91. <i>D. dichotoma</i> 'nın SEM görüntüleri a) Biyosorbsiyon öncesi b) Ni(II) ile biyosorbsiyon sonrası c) AR97 ile biyosorbsiyon sonrası d) [AR97+Ni(II)] ikili karışımları ile biyosorbsiyon sonrası.....	133
ekil 4.92. <i>P. pavonia</i> 'nın SEM görüntüleri a) Biyosorbsiyon öncesi b) Ni(II) ile biyosorbsiyon sonrası c) AR97 ile biyosorbsiyon sonrası d) [AR97+Ni(II)] ikili karışımları ile biyosorbsiyon sonrası.....	134
ekil 4.93. (a) Ticari sodyum aljinatın FTIR spektrumu (a) <i>S. acinarum</i> 'dan ekstrakte edilen aljinatın FTIR spektrumu (b) <i>D. dichotoma</i> 'dan ekstrakte edilen aljinatın FTIR spektrumu (c) <i>P. pavonia</i> 'dan ekstrakte edilen aljinatın FTIR spektrumu	139
ekil 4.94. <i>S. acinarum</i> 'dan ekstrakte edilen aljinatın ¹ H-NMR spektrumu	141
ekil 4.95. <i>D. dichotoma</i> 'dan ekstrakte edilen aljinatın ¹ H-NMR spektrumu.....	142
ekil 4.96. <i>P. pavonia</i> 'dan ekstrakte edilen aljinatın ¹ H-NMR spektrumu	142

SİMGELER DİZİNİ

G°	Serbest enerji değişimi (kJ/mol)
S°	Standart entropi değişimi (kJ/mol)
H°	Standart entalpi değişimi (kJ/mol)
K_c	Adsorpsiyon sisteminin izoterminden elde edilen adsorpsiyon denge sabiti
R	Evrensel gaz sabiti (8.314 J/mol)
T	Mutlak sıcaklık (K)
m	Kullanılan biyosorbent miktarı (g)
V	Çözelti hacmi (L)
C_1	Çözeltinin ilk konsantrasyonu (mg/L, meq/L)
C_2	Çözeltinin son konsantrasyonu (mg/L, meq/L)
C_d	Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)
q_d	Denge anında birim biyosorbent üzerine biyosorplanan madde miktarı (mg/g)
q	Herhangi bir zamandaki biyosorplanmış madde miktarı (mg/g)
t	Zaman (min)
b	Adsorpsiyon enerjisi (L/mol)
Q°	Langmuir Etilerindeki yüzeyde tek bir tabaka oluşturmak için biyosorbent birim kütlede adsorblanan madde miktarı (mg/g)
K_F	Freundlich Etilerindeki biyosorpsiyon kapasitesini (mg / g alg)* (mg /L) ^{-1/nf}
n	Freundlich Etilerindeki biyosorpsiyon şiddetini gösteren bir sabit
R^2	Regresyon katsayısı
t	Zaman (min)
T	Çözelti sıcaklığı (°C, K)
X_0	Biyosorbent derişimi (g/L)
k_2	Yalancı ikinci mertebeden biyosorpsiyon hız sabiti (g/mg.dk)
C_0	Ba langıç boyarmadde /a ır metal derişimi (mg/L)
C	Herhangi bir t anında boyarmadde/a ır metal derişimi (mg/L)
C_s	Biyosorbent yüzeyindeki sıvı faz çözünen derişimi (mg/L)

K_i	Tanecik içi difüzyon hız sabiti ($\text{mg} / \text{g} \cdot \text{min}^{1/2}$)
L	Sınır tabaka difüzyon katsayısı ($\text{m}^2 \cdot \text{min} / \text{g}$)
q_{hes}	Yalancı-ikinci merteye kinetik modelinden hesaplanan dengede birim biyosorbent kütlelerinde adsorplanan boyarmadde/a rır metal miktarı (mg / g)
S	Kütle aktarımının gerçekleştiği spesifik yüzey alanı (m^2 / g)
G	Aljinatın yapısında bulunan guluronik asit monomerleri
M	Aljinat yapısında bulunan manuronik asit monomerleri
FTIR	Fourier Dönü ümlü Kızılötesi Spektroskopisi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopisi
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
$^1\text{H-NMR}$	Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi proton NMR tekni i
h	Planck sabiti
I	Spin kuvantum sayısı

1. GİRİŞ

Gelişen teknoloji ile su kaynaklarında oluşan kirlilikler her geçen gün artmakta ve bu kirlilikler insan sağlığını tehdit eden önemli bir çevre sorunu haline gelmektedir. Endüstriyel atıksular, canlıların besin zincirine girip dokularda birikerek toksik etki yaratan çeşitli boyarmaddeler ve ağır metaller (bakır, gümüş, nikel, kurşun, çinko, kadmiyum, krom vb.) içerirler. Bu nedenle atıksulardaki bu boyarmadde ve ağır metallerin alıcı ortama verilmeden önce çeşitli standartlarda belirtilen düzeye indirilmesi gerekmektedir.

Endüstriyel atıksulardan ağır metal ve boyarmadde giderimi için kimyasal çöktürme, iyon değişimi, ters osmoz, filtrasyon, çöktürme, membran filtrasyonu, adsorpsiyon ve biyosorpsiyon olarak bilinen çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler geliştirilmiştir. Günümüzde atıksulardan ağır metal ve boyarmadde gideriminde biyolojik sistemlerin kullanımı giderek artmaktadır [Ertuğrul ve San, 2009; Singha vd, 2009]. Ekonomik olması, arıtım sırasında ortamda toksik madde oluşumunun önlenmesi nedeniyle biyosorpsiyon oldukça avantajlı bir yöntemdir. Ağır metal iyonlarının biyosorpsiyon yöntemiyle giderilmesinde alg, mantar, maya, bakteri, bazı bitkisel kökenli atıklar, fermentasyon endüstrisi atıkları v.b. çeşitli mikrobiyal biyokütleler kullanılmaktadır. Literatürde algler ile ağır metal ve boyarmadde biyosorpsiyonu çalışmaları genellikle tek tür üzerinedir. Çeşitli veya daha fazla bileşen içeren ortamdaki biyosorpsiyon ile ilgili sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır.

Endüstriyel kirliliklerin, özellikle atıksulardaki boyarmaddeler ve ağır metallerin gideriminde, biyosorpsiyon kapasitesi yüksek, ucuz ve kolay bulunabilen, yüksek yüzey alanına sahip algler kullanılmaktadır. Canlı hücrelerle yapılan çalışmalarda biyosorpsiyon mekanizması ilk olarak, hücre yüzeyinde bulunan karboksil, hidroksil, amino, fosfat, sülfür, ve sülfid gibi fonksiyonel gruplarla metaller veya boyarmaddeler arasındaki etkileşimler sonucu, ağır metal iyonları ve boyarmaddeler hücre yüzeyine adsorplanması şeklindedir. Pasif biyosorpsiyon olarak da adlandırılan bu ilk amaç, metabolizmadan bağımsız gerçekleşmektedir. Pasif

biyosorbsiyon, geri dönüşümlü bir adsorpsiyon – desorpsiyon sisteminin dengesi olup; yüzeye bağlanan ağır metal iyonları ve boyarmaddeler, bağlanma iyonları veya asitler tarafından yüzeyden ayrılabilir. İkinci amaçta ise ağır metal iyonları ve boyarmaddeler hücre membranını geçerek hücreye girmektedirler. Bu amaçla, aktif biyosorbsiyon (biyoakümülyasyon) olarak adlandırılmaktadır. Ölü hücreler tarafından ağır metal ve boyarmadde giderimi temel olarak pasif biyosorbsiyonla gerçekleştirilmektedir.

Bu çalışmada, çeyretili endüstriyel atık sularla alıcı ortama verilen ağır metal iyonlarından nikel(II) iyonları ile boyar maddelerden Acid Red 97'nin tekli ve ikili karışımlarından nikel(II) ve AR97 boyar maddesinin Akdeniz'de kendiliğinden üreyen kahverengi alglerden *Padina pavonia*, *Dictyota dichotoma* ve *Sargassum acinarum*'a biyosorbsiyon yöntemi ile giderimi araştırılmıştır. Bu amaçla Ni(II) ve AR97'nin tekli ve ikili karışımlarından kahverengi alglere biyosorbsiyonuna pH, sıcaklık, çözünmüş oksijen ve biyosorbent derinliği gibi çevresel koşulların etkisi, biyosorbsiyon dengesinin modellenmesi, alglerin giderim kapasitelerinin belirlenmesi, biyosorbsiyona iç ve dış kütle aktarımının etkisi ile incelenen biyosorbsiyon sistemlerine ait termodinamik parametrelerin belirlenmesi çalışmaları gerçekleştirilmiştir. *Sargassum acinarum*, *Dictyota dichotoma* ve *Padina pavonia*'nın biyosorbsiyon öncesi ve sonrası SEM ve FTIR analizleri yapılarak biyosorbsiyon mekanizmasının aydınlatılması hedeflenmiştir. Ayrıca aljinatların biyosorbsiyona etkisini araştırmak amacıyla kullanılan alglerin bünyelerindeki aljinatlar ekstrakte edilmiş; ¹H-NMR spektroskopisi ve FTIR yöntemi ile analizleri yapılmıştır. Aljinatın biyosorbsiyon kapasitesine etkisini incelemek için yapılarındaki M(manuronik asit) ve G(guluronik asit) bloklarının oranı belirlenmiştir.

2. KAYNAK ARA TIRMALARI

2.1. ATIK SULAR

Su, yaşamın temel ögelerinden biridir. Su, bir besin maddesi olmasının yanında, içerisinde bulundurduğu mineral ve bileşiklerle vücudumuzdaki her türlü biyokimyasal reaksiyonların gerçekleşmesinde etkin rol oynamaktadır. Vücudumuzun pH dengesinin korunmasından başlayarak, hücrelerdeki moleküllere ve organellere de olumsuz ortamı oluşturmasına; besinlerin, atık maddelerin ilgili yerlere taşınmasına kadar pek çok görev alır. Bu nedenle susuz hayat düşünülemez. Su canlılığın ve canlılığın her şeyidir. Su, aynı zamanda canlılar için bir yaşam ortamıdır [Akın ve Akın, 2007].

Yeryüzünün 3/4'ünün sularla kaplı olmasına karşın içilebilir nitelikteki su oranı % 0.74 civarındadır. Dünya nüfusunun hızla artması, sanayi ve teknolojinin gelişmesi, çevre bilincinin yeterince yaygınlaşmaması gibi nedenler dünyada içilebilir nitelikteki su miktarının giderek azalmasına neden olmaktadır. Ayrıca, içilebilir nitelikteki su kaynaklarının sorumsuzca kirletilmesi, bu kaynakların geri dönüşümü konusunda büyük sorunları da beraberinde getirmektedir [Akın ve Akın, 2007].

Ekosistemin bir bölümü olan su ortamı, atıklar için bir alıcı ve uzaklaştırıcı olarak kullanıldığında, hava ve toprağa nazaran en fazla kirlenmeye uğrayan bölüm olmuştur. Doğal dengeyi tehdit eden bu kirlenici unsurlar şu şekilde gruplandırılabilir: Organik maddeler, petrol türevleri, yapay tarımsal gübreler, deterjanlar, endüstriyel atıklar, radyoaktivite, inorganik tuzlar, yapay organik kimyasal maddeler, pestisidler ve atık ısıdır [Dakiky vd, 2002].

Su kirliliği fiziksel, kimyasal veya biyolojik kirlilik olarak sınıflandırılabilir. Suyun renk, koku, tat, saflık gibi fiziksel özelliklerinin de işmesi fiziksel kirliliğe, boyarmaddeler, ağır metaller ve inorganik artıklar kimyasal kirliliğe, organik atıklar da algler, küfler ve bakterilerin üremesine ortam oluşturarak biyolojik kirliliğe neden olmaktadır [Dönmez, 2006].

Atık sularındaki kirleticilerin çeşitleri ve derinimleri su kaynağına bağlı olmaktadır. Atık su kaynakları endüstriyel ve evsel atık sular olmak üzere iki türdür. Özellikle kimya, besin, tekstil, kağıt ve deri gibi çeşitli endüstrileri içeren fabrikaların atık suları kentsel atıkların ve kanalizasyon sularının yanında deniz, göl ve akarsu gibi yüzey sularını kirleten bir kaynak haline gelmiştir. Kirleticiler su ortamındaki özelliklerine göre bozunabilen kirleticiler, bozunmayan kirleticiler ve kalıcı kirleticiler olarak sınıflandırılmaktadır [Özer, 1994].

Bozunmayan kirleticiler, kimyasal ve biyolojik bozunmaya uğramadıkları için zamanla derinleşip sadece su kaynağında seyrelme göstermektedirler. Organik atıklarla mikroorganizma içeren atıklar bozunabilen kirleticiler olarak tanımlanmaktadır. Organik atıklar biyolojik olarak parçalanarak daha basit veya kararlı inorganik maddelere dönüşmektedirler [Özer, 1994].

Atıksu arıtımında kent ve endüstride atılan suların kirlilik derecelerinin kullanım yerlerine göre istenilen düzeye indirilmesi amacıyla atıksuların arıtılmasında kullanılan yöntemler üç grupta incelenebilmektedir:

1. Mekanik yöntemler: Bu yöntemler çöktürme (sedimentasyon), yüzdürme (flotasyon) gibi fiziksel işlemleri içermektedir.

2. Biyolojik yöntemler: Doğal ve yapay biyolojik tesislerde, kendi amaçlılığı ile çökmeyen, asılı ya da koloidal taneciklerle çözünmüş organik maddelerin atık

sulardan uzaklaştırılması mikroorganizmalar tarafından sağlanmaktadır. Mikroorganizmalar bu maddelerin bir kısmını enerjiye dönüştürürken, diğer kısmını da yeni hücrelerin biyosentezinde kullanmaktadırlar.

3. Kimyasal yöntemler: Bu yöntemde mekanik arıtmada çöktürülmesi ve giderilmesi mümkün olmayan maddelerin çeşitli kimyasal maddelerle ortamdan uzaklaştırılması sağlanmaktadır.

Aktif karbon adsorpsiyonu, iyon değişimi, çözücü ekstraksiyonu, ters ozmoz, elektrodializ, kimyasal indirgeme ve yükseltgeme gibi fizikokimyasal yöntemler suların daha ileri düzeyde arıtılması amacıyla kullanılan yöntemlerdir [Özer, 1994].

2.2. BOYARMADDELER

2.2.1. Boyarmadde İçeren Atık Sular ve Arıtım Yöntemleri

Tekstil, kozmetik, gıda, kağıt, deri ve gıda endüstrileri atık suları fazla miktarda sentetik boya içermektedir. Tekstil endüstrisinde alıcı ortama verilen de arj suları diğer endüstrilere göre oldukça fazla miktardadır [Kaykılıoğlu ve Debik, 2006].

Tekstil atık suların doğrudan ortama de arj edilmesi kontrolsüz anaerobik artlarda toksik - kanserojen aromatik aminleri oluştuğundan yanısıra estetik açıdan da çevreye zarar vermektedir [Karapınar ve Kargı, 1998].

Boyarmaddelerin sentezinde yapısal olarak çok çeşitli kimyasallar kullanılmaktadır. Atık sularla alıcı ortama verilen boyarmaddelerin ısı, tuz, su ve yükseltgeyici ajanlara karşı dirençli olması nedeniyle giderimi oldukça güçtür.

Ortamda az miktarda bulunması bile suyu renklendirir ve ekosistemi olumsuz yönde etkilemektedir [Özer vd, 2006].

Endüstriyel tekstil atık sularından boyarmadde giderimi için fiziksel ve kimyasal yöntemlerle yapılmaktadır. Tekstil endüstrisi atık sularının arıtılması için geliştirilen teknolojiler Çizelge 1’de verilmiştir [Philippe vd, 1998].

Çizelge 1. Tekstil endüstrisi atık sularının arıtılması için kullanılan teknolojiler

Proses	Arıtma Kademesi	Uygulama Durumu	Performans	Sınırlama
Fenton prosesi	Ön arıtma	Güney Afrika’da büyük ölçek tesisler mevcut.	Çok iyi renk giderimi, Düşük ilk yatırım ve işletme maliyeti.	Toksik çamur oluşumu
Elektroliz	Ön arıtma	Pilot ölçek çalışıyor	Çok iyi renk giderimi, Ucuz.	Köpük oluşumu, Elektrot ömrü kısa
Flotasyon	Ön arıtma	Laboratuvar ölçek çalışıyor.	%90 renk giderimi, %40 KO giderimi, Ucuz.	
Membran	İkinci kademe veya ileri arıtma	Güney Afrika’da kullanımı yaygın	Yüksek performans, Su ve kimyasal madde geri kazanımı.	Konsantrinin arıtımı ve bertarafı zor ve pahalı
Aktif çamur	İkinci kademe arıtma	Yaygın kullanım.	KO ve N giderimi	Yüksek kalıcı KO ₂ , N, renk ve yüzey aktif maddeler.
Anaerobik + Aerobik	İkinci kademe arıtma	Çok az tesis mevcut.	Düşük KO ₂ , renk ve toksik madde giderimi	
Biyofilm Reaktörler	İkinci kademe arıtma	Çin’de bazı pilot ölçek tesisler mevcut	Çok iyi renk giderimi	
Mantar / H ₂ O ₂	İkinci kademe arıtma	Laboratuvar ölçek	Çok iyi renk giderimi, Su geri kazanımı	
Koagülasyon- Flokülasyon	Ön, ikinci kademe veya ileri arıtma	Çok yaygın kullanım	Çok iyi renk giderimi, Su geri kazanımı	Her zaman etkili değildir, Çamur problemi
Ozon	İleri arıtma	Büyük ölçek tesisler mevcut	Çok iyi renk giderimi, Su geri kazanımı	Pahalı, Aldehit oluşumu
Sorpsiyon (karbon,kil, biyokütle)	Ön veya ileri arıtma	Sorbent tipine bağlı olarak laboratuvar veya tam ölçek	Yeni sorbentler etkili ve ucuz, Su geri kazanımı	Yüksek bertaraf ve rejenerasyon maliyeti
Fotokataliz	İleri arıtma	Pilot ölçek çalışıyor	Düşük renk ve toksik madde giderimi	Sadece son adımda kullanılır.

2.2.2. Boyarmadde Özellikleri

Maddelere renk veren ve kendisi de renkli olan maddeler boyarmaddeler olarak tanımlanmaktadır. Boyarmaddeler renkli olmaları ve elyaf üzerine bağlanabilme özelliklerinden dolayı tekstil boyama prosesinde kullanılmaktadır. Boyarmaddelerin yapılarındaki hidrokarbonlar renksizdir fakat bu hidrokarbonlara kromofor denilen doymamış hidrokarbonlar bağlanmasıyla boyarmadde renkli hale gelmektedir. Bu gruba tabii hidrokarbonlara kromojen denilmektedir. Boyarmadde molekülünde kromofordan başka oksokrom adı verilen amino (-NH₂), yer değiştiren amino (-NHR, -NR₂), hidroksil (-OH), metoksil (OCH₃), sülfonik (-SO₃H) ve karboksil (-COOH) grupları bulundurmaktadır [Özcan, 1978]. Kromojenlerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması Çizelge 2'de verilmiştir.

Çizelge 2. Kimyasal yapılarına göre kromojenler [Zollinger, 1991].

Kimyasal yapı grupları	Çerdikleri bağlar
Nitroso grubu	-NO (veya =N-OH)
Nitro grubu	-NO ₂ (veya =NO·OH)
Azo grubu	-N=N
Etilen grubu	=C=C=
Karbonil grubu	=C=O
Karbon-azot grubu	=C=NH ve -CH=N-
Kükürt grubu	=C=S ve C-S-S

Boyarmaddeler kimyasal yapılarına ve uygulama yöntemlerine göre sınıflandırılırlar. Kimyasal yapılarına göre; azo, antrakınon, indigo, polimetin, arilkarbonyum, ftalosyanin, nitro ve sülfür boyarları olarak, uygulama yöntemlerine göre ise; anyonik, katyonik, do rudan, dispers, vat ve reaktif boyarmaddeler olarak sınıflandırılabilir [Zhang vd, 2005].

Boyarmaddeler kimyasal yapılarına göre sınıflandırıldı ında en geni grupta azo boyarmaddeleri yer almaktadır. Azo boyarmaddeleri, elde edilmelerinin kolay olması, boyama kapasitesi çok yüksek olması, geni renk aralı na sahip olması sebebiyle çok tercih edilmektedir. Azo boyarmaddelerinin mavi-mor renk aralı ında donuk renk vermeleri tek dezavantajı olmasına kar ın heter halkalı bile enler kullanılmasıyla parlak renkler elde edilerek bu dezavantaj ortadan kaldırılmı tır.

Azo- boyarmaddeleri genel olarak $Ar-N=N-R$ ekilde formüllendirilmektedir.

Burada R: Aril, heteroaril veya enolle ebilen alkildir. Renk iddetleri dü ük olan azo boyar maddeler alifatik grup içermektedir. Renk tonları geni bir spektruma sahiptir. Azo grubu, do al boyarmaddelerin hiçbirinde bulunmamaktadır. Bu sınıf boyarmaddelerin hepsi sentetik olarak elde edilmektedir [Ba er ve nancı, 1989].

Boyarmaddeler, moleküldeki azo grubuna göre mono-, dis-, tris- azo boyarmaddeleri olarak tanımlanırlar. Üç veya daha fazla azo boya içerenlere poliazo boyarmaddesi de denilir [Ba er ve nancı, 1989].

Azo grubu boyarmaddeler 2 ekilde sınıflandırılabilir.

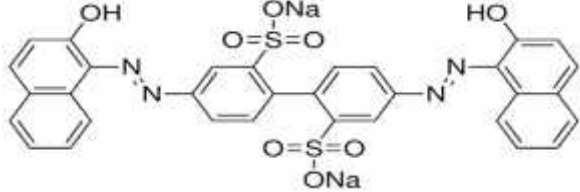
- Uygulama için ta ıdı ı etkin grup ve özelliklerine göre;
 1. Anyonik azo boyarmaddeleri
 2. Katyonik azo boyarmaddeleri
 3. Azoik (inki af) azo boyarmaddeleri
 4. Dispersiyon azo boyarmaddeleri
 5. Pigment azo boyarmaddeleri
 6. a. Hidrofob çözücülerde çözünen azo boyarmaddeleri
 - b. Ya larda çözünen azo boyarmaddeleri

➤ Moleküllerinde yer alan azo grubu sayısına göre;

1. Monoazo boyarmaddeleri
2. Disazo boyarmaddeleri [Baker ve Banerji, 1989].

Azo asit boya, Acid Red 97, kirletici modeli olarak seçildi çünkü bu boya sadece biyorefrakter kirletici değil ayrıca tekstil endüstrisinde geniş ölçüde kullanılır [Kayan vd, 2010]. Acid Red 97 boyarmaddesinin özellikleri Çizelge 3'de verilmiştir.

Çizelge 3. Acid Red 97 boyarmaddesinin özellikleri [www.sigmaaldrich.com].

Boyarmadde	Acid Red 97
Molekül yapısı	
Molekül Formülü	$C_{32}H_{20}N_4Na_2O_8S_2$
Molekül Ağırlığı	698.63 g/mol
CAS Numarası	22890
Dalga Boyu (UV)	497 nm

2.3. AĞIR METALLER

2.3.1. Ağır Metal İçeren Atık Sular ve Arıtım Yöntemleri

Günümüzde ağır metal birikimi önemli sorun haline gelmektedir. Ağır metaller sulara hem çözünmüş hâlinde birikebilir gibi hem de çözünmeden su diplerinde toplanmaktadır. Metalik kirlenmeler, organik kirlenmeler gibi kimyasal ve biyolojik yollarla parçalanamazlar. Sadece bir metal bileşeni bir başka bileşene dönüştürülebilir. Her ne şekilde dönüşürse dönüşür ağır metal iyonu ortamda bulunmaktadır. Bu dönüşümler sırasında bir metalin çok toksik ve suda çözünen bir

bile i i de meydana gelebilmektedir. Ayrıca metalik kirlenmeler konveksiyon, rüzgar ve sular aracılığıyla bir yerden başka bir yere sürüklenmektedir [Gündüz, 2004]. Denizde yapılan araştırmalar Se, Fe, Mn, Ce, Co gibi elementlerin yer kabuğundan sulara karışımı; Mg, K ve Ca elementleri deniz suyunun doğal bileşenleri olup hava ortamına deniz aracılığıyla geçtiğini göstermektedir. Buna karşılık Zn, Cu, Cd, Hg, Sb, Ag, As, Pb, Cr ve Se gibi kronik ve akut zehirliliği yüksek elementlerin ise atmosfere insan eliyle karışımından anlaşılmaktadır [Gündüz, 2004].

Toksik maddeler metallerin gıda yapısında birikmektedir. Birikme sonucu metallerin konsantrasyonları sudaki ve havadaki mevcut metal konsantrasyonunun çok üstüne çıkabilmektedir. Toksik metal ihtiva eden bir gıdayı alan insan veya hayvan zehirlenebilmektedir [Engül ve Müezzinoğlu, 2001].

Ayrıca metal kirliliği içeren atık sular; genellikle asidik, suda çözünür ve bu suya ihtiyaç duyan canlılar için çok zehirlidir ve kendi kendine temizlenme veya arıtmada etken mikroorganizmaları öldürücü nitelikte inorganik sulardır. Kirliliğe neden olan arsenik, civa, kurun, krom, kadmiyum, nikel, demir, bakır, çinko gibi ağır metal iyonları radyoaktif elementlerdir. Ayrıca metal kirliliği içeren bazı endüstriler; maden endüstrisi, metal endüstrisi ve sanayi tesisleridir.

Maden Endüstrisi: Kömür ve diğer maden ocaklarının çalıştırılması için, madende çıkarılarak atılması gereken maden drenajları alüminyum, mangan ve diğer ağır metal iyonlarını içermektedir. Bakır, çinko, kurun, krom, gümüş, altın, uranyum gibi madenleri içeren cevherlerin topraktan çıkarılması, temizlenmesi, örnektirilmesi ve saflaştırılması sırasında oldukça fazla su kullanılmaktadır ve bu sularda yüksek derişimlerde metal iyonları bulunmaktadır.

Metal Endüstrisi: Bu endüstrilerin fiziksel ve kimyasal proseslerinde fazla miktarda su kullanılmaktadır ve atık suları içinde metal iyonlarını bulmaktadır.

Diğer Sanayi Tesisleri: En fazla ağır metal kirliliği ve zehirliliği içeren atık sular, sanayi tesisleri atık sularıdır. Metal kaplama sanayi, otomotiv fabrikaları, elektrik, elektronik, mutfak ve ev eşyaları üreten sanayi tesisleri, boru, kapsül, tüfek, makine ve boya endüstrileri atık suları bu gruba girmektedir [Uysal, 2004].

Ağır metal iyonu içeren atık suların arıtılması genellikle işletmenin kapasitesine, atık suyun debisine ve özelliklerine, işletmedeki arıtma tesisi ve kullanılan yöntemlere bağlı olarak, kimyasal olarak metal iyonunun çökebilen bir bileşime dönüştürülmesi temeline dayanmaktadır. Atık sudaki ağır metal kirliliğini kabul edilebilir seviyelerde azaltmak için ekonomik ve pratik olmayan bu yöntemler kullanılmaktadır. Ancak endüstriyel atık suların içerdikleri metallerin ekonomik olarak geri kazanılması, kullanımda bu metaller için ikincil bir kaynak oluşturulabilmektedir. Bu amaçla mikroorganizmaların atık sulardaki ağır metal iyonlarının ekonomik olarak giderimi ve geri kazanımında kullanılması mümkündür [Özer, 1994].

2.3.2. Nikel (II) iyonu

Nikel gümüşümsü metal renkli sert bir metaldir. Sularda kirliliğe neden olan ağır metal, yer kabuğunun ağırlıkça %2'sini oluşturmaktadır. Doğada nadir olarak element halde bulunur. Nikelin dünya ihtiyacının büyük bir kısmı 1957'den beri Kanada'daki (Quebec) zengin bir nikel kaynağından sağlanmaktadır. Diğer önemli nikel üreticileri, Küba, Rusya, Çin ve Avustralya'dır. 1991 yılında, nikelin dünyadaki toplam üretimi 923000 ton'dur.

Homojen olarak dağıldığı kabul edilirse nikelin denizlerdeki deriniminin 7 mg/m^3 olduğu bilinmektedir. Toplam okyanus hacminin $1.39 \times 10^{18} \text{ m}^3$ olduğu kabul edildiğinde, okyanusların toplam nikel içeriği 9.7 gigaton olarak hesaplanmaktadır [Schenk vd, 1982].

Az miktarda ağır metallerin bazıları biyolojik yaşamın devamlılığı için gereklidir ve yeterli miktarlarda bulunmadıklarında mesela alglerin büyümesini sınırlamaktadır. Bu metallere herhangi birinin fazla miktarlarda bulunması ise sucul organizmalara ve insanlara toksisiteyi sebebiyle suyun faydalı kullanımını etkilemektedir. İnsan sağlığının korunması için çeşitli ağır metallerin doğal sularında bulunması gereken konsantrasyonları Çizelge 4'de gösterilmektedir [Eltem, 2002].

Çizelge 4. İnsan sağlığının korunması için çeşitli ağır metallerin doğal sularında bulunması gereken konsantrasyonları

Metal	mg/m^3	$\mu\text{mol/m}^3$
Civa (Hg)	0.144	0.72
Kurşun (Pb)	5	24
Kadmiyum (Cd)	10	89
Selenyum (Se)	10	127
Talyum (Tl)	13	64
Nikel (Ni)	13.4	228
Gümüş (Ag)	50	464
Mangan (Mn)	50	910
Krom (Cr)	50	962
Demir (Fe)	300	5372
Baryum (Ba)	1000	7281

Az miktarda metal iyonları ve boyarmadde içeren atık sulardan bu çözünenlerin giderilmesinde kullanılan geleneksel yöntemler; kimyasal çöktürme, iyon deşimi, aktif karbon ile adsorpsiyon, ters osmoz, filtrasyon ve membran teknolojileri şeklinde sıralanabilmektedir. Bu klasik yöntemler ile ortamdaki çözünen maddeler tam olarak giderilemeyebilmektedir. Bunun dışında bu tekniklerin; pahalı ekipman ve takip sistemleri gerektirmesi, fazla kimyasal ve enerji ihtiyacının olması, toksik çamur ve diğer atık ürünler oluşması gibi dezavantajları bulunmaktadır [Geçgel, 2009].

Az miktarda metallerin ve boyarmaddelerin aktif karbon kullanılarak adsorpsiyon ile giderimi bilinen en etkin yöntemdir. Fakat aktif karbonun pahalı ve rejenerasyonun zor olması endüstriyel atık su arıtımında kullanımını zorlaştırmaktadır. Aktif karbona alternatif adsorbentlerle az miktarda metal iyonlarının ve boyarmaddelerin giderimi ile ilgili çok sayıda araştırma yapılmaktadır. Aktif karbon adsorpsiyonuna alternatif olabilecek ucuz ve verimli yöntemlerden biri de çeyitli tür mikroorganizmalarla biyosorpsiyondur. Son yıllarda atık sulardan, çeşitli endüstri atıkları, ölü bakteriler, mayalar, mantarlar ve algler ile boyarmadde ve metal iyonları giderimi üzerine yapılan biyosorpsiyon çalışmalarında yüksek verimler elde edilmiştir [Geçgel, 2009].

2.4. ADSORPSİYON

Atom, iyon ya da moleküllerin bir yüzey üzerinde birikimi veya derinliğini artırması adsorpsiyon olarak tanımlanmaktadır. Çözünmüş maddenin katı yüzeyinde tutunması için, çözünmüş maddenin çözüldüğü ortamdan alınması, çözünenin katı yüzeyinden uzaklaşması ve çözünmüş maddenin yüzeye bağlanması gerekmektedir. Bu bağlanmada yüzeyde tutunan maddeye adsorplanan (adsorbat), yüzeyinde tutunan maddeye ise adsorplayıcı (adsorban) denmektedir. İyi bir adsorplayıcının temel özelliği birim kütlede geniş yüzey alanına sahip olmasıdır [Clark vd, 1989].

Çözünmüş bir bileşimin aktif karbon tarafından adsorpsiyonu dört adımda gerçekleşmektedir. İlk olarak gaz veya sıvı fazda bulunan adsorplanan, adsorplayıcıya da içine alan bir film tabakası içine difüze olmaktadır. İkinci adımda, adsorplanan adsorplayıcı yüzeyinde ince film oluşturulmaktadır. Üçüncü adımda ise, adsorplananın karbon gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru hareketini içermektedir. Adsorplanan, gözenek yüzeyine bağlandıktan sonra tutunma meydana gelmektedir ve bu da son adımı oluşturmaktadır [Clark vd, 1989].

Sıvı-katı adsorpsiyonu su ve atık su arıtım uygulamalarında kullanılan adsorpsiyon tipi olup, suda çözünmüş maddelerin ara yüzeyde birikimi, adsorbat ve çözücü arasındaki relatif çekim kuvvetlerine bağlıdır. Su içinde bulunan polar olmayan moleküller adsorbent-sıvı arasındaki ara yüzeylere doğru hareket etmektedir. Sonuçta çözücünün yüzey gerilimi azalır ve adsorbent yüzeyi ıslanır [Clark vd, 1989].

Adsorpsiyon yüksek sıcaklıklarda kimyasal etkileşim sonucu meydana gelmektedir; bağların kuvveti ve bağlar arasındaki enerji yüksektir. Kimyasal adsorpsiyonda partiküller bağlar aracılığıyla yerleşir, fiziksel adsorpsiyonda bağoluşumu yoktur ve çekim kuvveti etkilidir. Kimyasal adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyona göre daha kuvvetlidir [Clark vd, 1989].

Adsorpsiyon tipleri fiziksel, kimyasal ve iyon değişimi adsorpsiyonu içindedir. Adsorpsiyon verimi pH'a, yüzey alanına, adsorbantın yapısına, sıcaklığa, ve karışım özelliğine göre değişmektedir. Aktif karbon, adsorpsiyon uygulamalarında en yaygın olarak kullanılan adsorbenttir. Aktif karbonun asidik, bazik ve dispers boyalar için uygun olduğu ancak direk boyalarda renk gideriminde veriminin düşük olduğu bilinmektedir [Bağcı vd, 1998].

2.4.1. Adsorpsiyon Tipleri

Adsorpsiyon tiplerinin belirlenmesinde etkili olan faktörler, sıvının adsorbanta do ru elektriksel çekimi, Van der Waals çekimi ve kimyasal yapıdır. Bunlar sırasıyla iyon de i imi adsorpsiyonu, fiziksel, kimyasal ve biyolojik adsorpsiyondur [engül ve Küçükgül, 1997].

2.4.1.1. İyon De i imi Adsorpsiyonu

De i im adsorpsiyonu, maddenin iyonlarının elektrostatik çekim sonucu yüzeyindeki yüklü alanlara do ru yüzeyde birikmesidir ve iyon de i imine dayanan bir adsorpsiyondur. De i im adsorpsiyonu temelde bir adsorbat ile yüzey arasındaki elektriksel çekim ile olmaktadır. Zıt yüke sahip adsorbat ile adsorban yüzeyinin birbirini çekmesi önem kazanmaktadır. Elektrik yükü fazla olan iyonların ve küçük çaplı iyonlara göre daha iyi adsorbe oldu u söylenebilir [engül ve Küçükgül, 1997].

2.4.1.2. Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, Van der Waals kuvvetleri ya da moleküller arası dü ük çekim gücünden meydana gelmektedir. Adsorbe olan molekül katı yüzeyinin belirli bir yerine ba lanmamı tır, yüzey üzerinde hareketli durumdadır. Fiziksel adsorpsiyon genellikle geri dönü ümlüdür. Fiziksel adsorpsiyonda denge çok kolay kurulmaktadır. Su ve atık sulardaki birçok kirleticinin ve gazların adsorbent üzerine adsorpsiyonu fiziksel adsorpsiyondur. Fiziksel adsorpsiyonla adsorban yüzeyine ba lanan molekül veya iyonun yapısı de i mez ve ba landı ı yüzeyde nispeten hareketlidir. Adsorpsiyon dengesi geri dönü ümlüdür ve enerji ihtiyacı oldukça azdır. Adsorpsiyon enerjisi 40 kJ/mol'den küçüktür. Bu tip adsorpsiyon tipinde, adsorplanmı tabaka birden fazla molekül kalınlı ında olabilmektedir [engül ve Küçükgül, 1997].

Adsorpsiyonun miktarı, sıcaklığın artmasıyla adsorbe edilen bileşimin kritik sıcaklığının biraz yukarısına çıktığı durumlarda hızlı bir şekilde azalmaktadır. Fiziksel adsorpsiyon tersinir olduğu için konsantrasyonun düşmesiyle adsorbe olan molekül yüzeyden ayrılmaktadır [Engül ve Küçükgül, 1997].

2.4.1.3. Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyonda, adsorbent ve adsorbat arasında kimyasal bağlanma olmaktadır. Bu genellikle kovalent bağdır. Adsorpsiyon tek tabakalıdır, yüzeyde moleküllerin bağlanacağı aktif noktalar bitince adsorpsiyon durur. Bu esnada açığa çıkan aktivasyon enerjisi 40–2000 kcal/mol'dür. Kimyasal adsorpsiyon spesifik olup, fiziksel adsorpsiyondaki kuvvetlerden daha etkili kuvvetler tarafından gerçekleştirilir. Kimyasal adsorpsiyon genellikle tersinir değildir. Fakat yüksek sıcaklıklara ısıtma ile molekül ayrılması sağlanır [Tanyolaç ve Çelebi, 1992].

2.4.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Temel Faktörler

Adsorbant maddenin fiziksel ve kimyasal özellikleri, adsorbant maddenin fiziksel ve kimyasal özellikleri ve adsorpsiyonun gerçekleştiği ortamın karakteristiği adsorpsiyon veriminin etkileyen temel faktörlerdir. Bu ana başlıklar aşağıdaki biçimde özetlenebilmektedir [Tanyolaç ve Çelebi, 1992].

1. Adsorbantın özellikleri

- a. Parçacık büyüklüğü (Yüzey alanı)
- b. Gözeneklerin yapısı ve gözenek büyüklüğünün dağılımı
- c. Adsorbantın miktarı ve yüzey özellikleri

2. Adsorbantın özellikleri

a. Sıvı içerisindeki çözünürlüğü

b. Moleküler büyüklüğü

c. Moleküler yapısı

d. Sıvı içindeki derinliği

3. Ortamın özellikleri

a. Sıcaklık

b. pH

c. Zaman

d. Ortamdaki diğer çözünmüş maddeler

2.4.3. Adsorpsiyon Dengesi

Aktif karbon, silikajel veya zeolitler gibi diğer adsorbentlerin adsorpsiyon mekanizması iyon değişimi kadar kolay olmamaktadır. Birkaç diğer proses bir arada yer alabilmektedir. Van der Waals kuvvetleri veya iyon atraksiyonu prosesi etkileyebilmektedir. Bunlar üzerinde çalışmalar yapılmış ve diğer izoterm türleri bulunmuştur ve bu izoterm türleri ortaya koyan modelleri kullanılmaktadır. Su ile ilgili çalışmalarda genellikle kullanılan üç model vardır. Bunlar Freundlich, Langmuir ve Temkin izoterm türleridir. Kesikli (batch) reaktör çalışmasında, adsorbantın üzerinde tutulan iyonların konsantrasyonunu bulabilmek için kütle dengesi formülünden faydalanılmaktadır. Etilik 2.1'de kütle dengesi etilisi verilmiştir.

$$q_d m = V(C_1 - C_2) \quad (2.1)$$

q_d : Adsorbent üzerinde tutulan maddelerin konsantrasyonu (mg/g, meq/g)

m : Kullanılan adsorbanın miktarı (g)

V : Çözelti hacmi (L)

C_1 : Çözeltinin ilk konsantrasyonu (mg/L, meq/L)

C_2 : Çözeltinin son konsantrasyonu (mg/L, meq/L)

Sabit sıcaklıkta, çözeltinin denge halindeki konsantrasyonu ile adsorbantın üzerinde tutulan maddelerin konsantrasyonunun bir grafikte ifade edilmesiyle izoterm elde edilmektedir. Adsorpsiyon prosesi birkaç deneye ayrılmış izoterm modeliyle tanımlanmaktadır fakat özellikle sıvı ortamda gerçekleştirilen adsorpsiyon için en yaygın olarak kullanılan izoterm Langmuir ve Freundlich izotermidir.

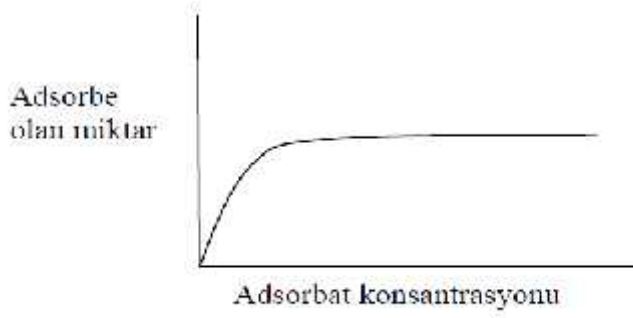
2.4.3.1. Langmuir izotermi

Langmuir izoterm modeli, homojen yüzeylerdeki adsorpsiyon için uygulanmaktadır.

Bu izotermde,

- Adsorbent yüzeyinde aynı enerjiye sahip belli sayıda aktif bölgeye sahiptir. Aktivasyon enerjisi her bölgede sabittir.
- Adsorpsiyonun yüzeyi tek bir madde tabakası ile sınırlıdır.
- Adsorbent yüzeyine bağlanan tüm molekülün hareketsiz bir şekilde doymuş bir tabaka oluşturduğunda maksimum adsorpsiyon gerçekleşmektedir.
- Adsorplanan maddenin konsantrasyonu ve adsorbentün örtülmemiş yüzeyi ile adsorpsiyon hızı doğru orantılıdır [Langmuir, 1916].

Langmuir izoterminde adsorpsiyon, adsorplanan maddenin bağımlılığı ile doğrusal şekilde artar. Şekil 2.1'de görüldüğü gibi yüzey tek tabaka ile maksimum doyma noktasına ulaştığında yüzeydeki madde miktarı sabit kalmaktadır. Yüzeydeki adsorplanmış molekül sayısı desorpsiyon hızı ile doğru orantılıdır.



Şekil 2.1. Maksimum doyma noktasında yüzeye tutunan madde miktarı

Langmuir tarafından verilen ve kuramsal bir bağıntı olan Langmuir izoterm denklemini gaz – katı adsorpsiyonunda her basınç aralığında kullanılmaktadır. Empirik Langmuir tarafından kinetik, Volmer tarafından termodinamik ve Fowler tarafından da istatistiksel olarak türetilmiştir [Satterfield, 1980].

Langmuir izotermi ifade eden denklem;

$$C_d / q_d = (C_d / Q^0) + Q^0 * b \quad (2.2)$$

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

q_d : Birim adsorbant üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

b : Adsorpsiyon enerjisi (L/mol)

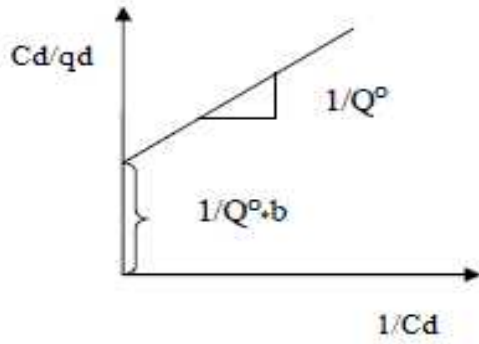
Q^0 : Yüzeyde tek bir tabaka oluşturmak için biyosorbentin birim kütlelerinde adsorplanan madde miktarı (mg/g)

Langmuir izotermini ifade eden denklem doğrusallaştırılarak iki farklı şekilde ifade edilmiştir;

$$1/q_d = [(1/Q^0) + 1/(b Q^0) * 1/C_d] \quad (2.3)$$

$$C_d/q_d = [1/(b Q^0) + C_d/Q^0] \quad (2.4)$$

Langmuir izoterminin grafiksel ifadesi ekil 2.2'de sunulmuştur [Satterfield, 1980].



ekil 2.2. Langmuir izoterminin grafiksel gösterimi

2.4.3.2. Freundlich izotermini

H. Freundlich tarafından 1907'de önerilen Freundlich izotermini adsorplanan madde miktarı ile denge derişimini ilişkilendiren bir denklemi göstermek üzere genellikle sıvı çözeltilerden adsorpsiyonu ve gazların adsorpsiyonu için de kullanılmaktadır [Sarıkcı, 1993].

Freundlich izotermi, adsorpsiyon ısısının yüzey örtüsü ile logaritmik olarak azaldığını kabul etmektedir ve bu eşitlik (2.5) ile verilen denklem ile ifade edilmektedir [Sarıkcı vd, 1993].

$$q_d = K_F C_d^{1/n} \quad (2.5)$$

Freundlich izoterm denkleminin her iki yanının da logaritması alınarak doğrusal hale getirilir ve eşitlik (2.6)'deki gibi ifade edilir.

$$\ln q_d = \ln K_F + (1/n) \cdot \ln C_d \quad (2.6)$$

C_d : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan madde konsantrasyonu (mg/L)

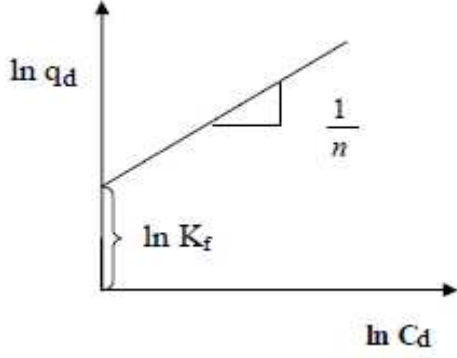
q_d : Birim adsorbant üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

K_F : Adsorpsiyon kapasitesini

n : Adsorpsiyon şiddetinin ölçüsü

Freundlich eşitliği bir çok adsorpsiyon verisini tanımlamak için geliştirilmiş ampirik bir eşitliktir. Bu eşitlik, Langmuir eşitliğindeki b , enerji sabitindeki heterojen yüzey enerjisi için özel bir durumu belirtmekte ve adsorpsiyon ısısının değişimine bağlı olan yüzey örtüsünün fonksiyonu olarak da ifade edilmektedir [Freundlich, 1906].

Freundlich izoterminin grafiksel ifadesi ekil 2.3'te sunulmu tur.



ekil 2.3. Freundlich izoterminin grafiksel gösterimi

Freundlich e itli i, adsorpsiyon verilerini Langmuir e itli indan daha do ru tanımlamaktadır. Çünkü deneysel olarak belirlenmi n ve K_F de erleri tüm deri imler için aynı de ildir. Model geli tirilirken adsorbe edici yüzey heterojen olmasına kar ın homojen kabul edilmi ve adsorbe olan moleküllerin arasındaki etkile im ihmal edilmi tir. Endüstriyel atık suları için Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri yaygın olark kullanılmaktadır [Kobyay, 2004; Ho vd., 2005; Allen vd., 2004; Jumasih vd, 2005].

2.5. B YOSORBS YON

Biyosorbsiyon biyolojik maddelerin sulu çözeltilerdeki atık maddeleri hücre yüzeyi veya içinde akümüle etmesi olarak tanımlanmaktadır. Biyolojik maddeler; bakteriler, algler, mantarlar, küfler vb. canlılardır [Stenberg ve Dron, 2002]. Bu biyokütellerin yapısında sülfat, karboksil, fosfat ve amino grupları gibi farklı fonksiyonel gruplar bulunmaktadır. Bu biyoküteller arasında mikrobiyolojik üretim sonucu ortaya çıkan biyoküteller, eker üretiminde ortaya çıkan atıklar, yengeç kabu u, yemi kabukları, çay yapra ı atıkları, pirinç kabukları vb. maddeler yer almaktadır [Chubar vd, 2004].

Biyosorbentler, alg, fungi, ya da bakteri gibi doğada çok bulunan biyokütlelerin asit ve/veya baz çözeltisi ile yıkanarak öldürülmesi, daha sonra kurutulup elenmesiyle elde edilmektedir [Volesky ve Vieira, 2000].

2.5.1. Algler

Canlılar alemi genel olarak üç grupta incelenmektedir.

1. Protista

Bu gruptaki canlılar da iki sınıfa ayrılır.

a. Bakteriler ve mavi-yeşil alglerden oluşan prokaryotlar sınıfı: Bunlar en ilkel, tek hücreli canlılardır [Özer, 1991].

b. Mantarlar (apkalı mantarlar, küfler ve mayalar), algler ve protozoalardan oluşan ökaryotlar sınıfıdır ve prokaryotlardan daha gelişmiş canlılardır.

2. Bitkiler

3. Hayvanlar

İkinci ve üçüncü gruptakiler gelişmiş canlı, birinci gruptakiler ise mikroorganizmalar olarak adlandırılmaktadırlar [Özer, 1991].

Su ortamında algler, primer üretici canlılar olarak tanımlanmaktadır. Karbondioksit ve suyun da etkisi ile karbohidratlara yapılarındaki pigmentleri sayesinde çevirirler, böylece su ortamındaki besin değeri ve çözünümlü oksijen oranının artmasını sağlayarak kendi gelişimlerini gerçekleştiren besin zincirinin ilk halkasını oluştururlar [Sharma, 1986].

Kutuplardan sıcak su kaynaklarına kadar dünyanın hemen her yerinde, alglere rastlanmaktadır. Alglerin bir kısmı tek bir hücreden bazıları ise birden fazla hücrenin bir araya gelmesiyle oluşan, dikey şekillere sahip kolonilerden meydana gelmişlerdir [Sharma, 1986].

Algler genellikle morfolojilerine ve boyutlarına bağlı olarak iki gruba ayrılırlar; bunlar mikroalgler ve makroalglerdir [John vd, 2011].

Mikroalgler, tek hücreli mikroskopik, fotosentetik organizmalardır. Makroalgler ise bunun zıttına daha yüksek bitkilerin yaprakları ve köklerine benzeyen yapılara düzenlenmiş çok hücrelilerden oluşur [John vd, 2011].

Su yosunları, besin veya phyocolloid üretimi için okyanuslardan yıllık 2 milyon ton civarında hasat edilen biyokütle kaynağı olarak bilinmektedir [Özer vd, 2006].

Büyük çamur temizleme proseslerine olan ihtiyacı ortadan kaldırmak için atık su temizlemede sulu çözeltilerden kirletici maddelerin adsorpsiyonu önemli rol oynamaktadır. En çok kullanılan endüstriyel adsorbent aktif karbondur. Fakat yenileme kolay olmadıkça aktif karbon pahalı bir malzemedir. Adsorpsiyon sisteminin maliyetini azaltan ucuz alternatif adsorbent araştırılmaktadır. Çeşitli malzemeler kömür, uçucu kül, tahta, silikajel, pirinç kabuğu, pamuk artığı, vb. renk giderimi için sulu çözeltilerden boyaların giderilmesi için incelenmiştir. Bakteri, mantar, alg gibi mikroorganizmaların gen türlerinin canlı yada aktif olmayan formu aktif karbona alternatif adsorbent olarak kullanılabilir. Alg, hem taze ve tuzlu suda ucuz var olması, nispeten yüksek yüzey alanı, yüksek bağlayıcı benzerlikten dolayı potansiyel olarak uygun bir biyosorbenttir. Algde biyosorpsiyon, temelde kompleksleme ve elektrostatik benzerlikte rol oynayabilen hücre duvarı özelliğine dayandırılmaktadır. Çözenmeyen malzemelerin ayrılması için güvenilir oldu. İnanılan hidroksil, karboksilat, amino ve fosfat gibi çeşitli kimyasal gruplar

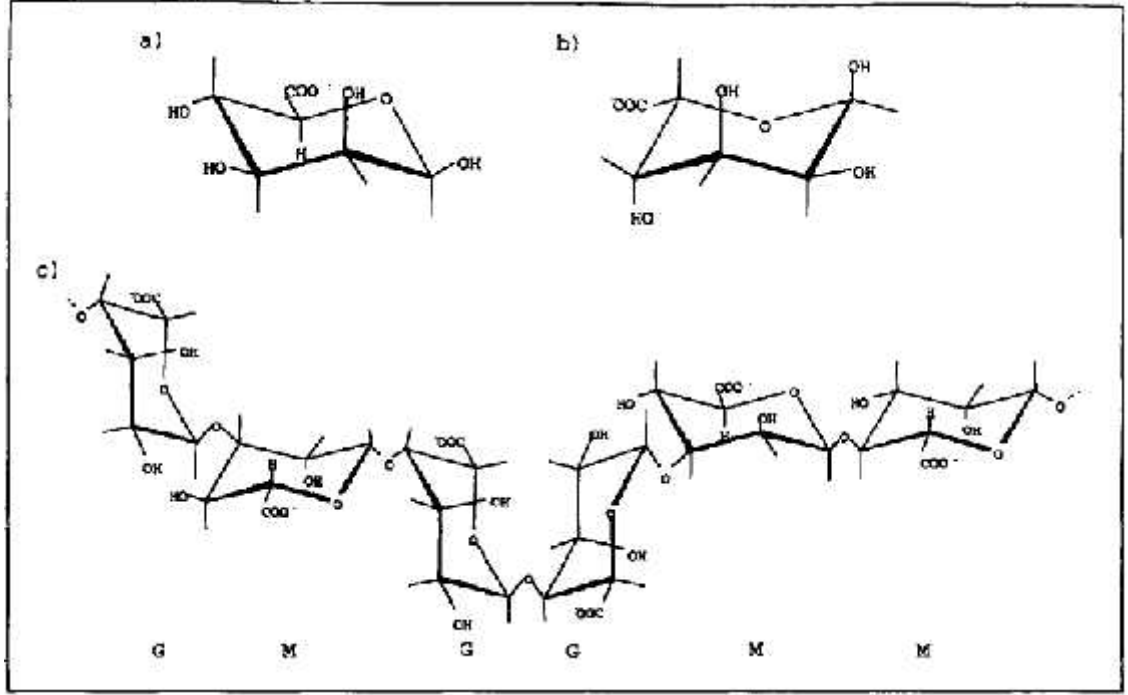
tarafından alg yüzey alanı do al olarak olu turulur. Boya giderme, özellikle alg kullanılarak, biyopolimerin katı fazda sulu fazdan boya moleküllerinin daha ileri difüzyonu ve biyopolimerlerin yüzeyinde boya iyonlarının birikimine dayandırılabilir [Özer vd, 2006].

2.5.1.1. Aljinat

Kahverengi deniz yosunlarından elde edilen do al bir polisakkarit olan aljinat, kahverengi alglerin hücre çeperinde ve matriksinde bulunmaktadır. Alglerin bünyesinde kuru a ırlı ı kütlece %40'a kadar bulunabilmektedir [Andriamanantoanina ve Rinaudo, 2010; Torres vd, 2007].

Aljinatlar yapısında farklı oranlarda ve dizili lerde -L-Guluronik asit ve -D-Manuronik asit blokları içeren do rsal polimerlerdir. Düzenli yapıya sahip bir koopolimer olan aljinat, kısmi hidrolizi sonucu homopolimerik bloklara (M veya G blokları) ve heteropolimerik bloklara (MG blokları) ayrılabilir [Rinaudo, 2008].

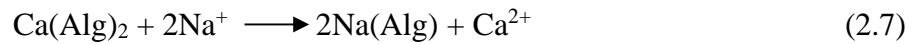
Aljinatın yapısındaki monomerlerin dizili i (M ve G blokları) ve M/G oranı, mevsim, popülasyon ya ı, co rafik bölge gibi faktörlere ba lı olarak polisakkaritlerin kimyasal yapısındaki de i imlerle birlikte de i iklik göstermektedir [Torres vd, 2007].



Şekil 2.4. Aljinatın kimyasal yapısı a) -D-Manuronik asit b) -L-Guluronik asit c) aljinat [Ertesvig ve Valla, 1998].

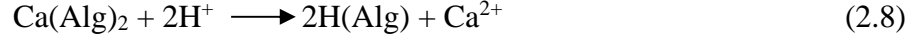
Kahverengi alglerde aljinik asit, ço unlukla çözünmeyen kalsiyum tuzları ekinde bulunmaktadır. Aljinatın çözünür potasyum veya sodyum tuzları ekinde ekstrakte edilebilmesi için ekstraksiyon öncesi bazı ön i lemlerin yapılması gerekmektedir.

Ekstraksiyon prosesinde elde edilecek aljinatın çözünmez kalsiyum tuzlarının yerine çözünür sodyum tuzları formuna dönü türülmesi gerekmektedir. Na_2CO_3 gibi bir alkali ile muamele edilerek iyon de i imi prosesi uygulanabilmektedir [Hernández-Carmona, 1998].



Ekstraksiyonun daha etkin bir ekinde gerçekleşmesi için alkali ekstraksiyonundan önce alglerin HCl veya H_2SO_4 ile bir ön i lem uygulanabilmektedir [Hernández-Carmona, 1998].

Ön-Ekstraksiyon:



Ekstraksiyon:



Ön i lemlerle birlikte alglerin yapısındaki aljinat çözünür sodyum tuzları formuna dönüşmektedir. Sulu fazda çözünmüş sodyum aljinatın elde edilmesi için aljinata asit eklenerek suda çözünmeyen aljinik asit formuna dönüşür. Sonra katı aljinik asit sudan ayrılır. Aljinik asit tekrar sodyum aljinata dönüşür ve alkol eklenir. Alkol-su karışımında çözünmeyen sodyum aljinat çöktürülerek ayrılabilir sonra kurutulur ve özümlenir [Kodalak, 2008].

2.5.2. Literatürdeki Boyarmadde ve Ayrık metal Biyosorbsiyonu Çalışmaları

Boyarmaddelerin arıtılabilirlikleri, onların moleküler yapısı ve çevre kirliliği açısından oldukça önemlidir. Renkli organik bileşikler olan boyarmaddeler, organik yük açısından atık suyun çok az miktarını oluşturmalarına rağmen, ortama verdikleri renk bakımından estetik kaygı yaratmaktadır. Besin zinciri ve su ile insan vücuduna alınan ağır metaller de insan sağlığı açısından oldukça tehlikelidir [Eckenfelder, 1989]. Çeşitli ciddi rahatsızlıklara ve ölüme neden olan ağır metallerin ve boyarmaddelerin atık sulardan giderilmesi için son yıllarda yapılan çalışmalar oldukça önem kazanmıştır. Özellikle, ekonomik değeri olmayan, doğada bol miktarda bulunan, ucuz ve biyolojik kaynaklı biyosorbentlerle yapılan biyosorbsiyon çalışmaları güncelliğini korumaktadır.

Fan vd. (2011), ilk kez kullanılan izole edilmiş *Cladosporium* Ch2-2 için sulu çözeltilerden Azure Blue boyarmaddesinin biyosorbsiyon çalışmalarını yapmışlardır. Biyosorbsiyon çalışmaları farklı katyonlar, biyosorbent derinliği, pH, başlangıç boya derinliği gibi çeşitli parametreler için gerçekleştirilmiştir. AB

boyarmaddesinin biyosorbsiyonunda pH 8'de maksimum biyosorbsiyon meydana gelmiştir. Mg^{+2} , EDTA boya prosesinde pozitif etkiye sahiptir. Boya deri iminin 30 – 100 mg/L'si için dengeye 60 dakikada ulaşılmıştır. Biyosorbent deri imi 20 ml'de 0,1 g olduğu durumda boya giderimi optimuma ulaşılmıştır. Boya giderimi prosesinde Langmuir izoterm modeli, Freundlich modeline göre daha iyi uyduğunu belirtmiştir. Maksimum tek tabaka biyosorbsiyon kapasitesi 51.4 mg/g olduğunu gözlemlemiştir.

Tan vd. (2010), Basic Organic (BO) tekstil boyarmaddesinin kurutulmuş *Azolla filiculoides*'ya çeyitli koşullar altında kesikli deneylerin biyosorbsiyonu araştırmalarıdır. Langmuir çeyitli kullanılmış, biyosorbsiyon kapasitesinin 833 mg/g (303 K) olduğunu belirtmiştir. Sonuçlar BO'nun giderim oranının atık suda 100 mg/L içerdik durumda %79.3'e ulaştığını göstermiştir.

Daneshvar vd. (2012), kahverengi alglerden *Stoechospermum marginatum*'a sulu çözeltilerden Acid Blue 25 (AB25), Acid Orange 7 (AO7) ve Acid Black 1 (AB1) asidik boya ların biyosorbsiyonuna çalışmışlardır. Freundlich izoterm modeli uygulanmış; biyosorbsiyon kapasiteleri sırasıyla 22.2; 6.73; 6.57 mg/g olarak belirlemiştir. Yalancı birinci mertebe ve yalancı ikinci mertebe, tanecik içi difüzyon modeli uygulanmış; yalancı ikinci mertebe kinetik modelin en iyi deneysel veriyi ($R^2=0,99$) sağladığını göstermiştir. Gibbs serbest enerjisinin negatif ($-5.22 < G^\circ < -3.68$ kJ/mol (AB25); $-2.49 < G^\circ < -1.72$ kJ/mol (AO7) $-1.94 < G^\circ < -0.94$ kJ/mol (AB1)) ve entalpinin pozitif olduğu (H° : 10.8; 5.52 ve 8.49 kJ/mol) bu durum biyosorbsiyonun endotermik ve kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir.

Akar vd. (2009), Reactive Blue 49 boyarmaddesinin biyosorbsiyonu için makrofungilerden *Agaricus bisporus* ve *Thuja orientalis* karışımını yeni bir biyosorbent olarak kullanmışlardır. Biyosorbent sistemini kesikli ve sürekli biyosorbsiyon sistemleri için denemiştir. Denge zamanı, biyosorbent deri imi, pH gibi biyosorbsiyon koşullarını belirlemek için bir seri kesikli çalışmaları yapmışlardır.

Bu biyosorbsiyon prosesi için farklı sıcaklıklarda yalancı birinci mertebe ve yalancı ikinci mertebe kinetik modellerini, Freundlich, Langmuir ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modellerini uygulamı lardır. Biyokütle karışı mı sistemi maksimum biyosorbsiyon kapasitesi 45 °C'de 1.85×10^{-4} mol/g; negatif ΔG° de eri ve pozitif ΔH° de eri biyosorbsiyon prosesinin kendili inden ve endotermik olarak gerçekleş ti ini göstermi lerdir. FTIR ve SEM analizlerini biyosorbsiyon mekanizması ve biyosorbenti karakterize etmek için kullanmı lardır. Biyosorbent yüzeyindeki hidroksil, amin, amit, karboksil gibi fonksiyonel gruplar RB49 biyosorbsiyonu için yanıt olu turmu tur.

Daneshvar vd. (2012), Acid Black 1 (AB1) boyarmaddesinin kahverengi alglerden *Sargassum glaucescens* ve *Stoechospermum marginatum* 'ya biyosorbsiyonu çalı ması yapılmı tur. AB1' in biyosorbsiyon kapasitesine, pH: 2 – 10; temas zamanı: 90 dakika; biyosorbent deri imi; 1 – 9 g/L; ba langıç boya deri imi: 10 – 50 mg/L; biyosorbent partikül boyutu: 0.53 – 500 μ m; çalkalama hızı: 70 – 180 rpm gibi parametrelerin etkisini ara tırmı lardır. Bu çalı mada Freundlich izoterm modeli en iyi korelasyon katsayısını sa ladı mı belirtmi lerdir. Biyosorbsiyon kinetik verilerinin her iki biyosorbent için yalancı ikinci mertebe kinetik modele uygun oldu unu göstermi lerdir. 283 – 313 K sıcaklıklarında termodinamik parametreler her iki biyosorbent için adsorpsiyonun endotermik ve uygulanabilir oldu unu göstermi tir. Biyosorbentlerin partikül boyutları dü tükçe asidik boya giderim kapasitesinin arttı mı belirtmi lerdir. FTIR analizi amin, karboksil ve hidroksil gibi fonksiyonel gruplarının biyosorbsiyonun olu umunu açıklamaktadır.

Pahlavanzadeh vd. (2010), Ni(II) iyonlarının kahverengi alg türleri olan *Cystoseria indica*, *Nizamuddiniana zanardini*, *Sargassum glaucescens* ve *Padina australis*'e biyosorbsiyonunu ara tırmı lardır. pH seviyesi, temas zamanı, ba langıç metal konsantrasyonu ve sıcaklık gibi deneysel parametrelerin biyosorbsiyon prosesine etkisine çalı mı lardır. Çalı ılan tüm sıcaklık de erlerinde ve Ni(II) iyonlarının deri im oranlarında Langmuir izoterm modeli uygulanmı ve denge

verilerinin oldukça uygun olduğu belirlenmiştir. Deneysel veriler kullanılarak hesaplanan biyosorbsiyon dinamiği, Ni(II) iyonlarının alge biyosorbsiyonunda yalancı ikinci mertebeli dinamiğin uyum sağladığını gözlemlenmiştir. Ni(II) iyonlarının biyosorbsiyonu, hesaplanan termodinamik parametrelere (G° , H° , S°) göre 293 – 313 K sıcaklık aralığında endotermik, uygulanabilir ve kendiliğinden gerçekleşebilmektedir.

Bermúdez vd. (2011), Küba sahilinden toplanan *Gracilaria caudata* ve *Sargassum muticum* (*Sargassum muticum*, *S.m.* ve *Gracilaria caudata*, *G.c.*) algleri, Ni(II) iyonlarının biyosorbsiyonunda karışılmalı olarak test edilmiştir. *S.m.* için pH 3, *G.c.* için pH 5'te metalin alge etkin olarak tutunduğunu belirlenmiştir. Optimum pH'larda biyosorbsiyon izotermi *S.m.*'nin *G.c.*'ye göre daha etkili olduğunu belirtmiştir. Maksimum biyosorplama kapasiteleri sırasıyla 70 mg Ni(II)/g alg; 45 mg Ni(II)/g alg olarak bulunmuşlardır. İzotermikler Langmuir eşitlikleri kullanılarak modellenmiştir.

Abdel vd. (2012), Mavi-yeşil alglerden *Anabaena sphaerica*'nın sulu çözeltilerden Cd(II) ve Pb(II)'ye biyosorbsiyonu çalışmalarında pH, biyosorbent derinliği, temas zamanı ve başlangıç metal iyonu derinliği etkisini incelemiştir. Cd(II) ve Pb(II)'nin biyosorbsiyon izotermiklerini tanımlamış; Langmuir ve Freundlich izoterm modellerini uygulamışlardır. Optimum ortam koşullarında sırasıyla maksimum biyosorbsiyon kapasiteleri (q_{max}) 111.1 mg Cd(II)/g alg; 121.95 mg Pb(II)/g alg olarak belirlenmiştir. Algal biyokütlelerin Cd(II) ve Pb(II)'nin biyosorbsiyonunda yüzey fonksiyonel grupları için FTIR analizi, amino, karboksil, hidroksil ve karbonil gruplarının var olmasının etkili olduğunu göstermiştir. *Anabaena sphaerica*, sulu çözeltilerden Cd(II) ve Pb(II)'nin gideriminde oldukça etkili bir biyosorbent olduğu sonucuna varmışlardır.

Sarı ve Tuzen (2009), Al(III) iyonunun kahverengi alglerden *Padina pavonica*'ya biyosorbsiyonu için denge, termodinamik ve kinetik çalışmalarını yapmışlardır. Sıcaklık, pH, biyosorbent derinliği gibi ortam koşullarının optimum

durumları belirlenmiştir. *P. pavonica*'nın Al(III)'a biyosorpsiyonunda biyosorbsiyon izotermi tanımlanmıştır; Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich(D-R) modelleri uygulanmıştır. *P. pavonica*'nın biyosorpsiyon kapasitesi 77.3 mg Al(III)/g alg olarak belirlenmiştir. 1M HCl kullanılarak *P.pavonica*'dan metal iyonları desorbe edilmiştir. G° , H° , S° gibi termodinamik parametreler *P. pavonica*'ya Al(III) iyonlarının biyosorbsiyonunun uygulanabilir, kendiliğinden ve endotermik olduğunu göstermiştir. Deneysel veriler kullanılarak yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik modeller uygulanmıştır; biyosorbsiyon prosesinin yalancı ikinci mertebe olduğunu belirtmiştir.

2.5.3. Biyosorbsiyon Mekanizması

Bazı biyokütleler ile ağır metal giderimi çalışmaları yapılmıştır, ölü (ısıtılarak öldürülmüştür, asit/baz veya kimyasal işlemlerle öldürülmüştür) veya canlı hücrelerin metal alabilme kapasiteleri karşılaştırıldığında, ölü durumdaki mikroorganizmanın daha yüksek adsorplama kapasitesi olduğu gözlemlenmiştir. Bunun sebebinin de kirleticilerin hücreye taşınması sırasında buna engel olacak herhangi bir metabolik olayın gerçekleşmemesi, ölü hücre membranının geçirgenliğinin artması ve mikroorganizmanın ölümünü takiben hücre yüzey özelliklerinin değişmesi olduğu açıklanmıştır.

Isıl işlem ile öldürme, formaldehit, deterjan gibi organik kimyasalların kullanımı, inorganik kimyasalların (NaOH, HCl, HNO₃, H₂SO₄, NaHCO₃, CaCl₂) kullanımı gibi mikroorganizma hücrelerini öldüren bazı ön işlemler yapılmaktadır. Bu ön işlemler, kurutma ve granül hale getirme işlemleri biyosorbsiyon kapasitesini arttırmaktadır [Tsezos ve Volesky, 1981].

Sulu çözeltilerden bir çözünenin biyosorbsiyonu prosesi, biyosorbent çevreleyen film tabakasından biyosorbentin dış yüzeyine kütle aktarımı ve yüzeydeki çözünenin biyosorbent yüzeyindeki aktif bölgelere aktarımını eklinde

gerçekleşmektedir. Biyosorbsiyon üzerindeki hız sınırlayıcı basamağın ve biyosorbsiyonda etkin mekanizmanın belirlenmesi amacıyla Sınır Tabaka Difüzyon Modeli, Weber-Morris Modeli ve Yalancı-ikinci Mertebe Kinetik Model incelenmiştir.

2.5.3.1. Kütle Aktarım Dirençleri

2.5.3.1.1. Sınır Tabaka Difüzyon Modeli (D₁ Kütle Aktarımı)

Biyosorbsiyon prosesinin başlangıcında (t=0 anında), boyarmadde veya ağır metal iyonlarının yüzey derişimini ifade eden C_s'nin ihmal edilmesi prensibine dayanan model, Sınır Tabaka Difüzyon Modeli olarak ifade edilmektedir. Çözünen madde derişiminin zamanla değişimi, sıvı-katı kütle aktarım katsayısı k_L(cm/min)'ye bağlı olduğunu ifade eden Eşitlik 2.10'da verilmiştir.

$$[dC / dt] = - k_L S(C - C_s) \quad (2.10)$$

C : t anında biyosorbent yüzeyindeki çözünen derişimi (mg/L)

C₀: t=0 anında biyosorbent yüzeyindeki çözünen derişimi (mg/L)

C_s: Biyosorbent yüzeyindeki sıvı faz çözünen derişimi (mg/L)

S : Kütle aktarımı spesifik yüzey alanı (m²/g)

t=0 anında, C=C₀ ve C_s=0 olduğunu kabulüyle Eşitlik 2.10 ifadesi, Eşitlik 2.11 şeklinde sadeleştirilmiştir.

$$[d(C/C_0) / dt]_{t=0} = - k_L S \quad (2.11)$$

2.5.3.1.2. Weber-Morris Modeli (Tanecik İçi Difüzyon)

Weber ve Morris tarafından geliştirilen Tanecik İçi Difüzyon Modelini ifade eden denklem Eşitlik 2.12'de verilmiştir [Doğan ve Alkan, 2003].

$$q = K_i \cdot t^{1/2} \quad (2.12)$$

q : Herhangi bir zamandaki biyosorplanmış madde miktarı (mg/g)

t : Zaman (min)

K_i: Tanecik içi difüzyon hız sabiti (mg/g. min²)

Hız sabiti K_i, q_t'nin t^{1/2} karşılığı çizilen grafiğinin ekseninden hesaplanır. C ise kesim noktası degerine eşittir. Tanecik içi difüzyon yatağın olmayan bir süreçtir. K_i değerleri, çözünen moleküllerinin tanecik içindeki biyosorpsiyon bölgelerine ilerlemesi boyunca zamanla azalır. Çözünenin sulu çözeltilerden biyosorpsiyonu için, yüzey göçünün önemi daha azdır ve iç difüzyon direnci genellikle kütle aktarım prosesinde daha etkindir.

2.5.3.2. Kinetik Modelleme

2.5.3.2.1. Yalancı-ikinci Mertebe Kinetik Model

Birinci veya ikinci mertebe gibi basit kinetik modellerinin katı yüzeylerin kullanıldığı adsorpsiyon proseslerine uygulanması genellikle doğru değildir. Çünkü katı yüzey bulunduran bu tip prosesler genellikle homojen değildir ve deneysel olarak tanımlanmış olayları ile kimyasal tepkimelerin etkilerinin ayırılması güç olduğundan boya veya metal adsorpsiyonunun kinetiğini belirlemek amacıyla yalancı-ikinci mertebe hız eştirisi üzerinde yoğunlaşmıştır [Ho ve McKay, 1999].

Adsorpsiyon mekanizmasının araştırılması amacıyla; katı kapasitesine dayanan yalancı-birinci mertebeye Lagergren hız e itli i, çözelti deri imine dayanan birinci mertebeye hız e itli i ve katı faz adsorpsiyonuna dayanan yalancı-ikinci mertebeye denklemi kullanılarak karakteristik adsorpsiyon sabitleri belirlenmiştir [Ho ve McKay, 1999].

ikinci mertebeye kinetik e itli i E itlik (2.13)'te ifade edilmiştir.

$$dq/dt = k_2 * (q_d - q)^2 \quad (2.13)$$

k_2 : Yalancı ikinci mertebeye adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.min)

q_d : Denge meydana geldi i zaman adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)

q : Herhangi bir zamandaki adsorbe edilmiş olan madde miktarı (mg/g)

Sınır ko ulları uygulanıp integre edilmiş ve E itlik (2.14) 'de verilmiştir.

$$(t/q) = [1/(k_2 * q_d^2)] + ((1/q_d) * t) \quad (2.14)$$

2.5.4. Biyosorpsiyon Termodinami i

Gibbs serbest enerjisi (G°), adsorpsiyonun kendili inden oluşup oluşmayacağını göstermektedir ve elverişli adsorpsiyonu yüksek negatif değerler yansıtmaktadır. Denge sabiti adsorpsiyon/biyosorpsiyonun sıcaklığının fonksiyonu olan entalpi (H°) ve entropi (S°) deri imi cinsinden de ifade edilebilmektedir [Tatlı, 2003].

Adsorpsiyon prosesinin standart Gibbs serbest enerjisi (G°), standart entalpisi (H°) ve standart entropisi (S°) farklı sıcaklıklardaki veriler yardımıyla Eşitlik (2.15)'de verilmiştir.

$$G^\circ = -RT \ln K_c \quad (2.15)$$

K_c : Adsorpsiyon sisteminin izoterminden elde edilen adsorpsiyon denge sabiti

G° : Serbest enerji değişimi

R : Evrensel gaz sabiti (8.314 J/mol)

T : Mutlak sıcaklık (K)

Sıcaklığın denge sabiti üzerindeki etkisi Eşitlik 2.16'da verilen denklem yardımıyla hesaplanabilmektedir.

$$\ln K_c = -\left(\frac{H^\circ}{RT}\right) + \left(\frac{S^\circ}{R}\right) \quad (2.16)$$

Entalpi (H°) ve entropi değişimi (S°), çizilen $1/T$ 'ye karşı $\ln K_c$ grafiğinden elde edilen eğim ve kesim noktası yardımıyla hesaplanabilmektedir [Annadurai vd, 2008].

2.6. BİYOSORPSİYON PROSESLERİNDE ALGİN KARAİTERİZASYONU ÇİN KULLANILAN ÇÖZELTİLER

2.6.1. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR)

Infrared spektroskopisi ürünlerdeki fonksiyonel grupların belirlenmesinde uygulanan bir yöntemdir. Infrared spektroskopisi, moleküllerin titreşim hareketleri tarafından infrared ışınlarının absorplaması üzerine kurulmuş olan bir spektroskopidir. Infrared ışınlarının dalga boyları 780 nm'den 1000000 nm'ye kadar geniş bir bölgede değişmektedir ve dört absorpsiyon bölgesine ayrılarak incelenmektedir. Bunlar:

- Yakın infrared absorpsiyon bölgesi,
- Orta infrared absorpsiyon bölgesi,
- Uzak infrared absorpsiyon bölgesi,
- En çok kullanılan absorpsiyon bölgesidir.

Infrared spektroskopisinde ışınlar dalga boylarıyla yerine dalga sayılarıyla verilmektedir. Infrared spektroskopisinde genellikle dalga boyları 2500 – 25000 nm; dalga sayıları 4000 – 400 cm^{-1} arasında olan ışınlardan yararlanılmaktadır.

Infrared spektroskopisi genellikle yapı analizinde kullanılmaktadır. Her maddenin kendine özgü infrared spektrumu vardır. Homonükleer (N_2 , O_2 , Cl_2 gibi) moleküller hariç tüm moleküller infrared ışınlarını adsorplamakta ve infrared spektrumu vermektedirler [Treybal, 1981; Gündüz, 2005].

2.6.2. Taramalı Elektron Mikroskopunda (SEM)

İnsan gözünün çok küçük boyuttaki yapıları görmesi sınırlıdır. Görüntü iletimini sağlamak için ışık yollarının mercekle de değiştirilerek sınırlı olan görüntünün görülebilmesine fırsat sağlayan optik cihazlar geliştirilmiştir. Bu cihazların büyütme miktarlarının sınırlı olması, üzerinde herhangi bir işlem

yapılamıyor olması ara tırmacıları yeni sistemler geli tirmeye zorlamı tır. Optik ve elektronik sistemler bir arada kullanılarak büyütme oranı arttırılmı ve üzerinde i lem yapılabilen cihazlar geli tirilmi tir.

Taramalı Elektron Mikroskopunda (SEM) görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmı elektronların örnek üzerine odaklanmasıyla bu elektron demetinin örnek yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve örnek atomları arasında olu an çe itli giri imler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanarak ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ı nları tütünün ekranına aktarılarak elde edilmektedir.

2.6.3. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR)

NMR olayını açıklarken hem klasik mekanik hem de kuvantum mekani i yararlıdır. Her iki yakla ımdan da özde ba lantılar çıkar.

2.6.3.1. NMR'ın Kuvantum Açıklaması

Bazı çekirdeklerin özelliklerini açıklamak için bu çekirdeklerin bir eksen etrafında döndü ü, yani spin özelli i ta ıdı nı kabul etmek gerekir. Spinli çekirdekler p ile gösterilen bir açısai momentuma sahiptirler. Ayrıca bu açısai momentumun ölçülebilen vektörel bile eni kuvantla mı tır ve de eri $h/2\pi$ 'nin tam veya buçuklu katlarına e it olmak zorundadır. Burada h, Planck sabitidir. Belli bir çekirdek için, spin bile enlerinin alabilece i de er sayısı, spin kuvantum sayısı adını alan ve I ile gösterilen bir sayı ile belirlenir. Çekirdek, $2I + 1$ tane farklı hallere sahiptir; yani p, $2I + 1$ türlü yönlenebilir. Organik kimyacılar ve biyokimyacılar için NMR açısından en önemli çekirdek ^1H , ^{13}C , ^{19}F ve ^{31}P dir. Bunların hepsi için spin kuvantum sayısı $1/2$ ' dir. Yani bu çekirdekler $+1/2$ ve $-1/2$ kuvantum sayılarına kar ılıklı gelen iki ayrı spin haline sahiptir [Skoog vd, 2007].




3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. KESİMLERİN İZLENİMİNDE BİYOSORBSİYON ÇALIŞMALARINI

3.1.1. Biyosorbent Seçimi ve Biyosorbent Çözeltisinin Hazırlanması

Acid Red 97 ve nikel(II) iyonlarının biyosorbsiyonunda kullanılan kahverengi alglerden *Dictyota dichotoma* Akdeniz'in Mersin-Davultepe sahilinden, *Padina pavonia* ve *Sargassum acinarum* Adana-Yumurtalık sahilinden toplanmıştır. Biyosorbsiyon çalışmalarında kullanılan *Sargassum acinarum*, *Padina pavonia*, *Dictyota dichotoma* alglerinin özellikleri Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. *Sargassum acinarum*, *Padina pavonia*, *Dictyota dichotoma* alglerinin taksonomik özellikleri

Alg	<i>Sargassum acinarum</i>	<i>Padina pavonia</i>	<i>Dictyota dichotoma</i>
Görünüm			
Bölüm	<i>Phaeophyta</i>	<i>Phaeophyta</i>	<i>Phaeophyta</i>
Sınıf	<i>Phaeophyceae</i>	<i>Phaeophyceae</i>	<i>Phaeophyceae</i>
Takım	<i>Fucales</i>	<i>Dictyotales</i>	<i>Dictyotales</i>
Aile	<i>Sargassaceae</i>	<i>Dictyotaceae</i>	<i>Dictyotaceae</i>
Cins	<i>Sargassum</i>	<i>Padina</i>	<i>Dictyota</i>
Tür	<i>Sargassum acinarum</i>	<i>Padina pavonia</i>	<i>Dictyota dichotoma</i>

Kendi doğal ortamında üreyen algler toplanıp kum ve diğer kirlenmelerden musluk suyu ile yıkanarak arındırılmıştır. Kirlenmelerden arındırılan algler distile su ile yıkanıp, 48 saat açık havada kurutulmuştur. Kurutulmuş algler etüvde 105°C'de 24 saat süreyle inaktive edilmiştir. 10 g inaktive edilmiş alg tartılarak 1000 ml distile suda 24 saat bekletilmiş ve hücrelerin inaktive edilmiş olduğu kontrol edilmiştir.

Hazırlanan bu çözelti Waring marka ticari blenderde parçalanarak 10 g/L deri iminde homojen stok biyosorbent çözeltisi hazırlanmıştır. Biyosorbent çalışmaları istenilen biyosorbent deri imleri için farklı miktarlarda stok biyosorbent çözeltisinden alınarak gerekli seyrelmeler yapılmıştır.

3.1.2. Stok AR97 Boyarmadde ve Ni(II) Çözeltisinin Biyosorbsiyona Hazırlanması

Acid Red 97 boyarmaddesi 1 g tartılarak 1 L saf suda çözümü ; 1000 mg/L deri iminde stok boyarmadde çözeltisi hazırlanmıştır. Biyosorbsiyon çalışmaları istenilen deri imlerde boyarmadde çözeltisi hazırlamak için stok boya çözeltisinden gerekli miktarlar alınarak seyreltilmiştir.

Stok çözeltideki Ni²⁺ deri imi 1000 mg/L olacak şekilde NiCl₂ bileşiminden gerekli miktarda alınıp 1 L saf suda çözümü ve Ni(II) stok çözeltisi hazırlanmıştır. Biyosorbsiyon çalışmaları istenilen deri imlerde metal çözeltisi hazırlamak için stok metal çözeltisinden gerekli miktarlar alınarak seyreltilmiştir.

3.1.3. Tek Bileşimli Biyosorbsiyon Çalışmaları

AR97 boyarmaddesi ile biyosorbsiyon deneyleri, 100 mL çalışma kapasiteli 250 mL'lik erlenlerde sabit sıcaklık ve karıştırma hızında çalışabilen bir çalkalayıcıda gerçekleştirilmiştir. Önceden hazırlanmış stok AR97 boyarmadde çözeltisi ve stok alg çözeltisi kullanılarak çalışılmak istenen deri imleri için gerekli seyrelmeler yapılmıştır. Çalışma pH'sını ayarmak için istenilen deri imlerdeki AR97 çözeltileri ve alg çözeltileri deri imi ve seyreltik H₂SO₄ ve NaOH çözeltileri ile istenilen deri imlere tek tek ayarlanmıştır. Her bir çözelti için çalışılmak istenen deri imi ve çalışılmak istenen pH'sı belli olan çözeltiler ile aynı pH'daki alg çözeltisi istenilen sıcaklığa getirildikten sonra karıştırılıp deneyler başlatılmış, daha sonra önceden belirlenmiş zamanlarda örnekler alınarak santrifüjlenmiştir. Santrifüjlenen çözeltilerin katı (adsorplanmış alg) ile sıvı kısımları ayrılıp; sıvı kısım adsorplanmadan kalan boyarmadde deri imlerini belirlemek için spektrofotometrik yöntem kullanılmıştır.

Ni(II) ile biyosorbsiyon çalışmaları; 100 mL çalışma kapasiteli 250 mL'lik erlenlerde sabit sıcaklık ve karıştırma hızında çalışabilen bir çalkalayıcıda gerçekleştirilmiştir. Önceden hazırlanmış stok Ni(II) çözeltisi ile stok alg çözeltisi kullanılarak istenilen derişimlerde ağırlık metal ve alg çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan Ni(II) ve alg çözeltilerinin başlangıç pH'sı derişik ve seyreltik HCl ve NaOH çözeltileri ile istenilen derişimlere tek tek ayarlanmıştır. Başlangıç pH'sı, başlangıç Ni(II) derişimi belli olan çözeltiler ile aynı pH'daki alg çözeltisi ile istenilen sıcaklıklarda karıştırılıp deneyler başlatılmış; önceden belirlenmiş zamanlarda örnekler alınarak santrifüjlenmiştir. Santrifüjlenen çözeltilerin sıvı kısımları ayrılmıştır. Ayrılan sıvı kısımda adsorblanmadan kalan ağırlık metal derişimleri kompleks oluşturularak spektrofotometrik yöntemle belirlenmiştir.

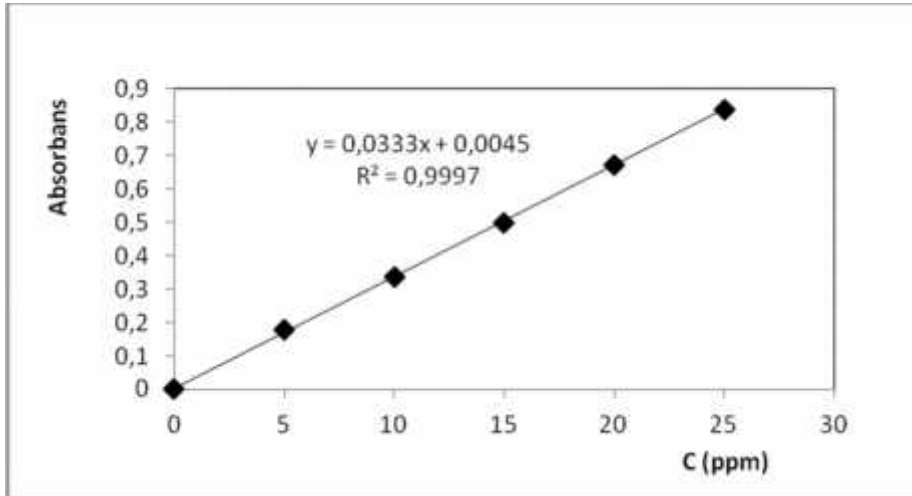
3.1.4. İkili Karışımlarda Biyosorbsiyon Çalışmaları

AR97 boyarmaddesi ve Ni(II) iyonlarının ikili karışımı ile biyosorbsiyon çalışması sabit sıcaklık ve karıştırma hızında çalışabilen bir çalkalayıcıda gerçekleştirilmiştir. AR97 boyarmaddesi ve Ni(II) iyonlarının stok çözeltilerinden gerekli seyreltmeler yapılarak istenilen derişimlerde karışımlar hazırlanmıştır. Başlangıç pH'sı belli olan [AR97+Ni(II)] çözeltisi ile alg çözeltisi istenilen sıcaklıkta ayarlandıktan sonra çözeltiler karıştırılıp deneyler başlatılmıştır. Önceden belirlenen zamanlarda örnekler alınarak santrifüjlenmiş; çözeltilerin sıvı kısımları ayrılmıştır. Ayrılan sıvı kısımların hem boya hem de ağırlık metal derişimlerini belirlemek için spektrofotometrik analizi yapılmıştır.

3.1.5. Analiz Yöntemi

3.1.5.1. Acid Red 97 Boyarmadde Analizi

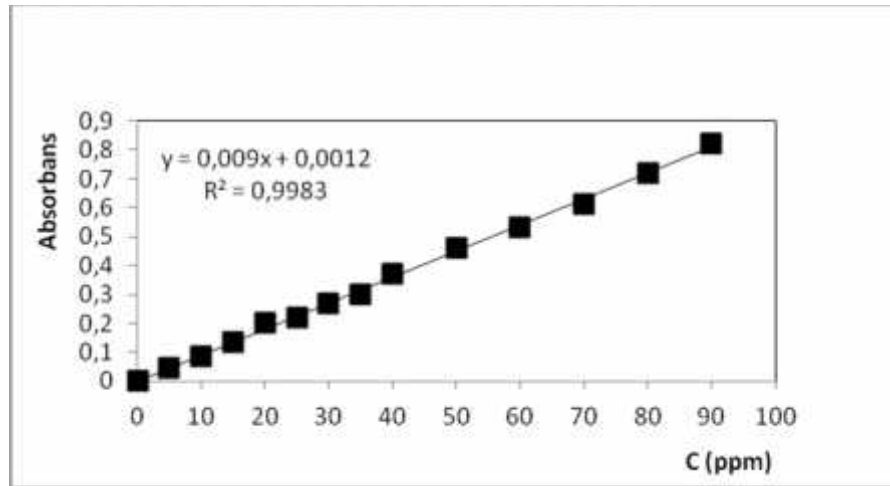
Biyosorpsiyon deneyleri sırasında ortamda adsorplanmadan kalan AR97 derisinin belirlenmesi için UV-160A Shimadzu marka spektrofotometrede dalga boyu taraması yapılmı , optimum dalga boyu 497 nm olarak belirlenmi tir. Daha sonra öncelikle 0 – 25 mg/L aralı nda AR97 çözeltileri hazırlanmı , belirlenen dalga boyunda kalibrasyon do rusu hazırlanmı tır (ekil 3.1). Biyosorbent derisinin de i mesiyle alg çözeltilisinin çözeltiliye olan renk katkısından dolayı; farklı alg çözeltilisi deri imlerindeki çalı malarda, çalı ilan alg deri imindeki çözeltili santrifüjlenerek sıvı kısım spektrofotometrik ölçüm için kör çözeltili olarak kullanılmı tır.



ekil 3.1. AR97 için spektrofotometrik kalibrasyon grafi i

3.1.5.2. Nikel (II) Analizi

Biyosorbsiyonda adsorblanmadan kalan Ni(II) iyon derimiyi tayini spektrofotometrik yöntem ile gerçekleştirilmiştir. Ni(II) derimini belirlemek için UV-160A Shimadzu marka spektrofotometrede yapılan dalga boyu analizi sonucu optimum dalga boyu 340 nm olarak belirlenmiştir. Belirlenen dalga boyunda 0 – 90 mg/L aralığında hazırlanmış Ni(II) çözeltileri ile kalibrasyon oluşturulmuştur (ekil 3.2). Analizi yapılacak Ni(II) çözelti deriminin seyreltilerek bu aralıkta olması sağlanmıştır. Ni(II) iyonlarının çözeltide adsorblanmadan kalan derimi; sodyum dietilditiyokarbomat çözeltisi ile kompleks oluşturularak tayin edilmiştir. Biyosorbsiyon deneyi sırasında alınan örnekten 1.0 mL alınarak, 20 mL 1.5 N NH₃, üzerine 0.2 mL %1'lik sodyum dietilditiyokarbomat eklenerek, hacim saf su ile 25.0 mL'ye tamamlanmıştır. Spektrofotometrede çözeltinin 340 nm'de absorbansı okunarak, kalibrasyon dosyasından Ni(II) derimi belirlenmiştir. Biyosorbent deriminin derimiyle alg çözeltisinin çözeltiliye olan renk katkısından dolayı; farklı alg çözeltisi derimindeki çalılmalarda, çalılan alg derimindeki çözelti santrifüjlenerek sıvı kısım spektrofotometrik ölçüm için kör çözelti olarak kullanılmıştır.



ekil 3.2. Nikel(II) iyonu için spektrofotometrik kalibrasyon grafiği

3.2. VERİLERİNDE ERLENDİRİLMESİ

3.2.1. Optimum Ortam Koşullarının Belirlenmesi

Biyosorbsiyon çalışmaları sırasında biyosorbsiyona bağımlı pH, bağımlı çözünen derim, sıcaklık ve biyosorbent derim etkisi değerlendirildiğinde elde edilen verilerle alglerin AR97 ve Ni(II) giderim yüzdeleri ve biyosorbsiyon kapasiteleri belirlenerek ve en uygun ortam koşulları belirlenmiştir. Birim biyosorbent kütlede biyosorblanan boyarmadde ve Ni(II) miktarları Eşitlik 3.1, yüzde giderimler ise Eşitlik 3.2 yardımıyla hesaplanmıştır.

$$q_d = (C_o - C_d) / X_o \quad (3.1)$$

$$\% \text{ Giderim} = [(C_o - C_d) / C_o] * 100 \quad (3.2)$$

C_d :	Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu	(mg/L)
C_o :	Bağımlı boyarmadde /a r metal derim	(mg/L)
q_d :	Denge anında birim biyosorbent üzerine biyosorplanan madde miktarı	(mg/g)
X_o :	Biyosorbent derim	(g/L)

3.2.2. Denge Modellenmesi

20 – 50°C sıcaklık değerlerindeki farklı bağımlı derimlerinde elde edilen q_d ve C_d değerlerinden yararlanılarak Freundlich ve Langmuir izotermi oluşturulmuştur; AR97 ve Ni(II) iyonlarının *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonunda adsorpsiyon izotermine uygunluğu test edilmiştir. Her bir denge izotermine ait katsayılar Microsoft Excel programı yardımı

ile hesaplanmıştır. Her bir denge izotermine ait korelasyon katsayısı değerlerinin 1'e yakın olup olmaması ve izoterm sabitleri değerleri yardımıyla izotermelerin uygunluğu değerlendirilmiştir.

3.2.3. Kütle Aktarım Dirençlerinin Etkisinin Belirlenmesi

AR97 boyarmaddesi ve nikel(II) iyonlarının *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonuna kütle aktarım dirençlerinin etkisi, verilere Weber-Morris ve Sınır Tabaka difüzyon modellerini uygulanarak test edilmiştir.

3.2.4. Kinetik Modelleme

AR97 boyarmaddesi ve nikel(II) iyonlarının *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonunun yalancı-ikinci mertebe kinetik model'e uygunluğu araştırılarak, kinetik parametreler belirlenmiştir.

3.2.5. Termodinamik Parametrelerin Belirlenmesi

AR97 boyarmaddesinin ve Ni(II) iyonlarının *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonunda farklı sıcaklıklardaki K_c değerleri kullanılarak biyosorbsiyon prosesindeki serbest enerji değişimi (G°), entalpi değişimi (H°), entropi değişimi (S°) gibi termodinamik parametreler belirlenmiştir.

3.2.6. SEM Analizi

S. acinarum, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'nın yüzeyine AR97 boyarmaddesi, Ni(II) iyonları ve ikili karışımlarının tutunup tutunmadığını belirlemek amacıyla biyosorbsiyon işlemi öncesi ve sonrası biyosorbentin yüzey özellikleri araştırılmıştır. Optimum ortam koşullarında gerçekleştirilen biyosorbsiyon deneyleri sonunda algler kurutulmuş ve üzeri platinle kaplanmıştır. Zeiss/Supra 55 marka SEM cihazında biyosorbent yüzeyinin mikroskopik görüntüleri ve cihazın EDAX dedektörü ile elementel analizleri yapılmıştır.

3.2.7. FTIR Analizi

AR97 boyarmaddesi, Ni(II) iyonları ve ikili karışımlarının çalılış alan algere biyosorbsiyonu öncesi ve sonrası ayrıca FT-IR spektrumları ile alglerden izole edilen aljinat moleküllerinin FT-IR spektrumları Perkin Elmer Spektrum 100 model Zn/Se kristali içeren ATR Universal cihazında 4 cm^{-1} çözünürlükte belirlenmiştir. Geçirgenliğe karşı $4000 - 650 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında spektrumlar alınmıştır.

3.2.8. Aljinat Ekstraksiyonu

inaktif edilmiş *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia* nemlendirildikten sonra oda sıcaklığında pH: 4 de erine 0,1 N HCl ile ayarlanmıştır; karışım santrifüjlenerek sıvı kısmı ayrılmıştır. Nemli alglerin su ile süspansiyonu 1N Na₂CO₃ çözeltisiyle pH: 10'a ayarlanmıştır; 60°C'de 2 saat boyunca karıştırılmıştır. Santrifüjlenen karışım filtre edilip sıvı kısmı alınarak HCl ile nötralize edilmiştir. Saflaştırma işlemi için 1 N Na₂CO₃ eklenerek etanol-su (1:1) ile çöktürülmüştür. Elde edilen aljinat 50°C'de kurutulup öütülmüştür [Andriamanantoanina vd, 2010].

3.2.9. NMR Spektroskopisi

3.2.9.1. ¹H-NMR Analizi

Alglerden ekstrakte edilen aljinat örnekleri için ¹H-NMR spektrumları Bruker Avance 400 spektrometresiyle (Bruker Ultrashield Plus Biospin GmbH) 400.20 MHz'de alınmıştır. Ekstrakte edilen aljinat örneklerinin ortalama molekül ağırlıklarının azaltılması için analiz yapılmadan önce 2 basamakta asitle hidroliz edilmiştir. Birinci basamakta 0.5 g ekstrakte edilen aljinat 5 ml %96 saflıktaki etanol ile nemlendirildikten sonra 50 ml pH: 1 de HCl çözeltisi eklenip birkaç saat karıştırılarak çözünmesi sağlanmıştır. NaOH ile pH: 5'e ayarlanan çözelti 100°C'de 10 dakika reflaks altında hidroliz edilmiştir. İkinci basamakta çözelti oda sıcaklığına getirildikten sonra HCl ile pH: 3'e ayarlanarak 100 °C'de 20 dakika reflaks altında hidroliz edilmiştir. Soğutulan çözelti NaOH ile nötralize edilerek %96'luk etanol ile

çöktürülmü tür. Çökelti 70°C'de kurutulmu ; hidrolize edilmiş aljinat örnekleri D₂O içerisinde çözülerek 70°C'de spektrumları alınmıştır [Salomonsen vd, 2009].

4. BULGULAR ve TARTI MA

4.1. AR97 BOYARMADESİNİN *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'YA

BİOSORBSİYONU

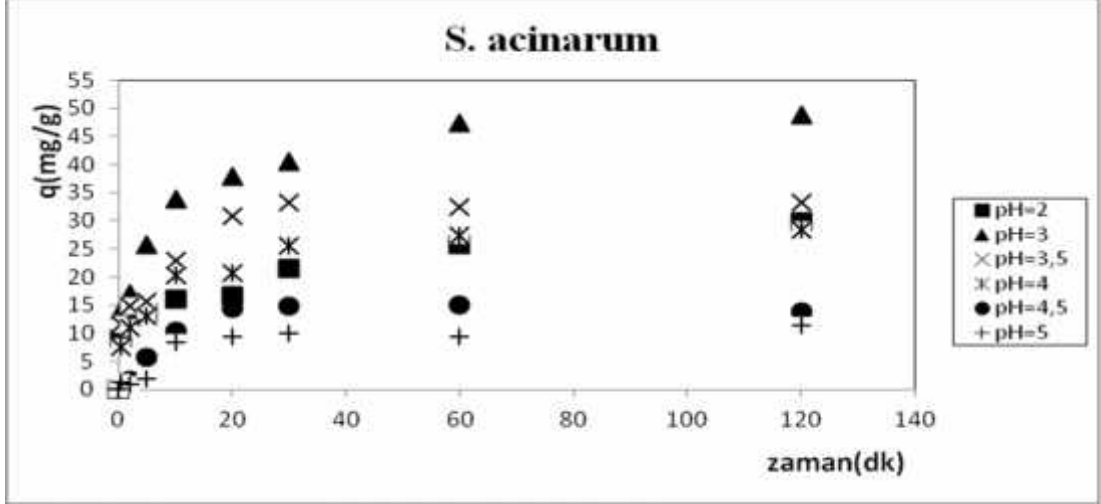
AR97 boyarmaddesinin *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonunda ba langıç pH'sı, ba langıç boyarmadde deri imi, sıcaklık ve biyosorbent deri imi gibi çevresel ko ulların etkisi ara tırlımı tır. AR97 boyarmaddesinin *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonunda denge modellenmesi, kinetik parametrelerin belirlenmesi ve termodinamik parametrelerin belirlenmesi çalı maları yapılarak bulgular a a ıda sunulmu tur.

4.1.1. Optimum Biyosorbsiyon Ko ullarının Belirlenmesi

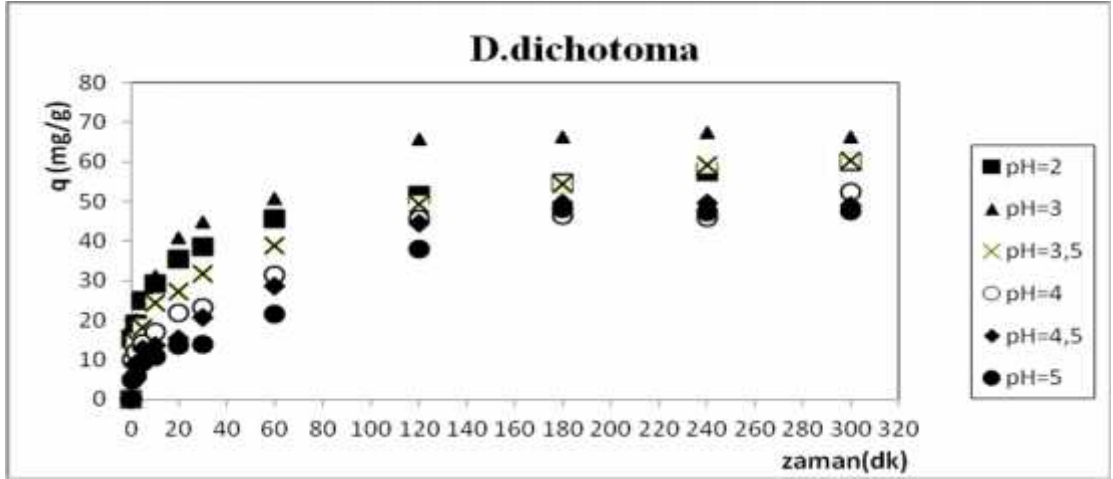
4.1.1.1. Ba langıç pH'ının etkisi

Farklı ba langıç pH de erlerinde, *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya adsorplanan AR97 boyarmaddesi deri iminin zamanla de i imi 25°C'de, 100 mg/L ba langıç boya deri imi ve 1 g/L biyosorbent deri imi için belirlenmi tir. Ba langıç pH'sı AR97 boyarmaddesinin *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'nın biyosorbsiyon özelliklerini önemli ölçüde etkilemi tir. AR97' nin *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonunda farklı ba langıç pH de erlerinde biyosorblanan AR97 miktarlarının zamanla de i imleri sırasıyla eki 4.1, 4.2 ve 4.3' de sunulmu tur. ekil 4.1, 4.2 ve 4.3'den görülece i gibi çalı ılan algelere biyosorblanan AR97 miktarlarının yakla ık 30 – 45 dakika içerisinde dengeye ula tı ı gözlenmi tir. Kısa sürede biyosorbsiyonun dengeye ulaşması çalı ılan boyanın çalı ılan algelere biyosorbsiyonun fiziksel adsorbsiyonla gerçekleşti ini göstermektedir. AR97'nin çalı ılan algelerle farklı ba langıç pH de erlerinde biyosorblanan miktarın de i imi ekil 4.4' de, herbir alg ile giderilen AR97

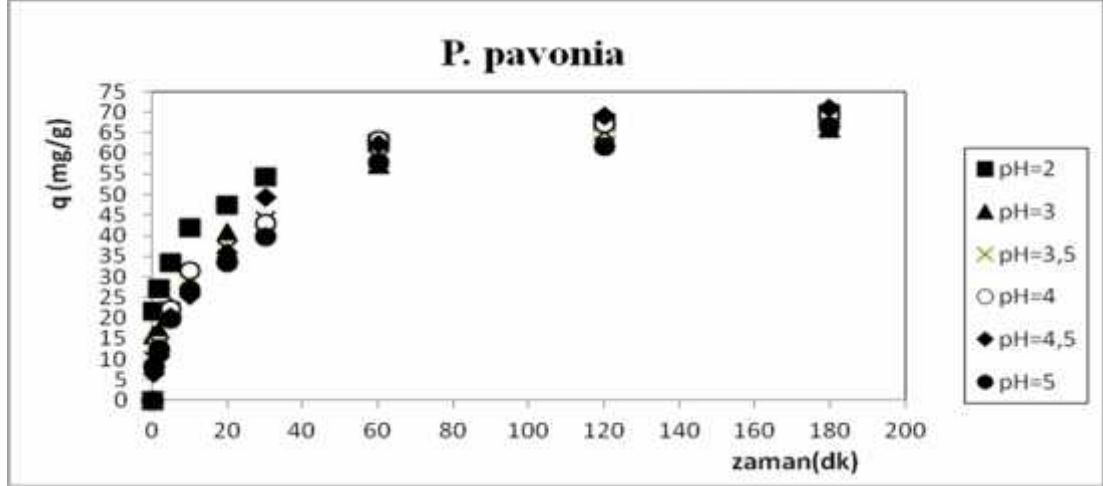
miktarları ile % giderimler Çizelge 4.1' de sunulmu tur. ekil 4.4 ve Çizelge 4.1' de AR97' nin biyosorbyonunda optimum ba langıç pH de erlerinin *S. acinarum* ve *D. dichotoma* için 3.0, *P. pavonia* için 2.0 oldu u belirlenmi tir.



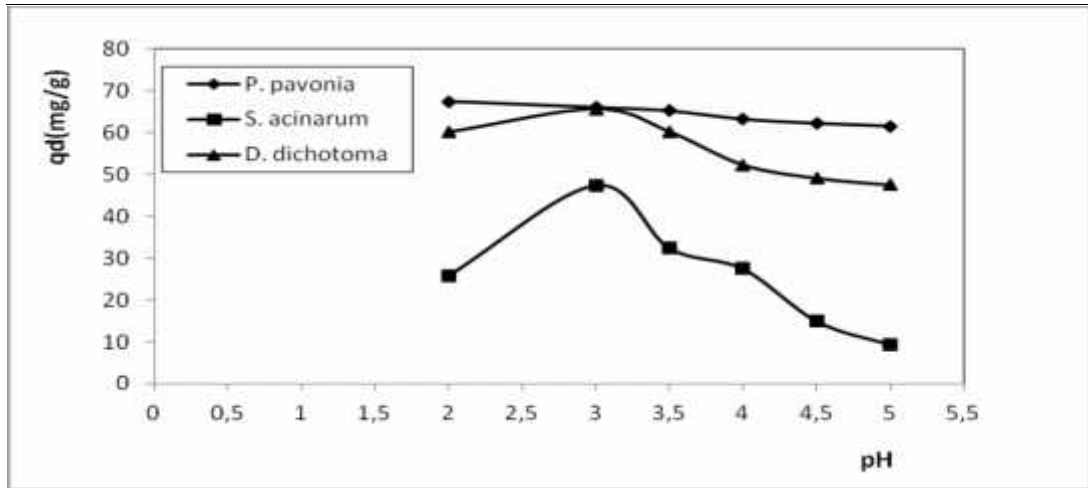
ekil 4.1. Farklı ba langıç pH de erlerinde AR97 boyarmaddesinin *S.acinarum*'a biyosorbsiyonunda, birim biyosorbent kütleinde adsorplanan boya miktarının zamanla de i imi ($X_0=1$ g/L, $C_0=100$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$)



ekil 4.2. Farklı ba langıç pH de erlerinde AR97 boyarmaddesinin *D.dichotoma*'ya biyosorbsiyonunda, birim biyosorbent kütleinde adsorplanan boya miktarının zamanla de i imi ($X_0=1$ g/L, $C_0=100$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$)



ekil 4.3. Farklı ba langıç pH de erlerinde AR97 boyarmaddesinin *P.pavonia*'ya biyosorbsiyonunda, birim biyosorbent kütlesinde adsorplanan boya miktarının zamanla de i imi ($X_0=1$ g/L, $C_0=100$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$)



ekil 4.4. Farklı ba langıç pH de erlerinde AR97 boyarmaddesinin *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonunda denge anında adsorplanan boya miktarları ($X_0=1$ g/L, $C_0=100$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$)

Çizelge 4.1'den, AR97 boyarmaddesinin biyosorbsiyonunda alglerin seçici davranışını, en iyi giderimin *P. pavonia* ile sağlanabileceği görülmektedir. Literatürde algal hücrelerin izoelektrik noktasının 3.0 olduğu belirtilmiştir; izoelektrik noktanın altındaki pH'larda algin yüzey yükünün pozitif olması nedeniyle anyonik yapıları asidik boyaların izoelektrik noktası altında alge biyosorbsiyonunun arttığını belirtilmiştir. *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'nın hücre duvarlarında

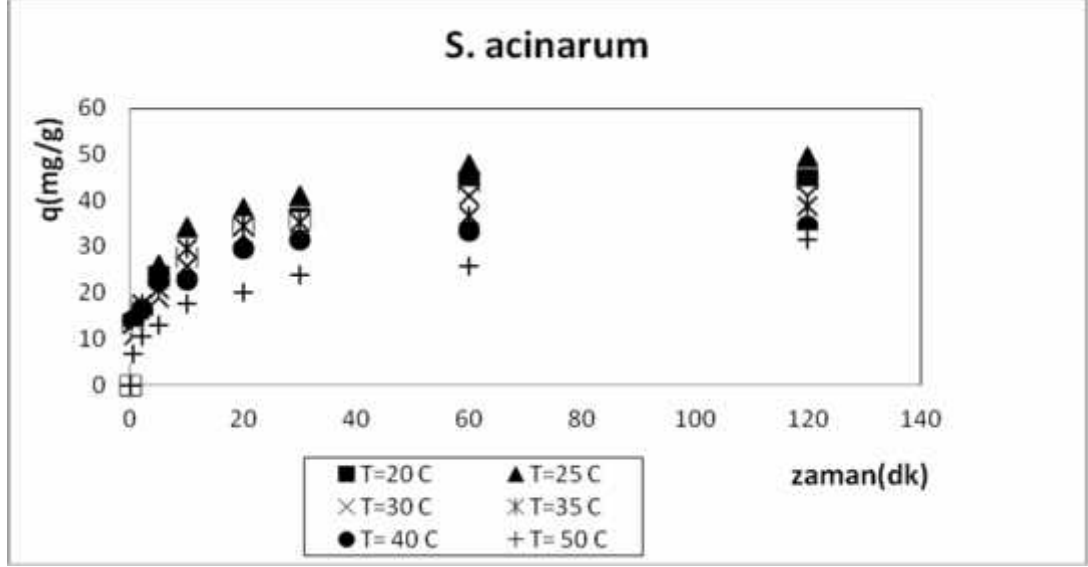
negatif yüklü fonksiyonel gruplar olan hidroksil, fosfat, sülfat, amino grupları bulunmaktadır. Hücre yüzey yükü biyosorbsiyon ortamının pH'sının azalmasıyla pozitifleşmekte ve anyonik yapıdaki AR97 boyarmaddesi ile arasındaki elektrostatik etkileşim sonucu düşük pH'larda giderim artmaktadır [Özer vd, 2005].

Çizelge 4.1. Farklı başlangıç pH'larında AR97 boyarmaddesinin *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonunda dengede birim biyosorbent kütlelerinde adsorplanan miktarlar ve % giderim değerleri ($X_0=1$ g/L, $C_0=100$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$)

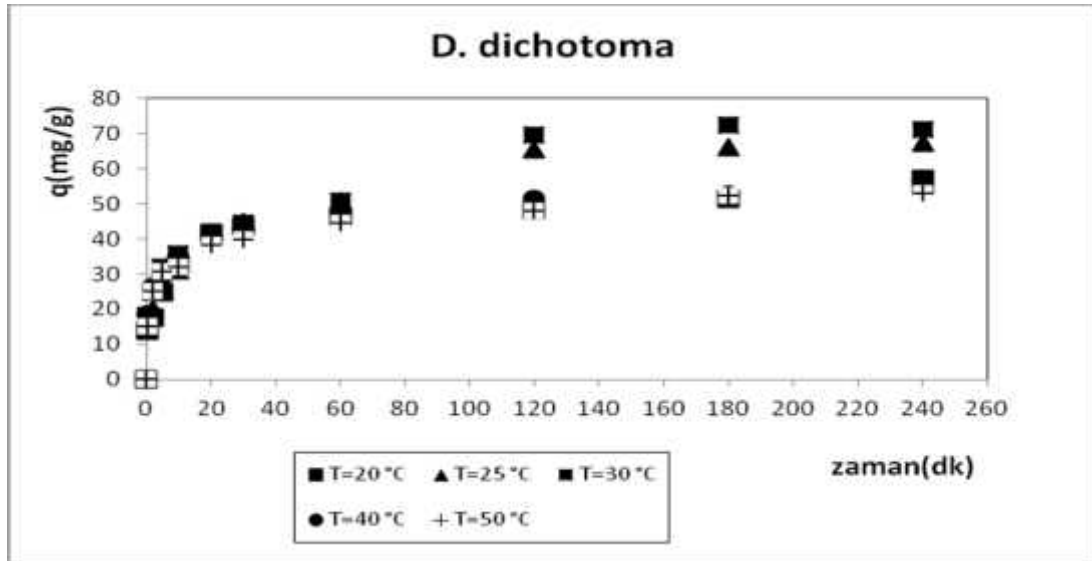
Alg		Başlangıç pH					
		2.0	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0
<i>S. acinarum</i>	q_d (mg/g)	25.82	47.41	32.4	27.45	14.94	9.29
	% giderim	27.54	49.14	33.87	28.53	15.31	9.44
<i>D. dichotoma</i>	q_d (mg/g)	60.14	65.64	60.23	52.30	49.12	47.51
	% giderim	64.14	68.03	62.96	54.36	50.34	48.29
<i>P. pavonia</i>	q_d (mg/g)	67.47	66.03	65.19	63.21	62.22	61.56
	% giderim	68.78	67.68	68.14	64.07	64.30	63.27

4.1.1.2. Sıcaklığın Etkisi

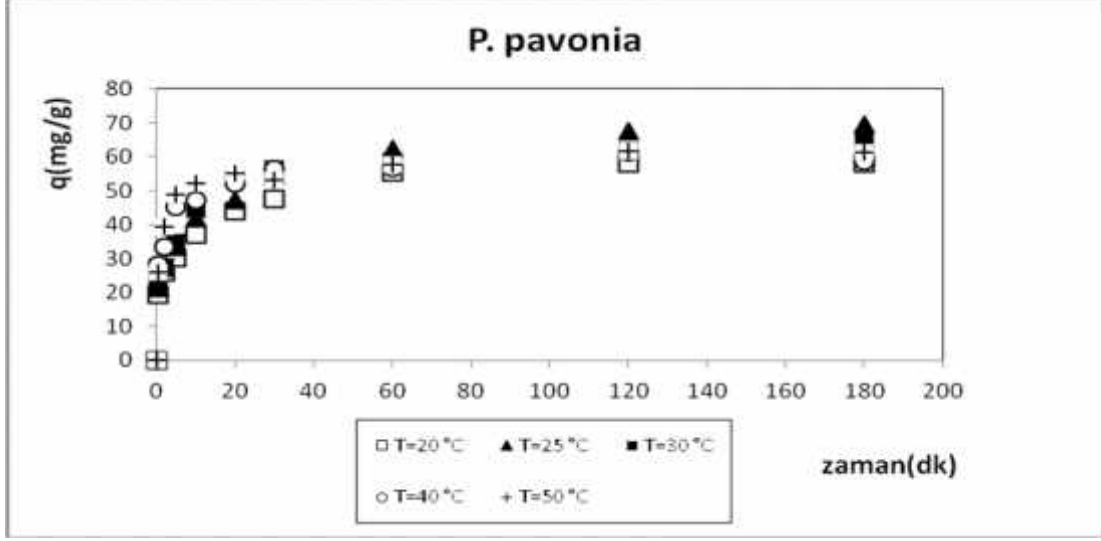
AR97'nin biyosorbsiyonunda farklı sıcaklık değerlerinde biyosorblanan miktarların zamanla değişimleri *S. acinarum* için ekil 4.5, *D. dichotoma* için ekil 4.6 ve *P. pavonia* için ekil 4.7'de verilmiştir. AR97'nin her üç alg türüne biyosorbsiyonunun yaklaşık 60 dakikada dengeye ulaştığı, daha uzun sürelerde giderimlerde de değişiklik olmadığı gözlemlenmiş ve ekil 4.5, 4.6 ve 4.7'de gösterilmiştir. AR97'nin *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya biyosorblanan miktarlarının sıcaklıkla değişimi ekil 4.8'de sunulmuştur; optimum sıcaklıklar *S. acinarum* ve *P. pavonia* için 25°C , *D. dichotoma* için 30°C olarak belirlenmiştir.



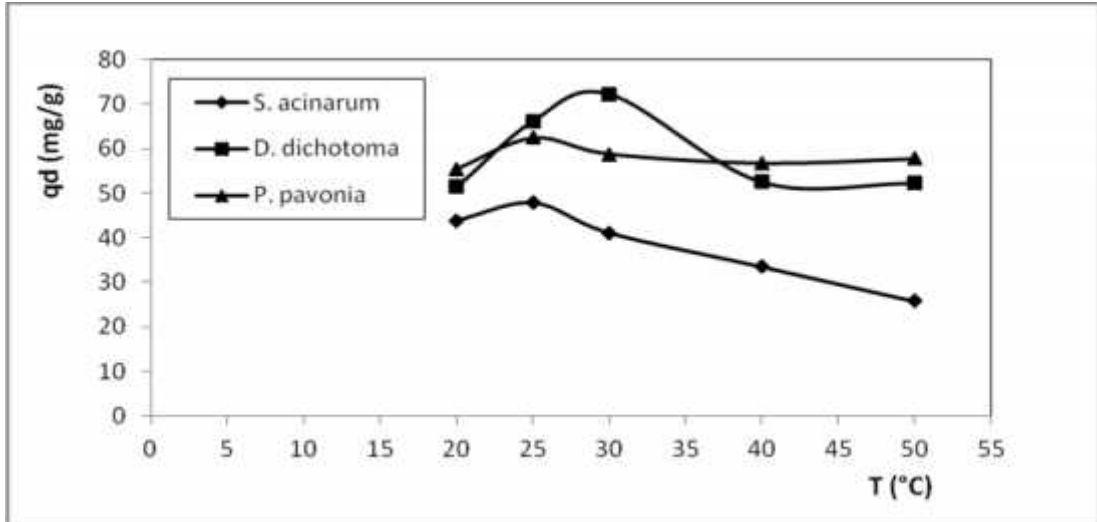
ekil 4.5. Farklı sıcaklıklarda AR97 boyarmaddesinin *S. acinarum*'a biyosorpsiyonunda, birim biyosorbent kütlede adsorplanan boya miktarının zamanla değişimi ($X_0=1$ g/L, $C_0=100$ mg/L, pH=3)



ekil 4.6. Farklı sıcaklıklarda AR97 boyarmaddesinin *D. dichotoma*'ya biyosorpsiyonunda, birim biyosorbent kütlede adsorplanan boya miktarının zamanla değişimi ($X_0=1$ g/L, $C_0=100$ mg/L, pH=3)



ekil 4.7. Farklı sıcaklıklarda AR97 boyarmaddesinin *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonunda, birim biyosorbent kütlede adsorplanan boya miktarının zamanla değişimi ($X_0=1$ g/L, $C_0=100$ mg/L, pH=2)



ekil 4.8. Farklı sıcaklık ve optimum ba langıç pH de erlerinde AR97 boyarmaddesinin *S. acinarum* *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonunda denge anında adsorplanan boya miktarları (optimum pH)

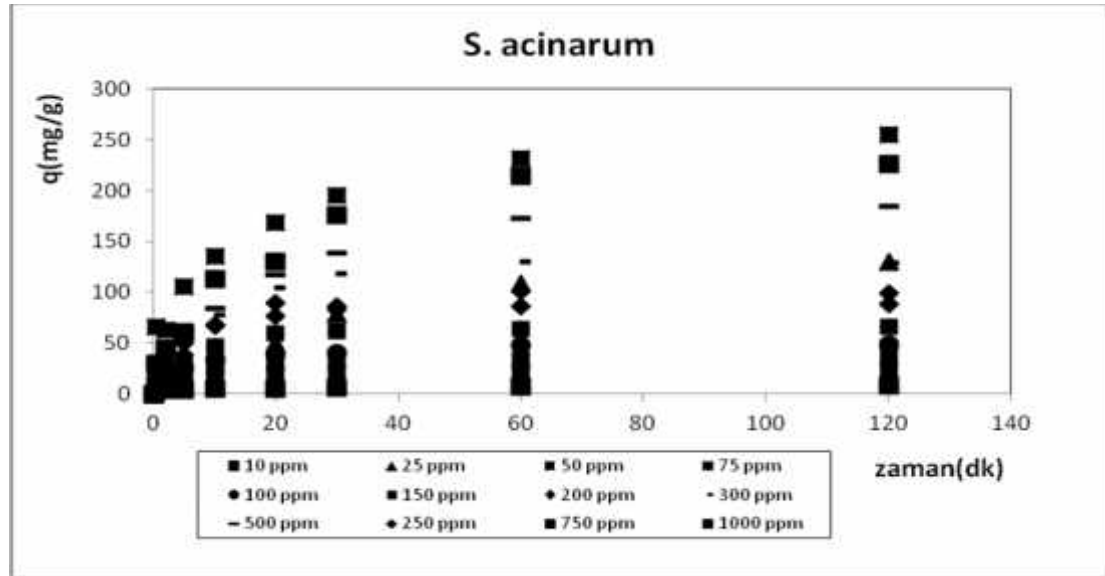
Çizelge 4.2'de tüm algler için denge anında birim biyosorbent kütlesi başına adsorplanan AR97 boyarmadde miktarları ve % giderimler verilmiştir. *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia* için optimum sıcaklıklardaki denge anında biyosorplanan AR97 miktarları sırasıyla 47.82 mg/g; 72.26 mg/g; 62.37 mg/g olarak belirlenmiştir, sırasıyla giderim yüzdeleri ise % 49.01; % 75.52; % 62.37 olarak saptanmıştır. Düşük sıcaklıklarda yüksek giderimlerin elde edilmesi AR97'nin çalılış alan alglere fiziksel adsorpsiyonu sonucudur. Optimum sıcaklık değerinden daha yüksek sıcaklık değerlerinde giderimin azalması adsorpsiyonun ekzotermik doğası ile ilgilidir (Çiçek vd, 2007).

Çizelge 4.2. Farklı sıcaklıklarda AR97 boyarmaddesinin *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya biyosorpsiyonunda dengede birim biyosorbent kütlesinde adsorplanan miktar ve % giderim değerleri (optimum pH, $X_0=1$ g/L, $C_0=100$ mg/L)

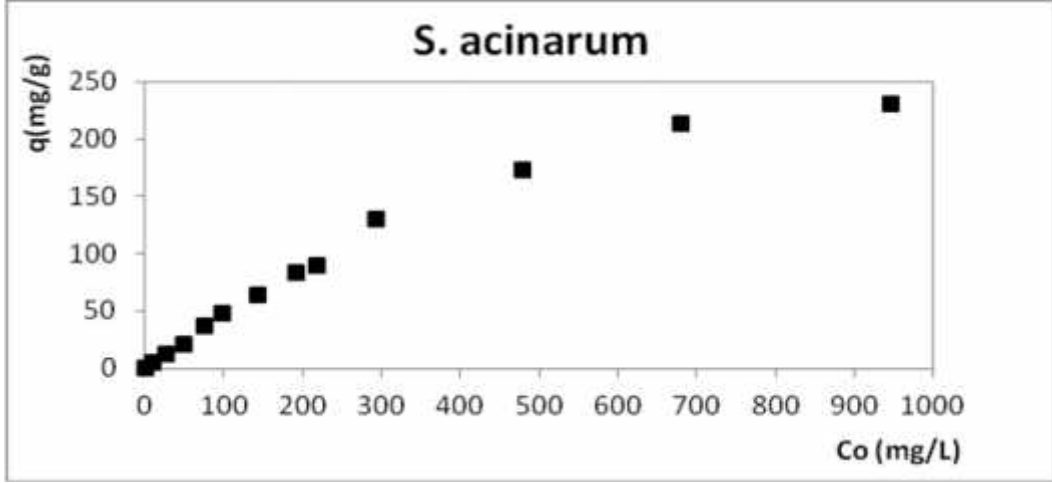
Alg		T °C				
		20	25	30	40	50
<i>S. acinarum</i>	q _d (mg/g)	43.88	47.82	41.06	33.46	25.74
	% giderim	47.61	49.01	42.92	34.87	28.01
<i>D. dichotoma</i>	q _d (mg/g)	51.38	66.20	72.26	52.49	52.22
	% giderim	54.47	69.19	75.52	55.17	55.04
<i>P. pavonia</i>	q _d (mg/g)	55.46	62.37	58.78	56.69	57.68
	% giderim	59.83	63.57	61.79	61.33	59.45

4.1.1.3. Ba langıç AR97 Boyarmadde Deri iminin Etkisi

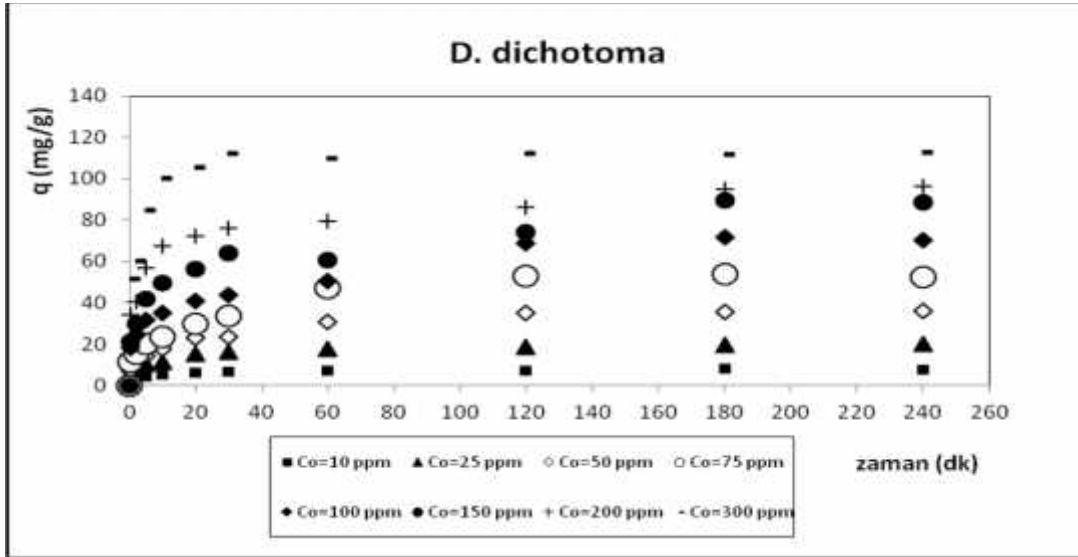
AR97'nin *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonuna ba langıç AR97 deri iminin etkisi her bir alg türü için belirlenen optimum ba langıç pH, sıcaklık ve 1 g/L biyosorbent deri iminde sabit tutularak, farklı ba langıç boya deri imi de erleri de i tirilerek ara tırılmı tır. Farklı AR97 deri imleri için zamanla biyosorblanan AR97 miktarlarının de i imi *S. acinarum* için ekil 4.9, *D. dichotoma* için ekil 4.10 ve *P. pavonia* için ekil 4.11'de sunulmu tır. ekil 4.9, 4.10 ve 4.11'den çalı ılan alg türleri ile AR97'nin biyosorbsiyonunun ilk 60 dakikada büyük oranda gerçekleşti i daha sonraki ortamda bulunan alg yüzeyinin boyar madde iyonlarınca doygunlu a ulaşması nedeniyle sabitle ti i gözlenmi tir. AR97'nin biyosorbsiyonunda ba langıç boya deri iminin giderime etkisi *S. acinarum* için ekil 4.12, *D. dichotoma* için ekil 4.13 ve *P. pavonia* için ekil 4.14'de sunulmu olup, ba langıç boya deri iminin artı ı ile biyosorblanan miktarların arttı ı gözlenmi tir.



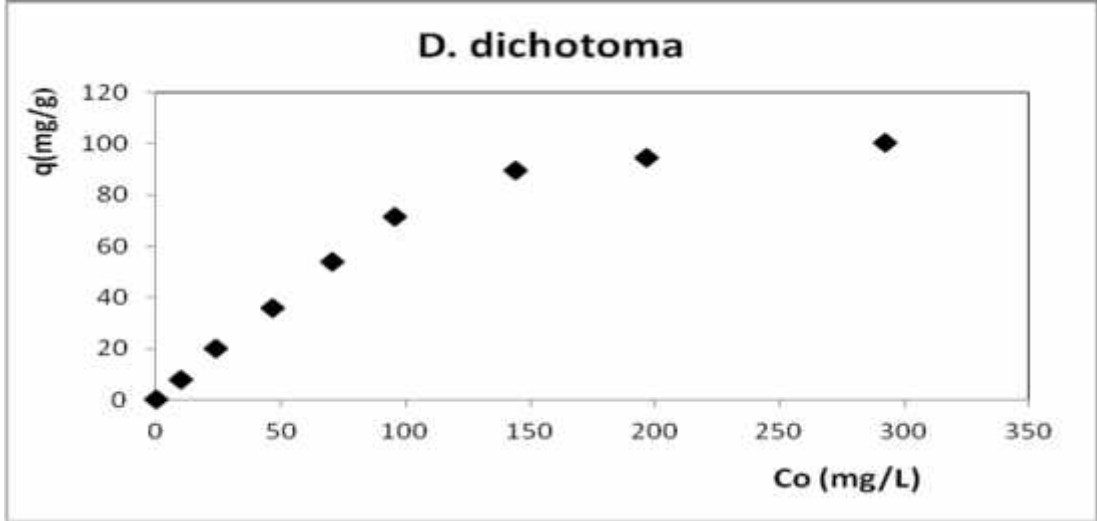
ekil 4.9. Farklı ba langıç AR97 deri imlerinde AR97 boyarmaddesinin *S. acinarum*'a biyosorbsiyonunda, birim biyosorbent kütlede adsorplanan boya miktarının zamanla de i imi ($X_0=1$ g/L, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=3$)



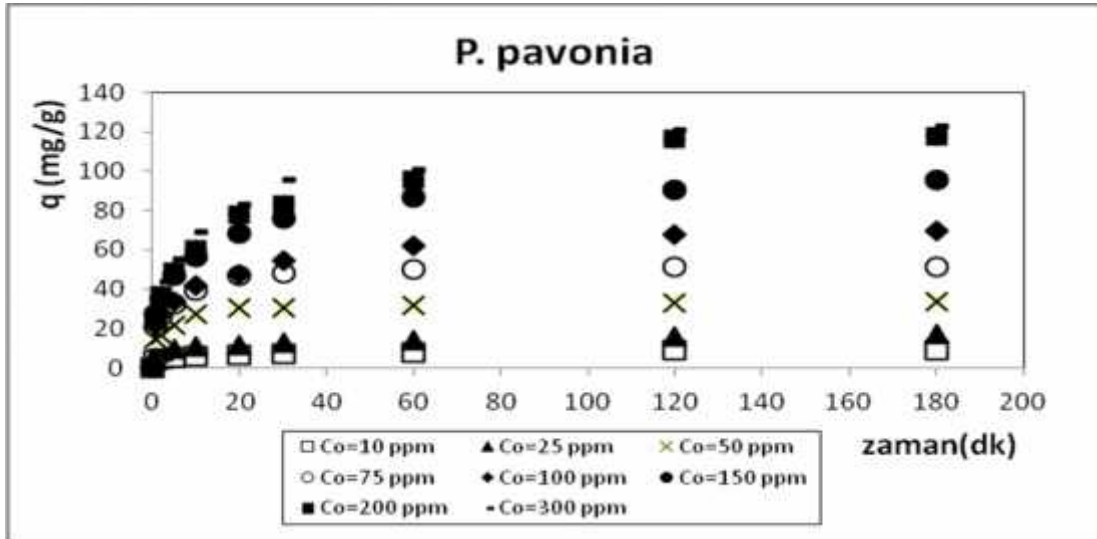
ekil 4.10. AR97'nin *S. acinarum*'a biyosorbsiyonuna ba langıç AR97 deri iminin etkisi (pH=3.0, T=25°C, X₀=1 g/L)



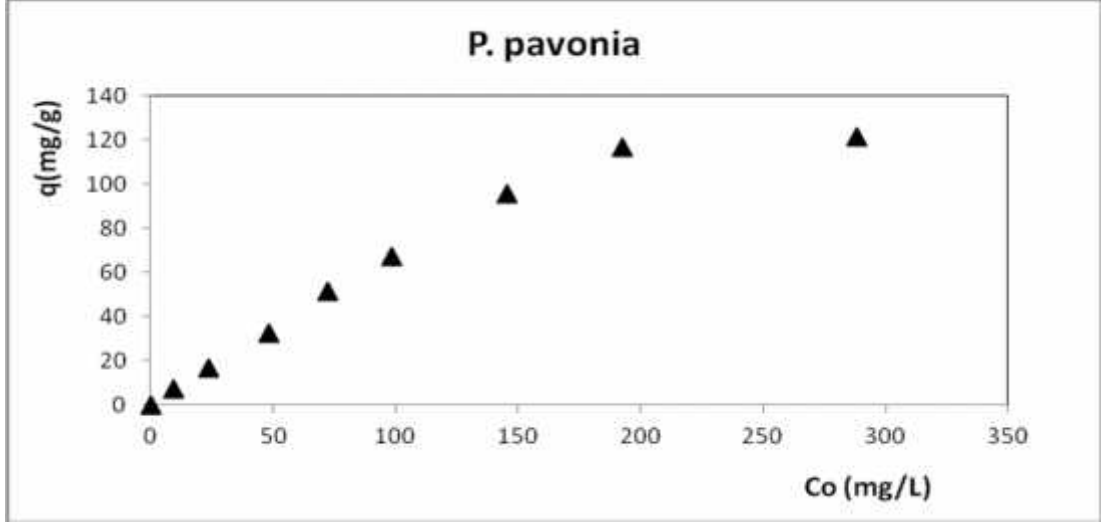
ekil 4.11. Farklı ba langıç AR97 deri imlerinde AR97 boyarmaddesinin *D. dichotoma*'ya biyosorbsiyonunda, birim biyosorbent kütlesinde adsorplanan boya miktarının zamanla de i imi (X₀=1 g/L, T=30°C, pH=3)



ekil 4.12. AR97'nin *D. dichotoma*'ya biyosorbsiyonuna bağımlı AR97 derişiminin etkisi (pH= 3.0, T=30°C, X₀=1 g/L)



ekil 4.13. Farklı bağımlı AR97 derişimlerinde AR97 boyarmaddesinin *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonunda, birim biyosorbent kütleğinde adsorplanan boya miktarının zamanla değişimi (pH=2, T=25°C, X₀=1 g/L)

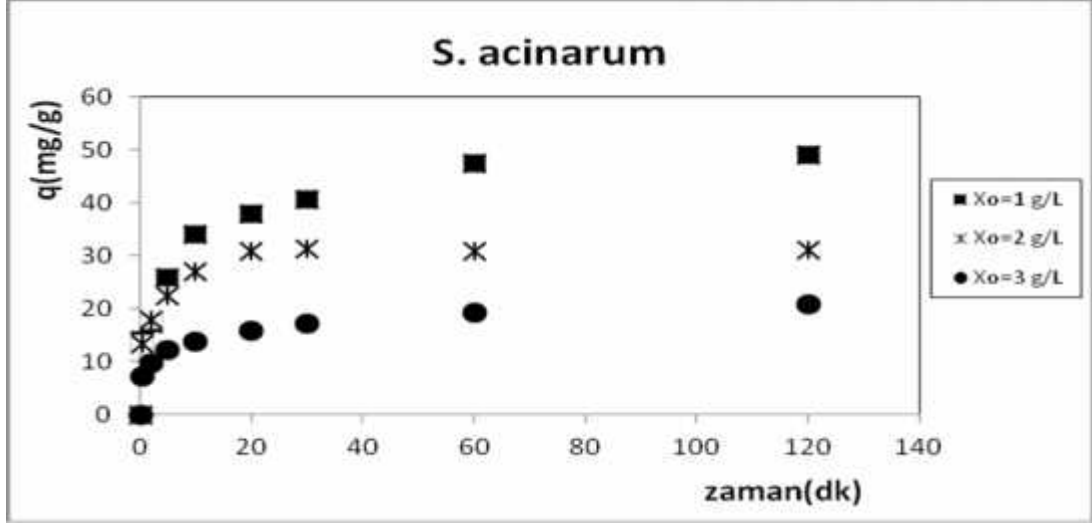


ekil 4.14. AR97'nin *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonuna ba langıç AR97 deri iminin etkisi (pH= 2.0, T=25°C, X₀=1 g/L)

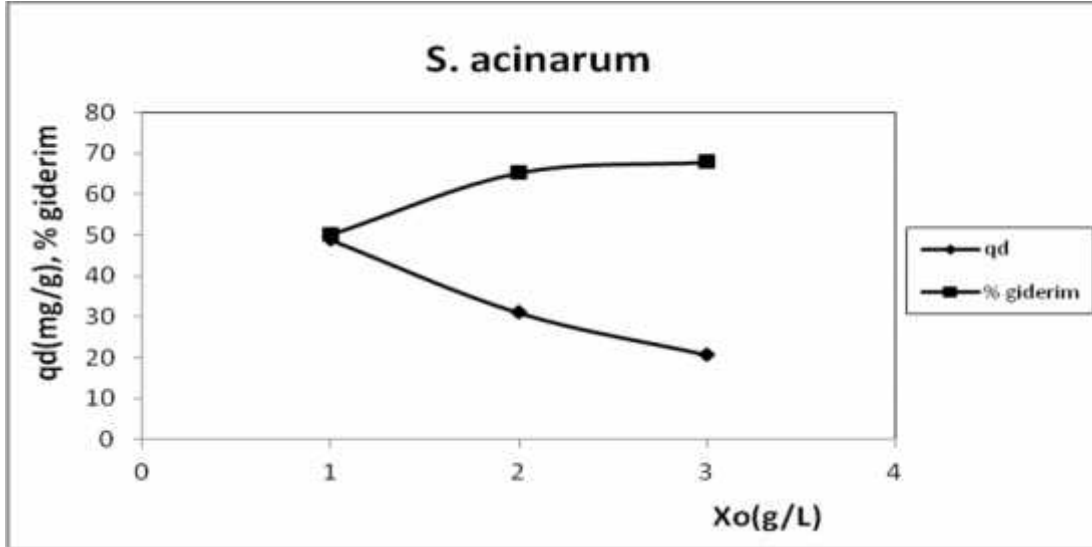
AR97' nin *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*' ya biyosorbsiyonunda optimum ba langıç AR97 deri imlerinin sırasıyla 800 mg/L, 200 mg/L ve 200 mg/L oldu u saptanmı tır. Dü ük deri imlerden ba layarak ba langıç AR97 deri iminin artırılması ile kütle transferi için gerekli sürücü gücün artırılması sonucu biyosorblanan miktarlarda artı gözlenmi tir. Optimum AR97 deri iminden daha yüksek deri imlerde ortamda bulunan biyosorbentin yüzeyi AR97 iyonlarınca doygunlu a ula tı ndan giderimler yakla ık sabit kalmı tır.

4.1.1.4. Biyosorbent Deri İminin Etkisi

AR97 boyarmaddesinin *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonunda, biyosorbent deri iminin etkisi, her bir algin optimum ba langıç pH, optimum sıcaklık ve ba langıç AR97 boyarmadde deri imi 100 mg/L'de sabit tutularak farklı biyosorbent deri imlerinde incelenmiştir. AR97'nin biyosorbsiyonunda biyosorbent deri iminin etkisinin araştırıldı ı çalı malardan elde edilen veriler değerlendirilmiştir ; biyosorblanan AR97 miktarlarının zamanla deri imi ve birim adsorbent kütlelerinde adsorblanmış miktarlarının, biyosorbent deri imi ile deri imi sırasıyla, *S. acinarum* için ekil 4.15 ve 4.16, *D. dichotoma* için ekil 4.17 ve 4.18, *P. pavonia* için ekil 4.19 ve 4.20' de sunulmuştur. Ayrıca biyosorblanan AR97 deri iminin biyosorbent deri imi ile deri imi *S. acinarum* için ekil 4.16'da, *D. dichotoma* için ekil 4.18'de ve *P. pavonia* için ekil 4.20'de verilmiştir. Biyosorbent deri iminin AR97 biyosorbsiyonuna etkisinin araştırıldı ı bu kısımda verilen ekillerden görülece ği gibi biyosorbent deri iminin arttı ı ancak birim biyosorbent kütlelerinde adsorblanmış miktarlarda azalma olduğu gözlemlenmiştir. Çizelge 4.3'te farklı biyosorbent deri imleri için AR97 boyarmaddesinin *S. acinarum*'a; Çizelge 4.4'te *D. dichotoma*'ya, Çizelge 4.5'te *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonunda dengede birim biyosorbent kütlelerinde adsorplanan miktar ve % giderim değerleri verilmiştir.



ekil 4.15. Farklı başlangıç biyosorbent derişimlerinde AR97 boyarmaddesinin *S. acinarum*'a biyosorbsiyonunda, birim biyosorbent kütleğinde adsorplanan boya miktarının zamanla değişimi ($C_o=100$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=3$)

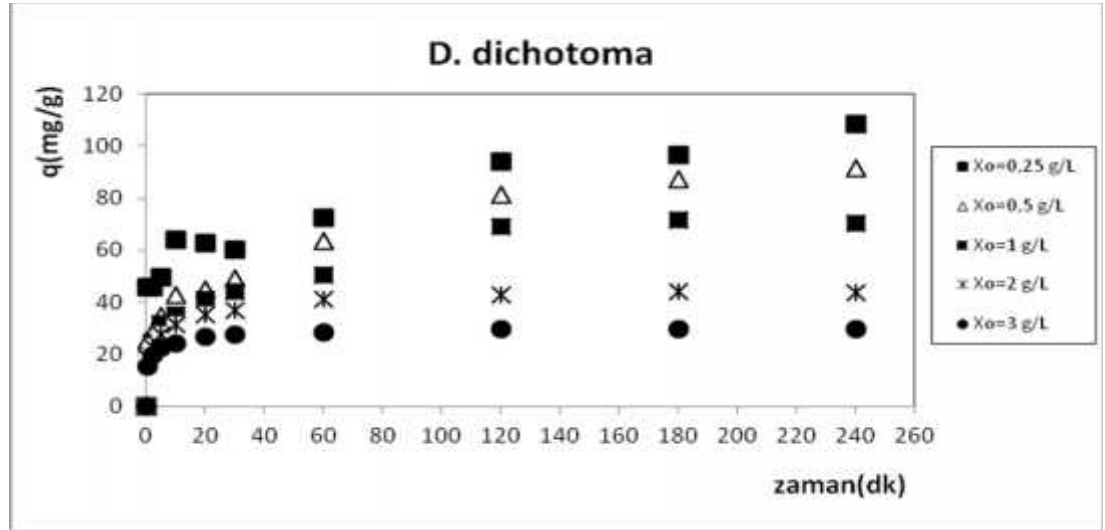


ekil 4.16. Farklı başlangıç biyosorbent derişimlerinde AR97 boyarmaddesinin *S. acinarum*'a biyosorbsiyonunda, birim biyosorbent kütleğinde adsorplanan boya miktarı ve % giderim ($C_o=100$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=3$)

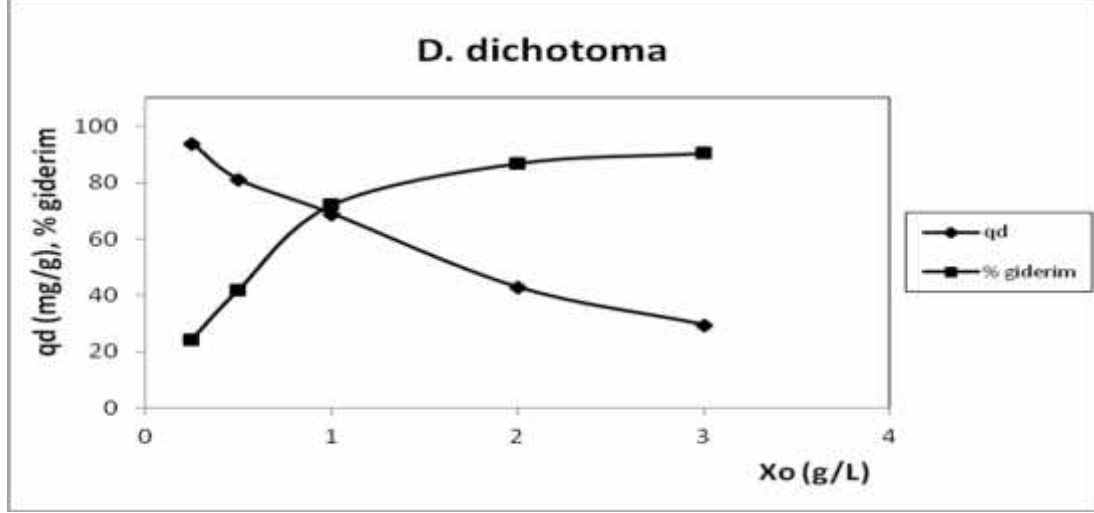
Çizelge 4.3. Farklı biyosorbent deriimleri için AR97 boyarmaddesinin *S. acinarum*'a biyosorbsiyonunda dengede birim biyosorbent kütlelerinde adsorplanan miktar ve % giderim değerleri (T=25°C, C_o=100 mg/L, pH=3)

Alg		X _o (g/L)		
		1	2	3
<i>S. acinarum</i>	q _d (mg/g)	48.91	31.05	20.74
	% giderim	50.13	65.27	67.89

Çizelge 4.3'den AR97'nin *S. acinarum*'a biyosorbsiyonunda biyosorbent deriiminin 1 g/L' den 3 g/L de i tirilmesi ile giderim %'lerinin % 50.13'den % 67.89'a de i ti i, birim biyosorbent kütlelerinde adsorplanan AR97 miktarının ise 48.19 mg/g'dan 20.74 mg/g de erine de i ti i görülmektedir.



ekil 4.17. Farklı ba langıç biyosorbent deriimlerinde AR97 boyarmaddesinin *D. dichotoma*'ya biyosorbsiyonunda, birim biyosorbent kütlelerinde adsorplanan boya miktarının zamanla de i imi (C_o=100 mg/L, T=30°C, pH=3)

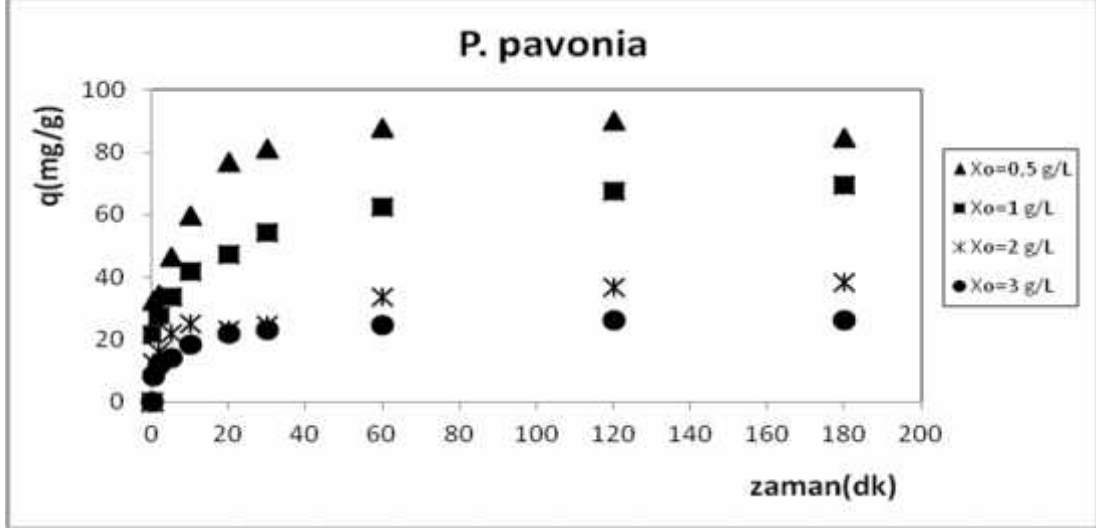


Şekil 4.18. Farklı başlangıç biyosorbent derişimlerinde AR97 boyarmaddesinin *D. dichotoma*'ya biyosorbsiyonunda, birim biyosorbent kütleğinde adsorplanan boya miktarı ve % giderim ($C_o=100$ mg/L, $T=30^\circ\text{C}$, $\text{pH}=3$)

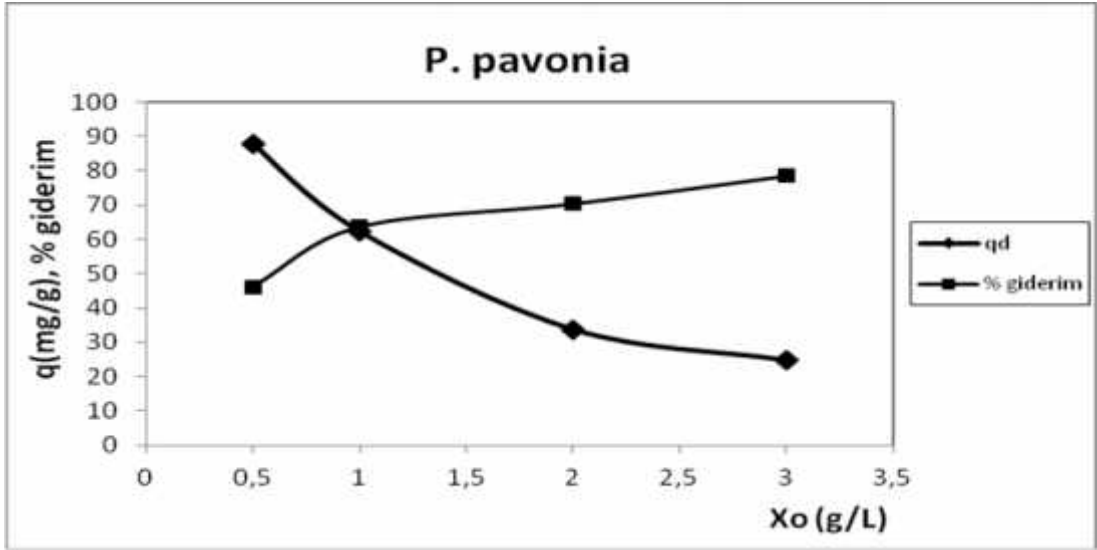
Çizelge 4.4. Farklı biyosorbent derişimleri için AR97 boyarmaddesinin *D. dichotoma*'ya biyosorbsiyonunda dengede birim biyosorbent kütleğinde adsorplanan miktar ve % giderim değerleri ($T=30^\circ\text{C}$, $C_o=100$ mg/L, $\text{pH}=3$)

Alg		X_o (g/L)				
		0.25	0.5	1	2	3
<i>D. dichotoma</i>	q_d (mg/g)	93.93	81.11	68.94	42.79	29.48
	% giderim	24.34	41.93	72.06	86.89	90.47

Çizelge 4.4'den AR97'nin *D. dichotoma*'ya biyosorbsiyonunda biyosorbent derişiminin 0.25 g/L'den 3g/L'ye artırılmasıyla giderim yüzdesinin %24.34'den %90.47'a arttı; birim biyosorbent kütle başına adsorplanan boya miktarının ise 93.93'den 29.48 mg/g değerine azaldığı görülmektedir.



ekil 4.19. Farklı başlangıç biyosorbent derişimlerinde AR97 boyarmaddesinin *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonunda, birim biyosorbent kütleğinde adsorplanan boya miktarının zamanla değişimi ($C_o=100$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=2$)



ekil 4.20. Farklı başlangıç biyosorbent derişimlerinde AR97 boyarmaddesinin *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonunda, birim biyosorbent kütleğinde adsorplanan boya miktarı ve % giderim ($C_o=100$ mg/L, $T:25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=2$)

Çizelge 4.5. Farklı biyosorbent deriimleri için AR97 boyarmaddesinin *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonunda dengede birim biyosorbent kütlelerinde adsorplanan miktar ve % giderim değerleri (T=25°C; C_o=100 mg/L; pH=2)

Alg		X _o (g/L)			
		0.5	1	2	3
<i>P. pavonia</i>	q _d (mg/g)	87.86	62.31	33.78	24.79
	% giderim	46.10	63.57	70.31	78.46

Çizelge 4.5'den AR97'nin *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonunda biyosorbent deriiminin 0.5 g/L'den 3g/L'ye artırılmasıyla giderim yüzdesinin %46.10'dan %78.46'ya arttı; birim biyosorbent kütlelerine adsorplanan boya miktarı 87.86'den 24.79 mg/g değerine azaldığı görülmektedir.

AR97 Boyarmaddesinin *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonunda optimum biyosorbent deriimi sırasıyla 1; 0.25; 0.5 g/L olarak belirlenmiştir; optimum biyosorbent deriiminden daha yüksek alg deriimlerinde yığın ve toprakla malarının olması sonucu etkin yüzey alanının azalması nedeniyle birim biyosorbent kütlelerinde adsorplanan boya miktarında azalma gözlenmiştir.

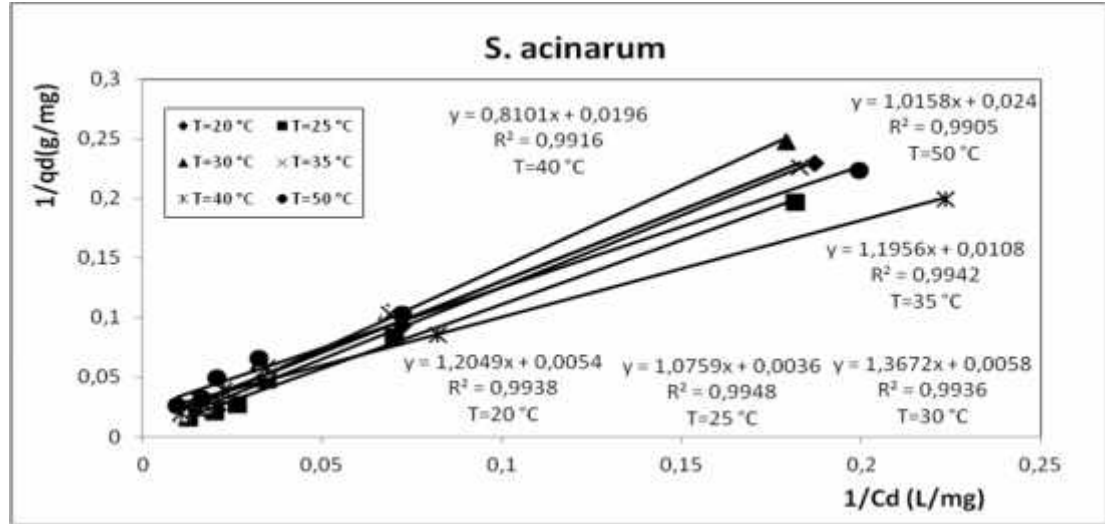
4.1.2. Dengenin Modellenmesi

4.1.2.1 AR97 Boyarmaddesinin *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya Biyosorbsiyonunda İzotermelerin Elde Edilmesi ve İzoterm Sabitlerinin Bulunması

Farklı sıcaklıklarda, AR97 Boyarmaddesinin *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonunda her bir alg için optimum başlangıç pH'larında biyosorbent deriiminin 1 g/L olduğu koşullarda elde edilen q_d ve C_d değerleri ile Microsoft Excel programı kullanılarak Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygunluğu belirlenmiştir.

4.1.2.1.1. Langmuir izoterm modeli

AR97 Boyarmaddesinin *S. acinarum*'a biyosorbsiyonunda, farklı sıcaklık de erlerinde ba langıç pH'sının 3.0, biyosorbent deri iminin 1 g/L oldu u durumdaki q_d ve C_d de erlerinden yararlanılarak elde edilen Langmuir izotermi ekil 4.21'de verilmi tir. Langmuir izotermi uygulanarak elde edilen Q° algin tek tabakadaki biyosorbsiyon kapasitesi, b adsorpsiyon entalpisi ile ilgili sabit de erleri ve korelasyon katsayıları Çizelge 4.6'da verilmi tir.



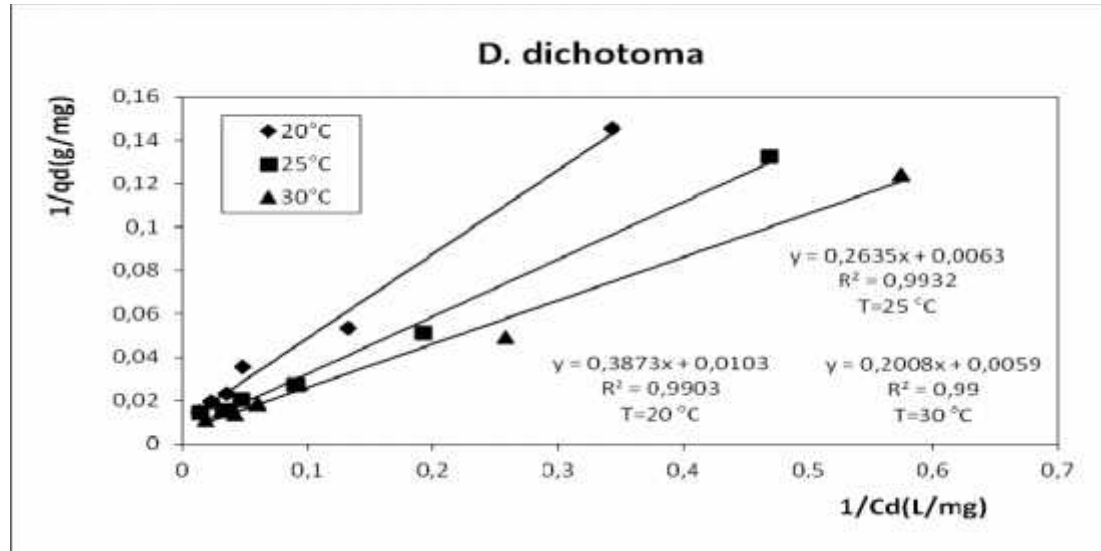
ekil 4.21. AR97 boyarmaddesinin *S. acinarum*'a biyosorbsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen Langmuir izoterm modeli (pH=3.0, $X_0=1$ g/L)

Çizelge 4.6. AR97 boyarmaddesinin *S. acinarum*'a biyosorbsiyonunda Langmuir izoterm sabitleri (pH=3.0, $X_0= 1$ g/L)

Sıcaklık (°C)	Q° (mg/g)	b (L/mg)	R^2
20	185.18	0.00448	0.993
25	277.77	0.00334	0.994
30	172.41	0.00424	0.993
35	92.59	0.00903	0.994
40	51.02	0.02419	0.991
50	41.66	0.02362	0.990

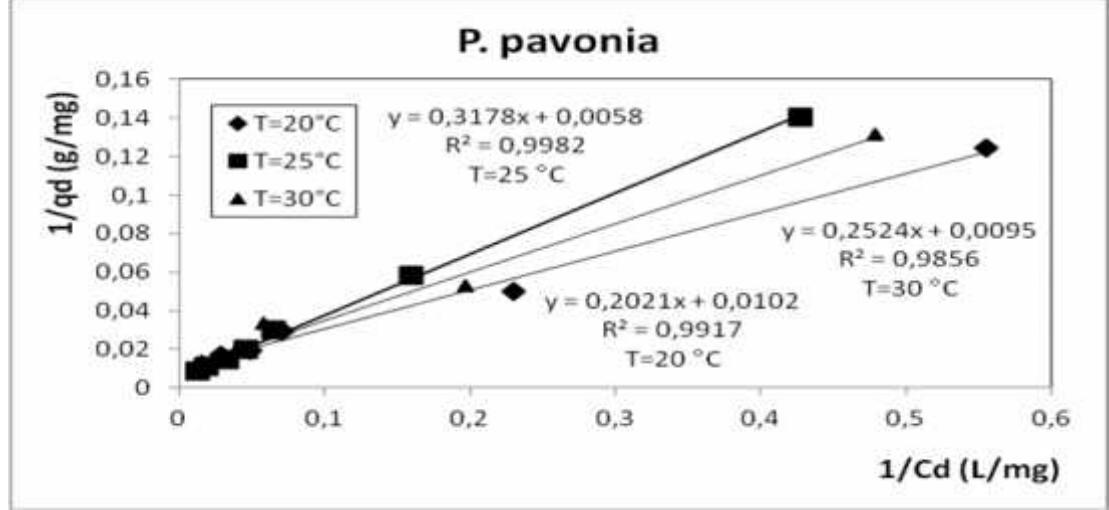
Çizelge 4.6'dan görüleceği gibi, AR97 boyarmaddesinin *S. acinarum*'a biyosorbsiyonunda çalışılan sıcaklıklarda en yüksek biyosorbsiyon kapasitesi 25°C'de 277.77 mg/g olarak belirlenmiştir. Ayrıca optimum sıcaklık değeri olan 25°C'de giderimin en yüksek değerde olması ve R² değerlerinin 1'e oldukça yakın olması, AR97'nin *S. acinarum*'a biyosorbsiyonunun Langmuir izoterm modeline çok iyi uyduğunu göstermektedir.

AR97'nin farklı sıcaklık değerlerinde *D. dichotoma*'ya biyosorbsiyonunda elde edilen denge verilerine uygulanan Langmuir izoterm modelinin dördüncü formülü ekil 4.22'de, izoterminden elde edilen sabitler Çizelge 4.7'de sunulmuştur.



ekil 4.22. AR97 boyarmaddesinin *D. dichotoma*'ya biyosorbsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen Langmuir izoterm modeli (pH=3.0, X₀= 1g/L)

AR97'nin farklı sıcaklık değerlerinde *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonunda elde edilen denge verilerine uygulanan Langmuir izoterm modelinin dördüncü formülü ekil 4.23'de, izoterminden elde edilen sabitler Çizelge 4.7'de sunulmuştur.



ekil 4.23. AR97 boyarmaddesinin *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen Langmuir izoterm modeli (pH=2.0, $X_0=1$ g/L)

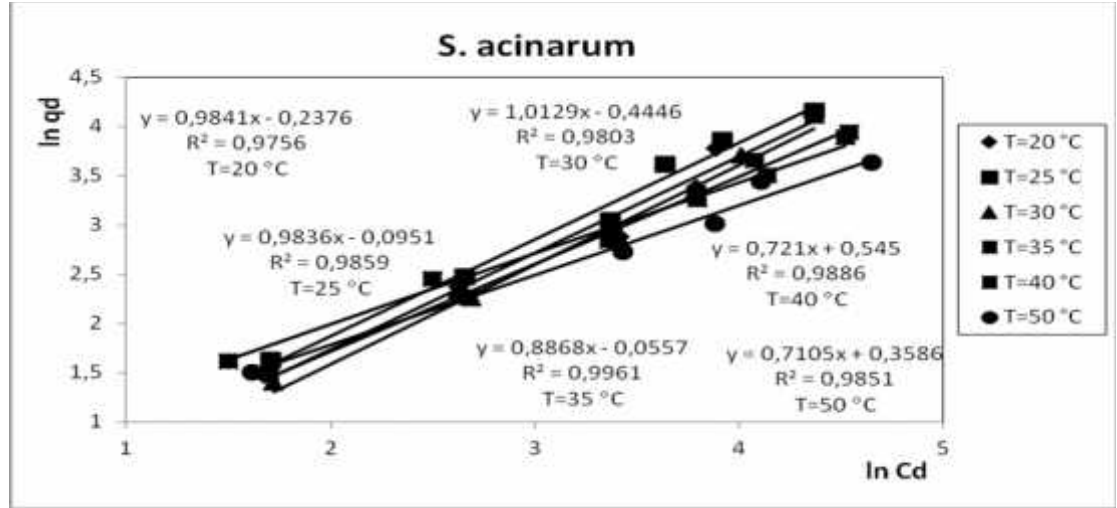
Çizelge 4.7. AR97 boyarmaddesinin *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonunda Langmuir izoterm sabitleri (pH=3.0; 2.0, $X_0=1$ g/L)

	Alg					
	<i>D. dichotoma</i>			<i>P. pavonia</i>		
Sıcaklık (°C)	Q^0 (mg/g)	b (L/mg)	R^2	Q^0 (mg/g)	b (L/mg)	R^2
20	97.08	0.026	0.990	98.04	0.050	0.991
25	158.73	0.024	0.993	192.30	0.015	0.998
30	169.49	0.029	0.990	105.26	0.037	0.985

Çizelge 4.7'den, AR97 boyarmaddesinin *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonunda çalışılan sıcaklıklarda en yüksek biyosorbsiyon kapasitesi sırasıyla 30°C'de 169.49 mg/g; 25°C'de 192.30 mg/g olarak belirlenmiştir. Ayrıca alglerin sırasıyla optimum sıcaklık olarak belirlenen 30°C ve 25°C'de giderimin en yüksek olduğu görülmüştür. R^2 değerlerinin 1'e oldukça yakın olması verilerin Langmuir izoterm modeline çok iyi uyum sağladığını göstermektedir.

4.1.2.1.2. Freundlich izoterm Modeli

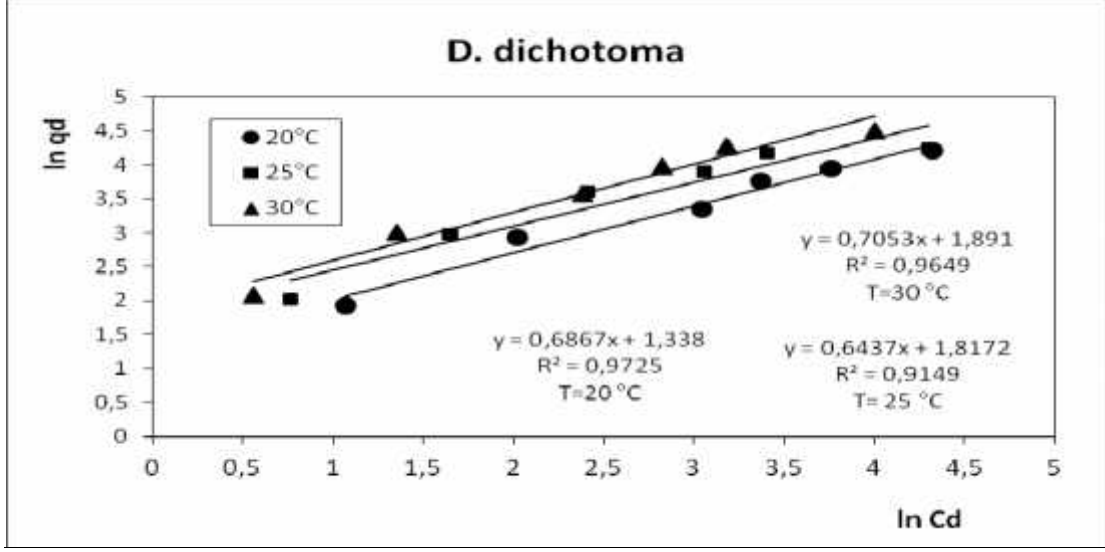
AR97 boyarmaddesinin *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonunda, farklı sıcaklıklarda elde edilen do rusalla tırılımı Freundlich izotermi sırasıyla ekil 4.24, 4.25 ve 4.26'da; Freundlich izoterm modelinden hesaplanan biyosorbsiyon kapasitesi K_F ve biyosorbsiyon kapasitesi üzerine deri imin etkisini gösteren $1/n$ ve korelasyon katsayıları sırasıyla Çizelge 4.8 ve 4.9'da sunulmu tur.



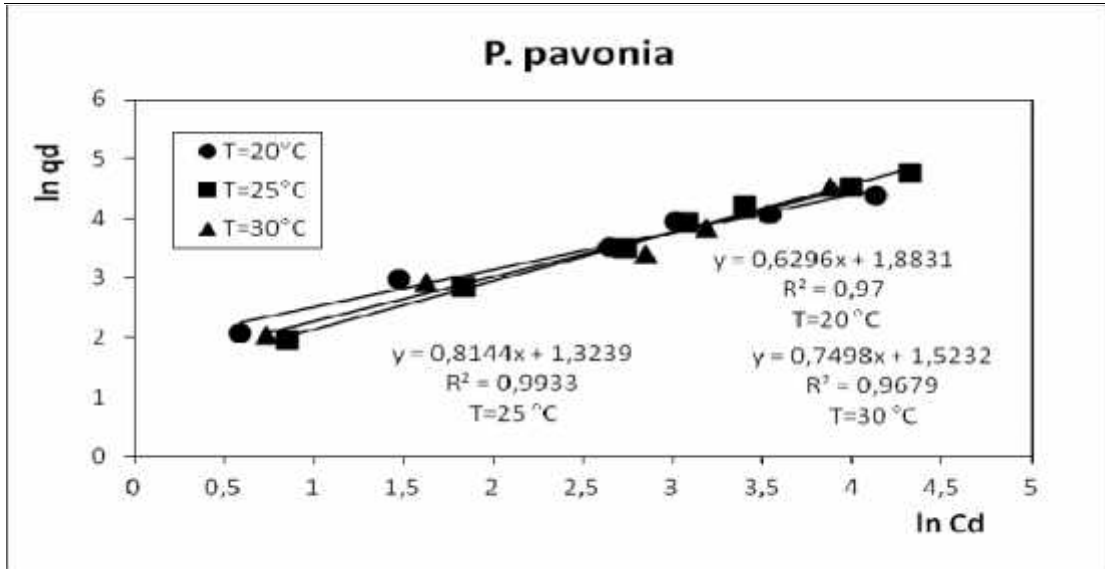
ekil 4.24. AR97 boyarmaddesinin *S. acinarum*'a biyosorbsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen Freundlich izoterm modeli ($pH=3.0$, $X_0=1$ g/L)

Çizelge 4.8. AR97 boyarmaddesinin *S. acinarum*'a biyosorbsiyonunda Freundlich izoterm sabitleri ($pH=3.0$, $X_0=1$ g/L)

Sıcaklık (°C)	n	K_F	R^2
20	1.016	0.788	0.975
25	1.016	0.909	0.986
30	0.987	0.641	0.980
35	1.127	0.945	0.996
40	1.387	1.724	0.988
50	1.407	1.431	0.985



ekil 4.25. AR97 boyarmaddesinin *D. dichotoma*'ya biyosorbsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen Freundlich izoterm modeli (pH=3.0)



ekil 4.26. AR97 boyarmaddesinin *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen Freundlich izoterm modeli (pH=2.0)

Çizelge 4.9. AR97 boyarmaddesinin *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonunda Freundlich izoterm sabitleri (pH=3.0; 2.0, X₀=1 g/L)

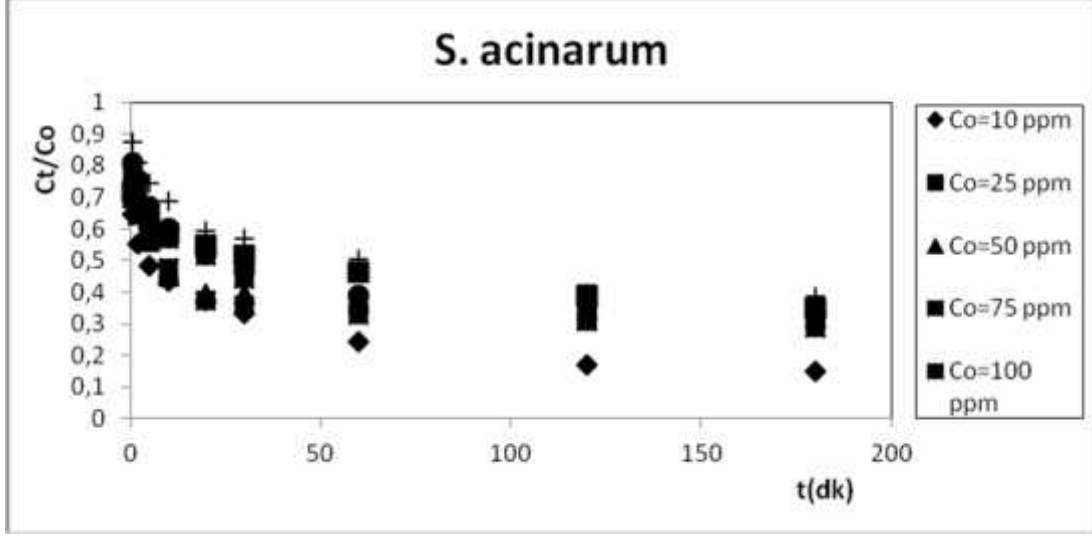
	Alg					
	<i>D. dichotoma</i>			<i>P. pavonia</i>		
Sıcaklık (°C)	n	K _F	R ²	n	K _F	R ²
20	1.456	3.811	0.972	1.588	6.573	0.970
25	1.553	6.154	0.915	1.198	3.562	0.991
30	1.417	6.626	0.965	1.333	4.586	0.968

Çizelge 4.8 ve Çizelge 4.9'dan AR97 boyarmaddesinin *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonu için elde edilen optimum sıcaklıklarda (25; 30; 25 °C) en yüksek K_F değerlerinin elde edilmesi sıcaklık optimizasyonunu doğrulamaktadır. n>1 olduğu durumlar istenen düzeyde biyosorbsiyon olduğunu ve n değerinin sıfıra yakın olması sistemin o ölçüde heterojen olduğunu ifade etmektedir. Ayrıca n değerlerinin çalınan algler için 1'den büyük olması AR97'nin bu alglerle gideriminin adsorpsiyonla olduğunu göstermektedir.

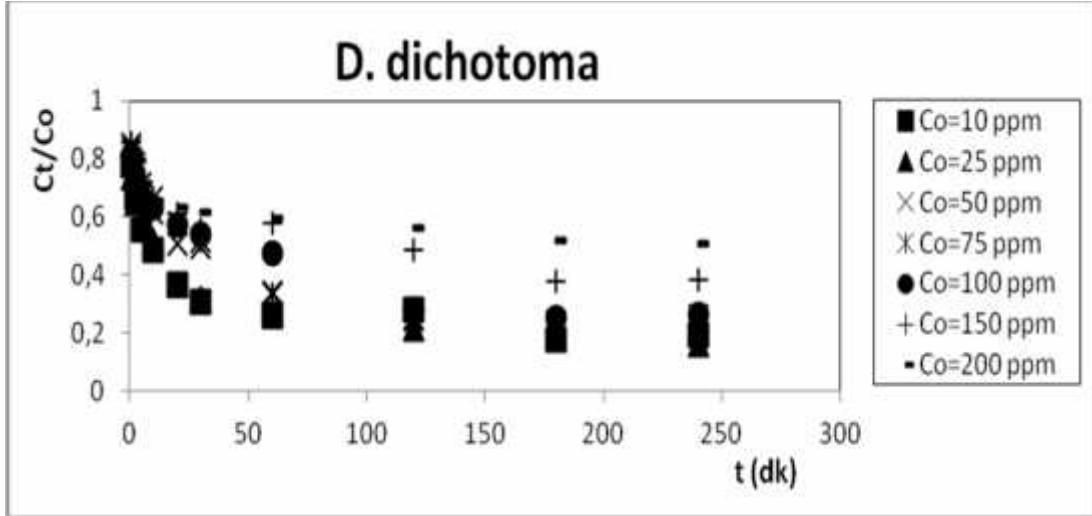
4.1.3. Kütle Aktarım Dirençlerinin Etkisinin Belirlenmesi

4.1.3.1. Sınır Tabaka Difüzyon Modeli

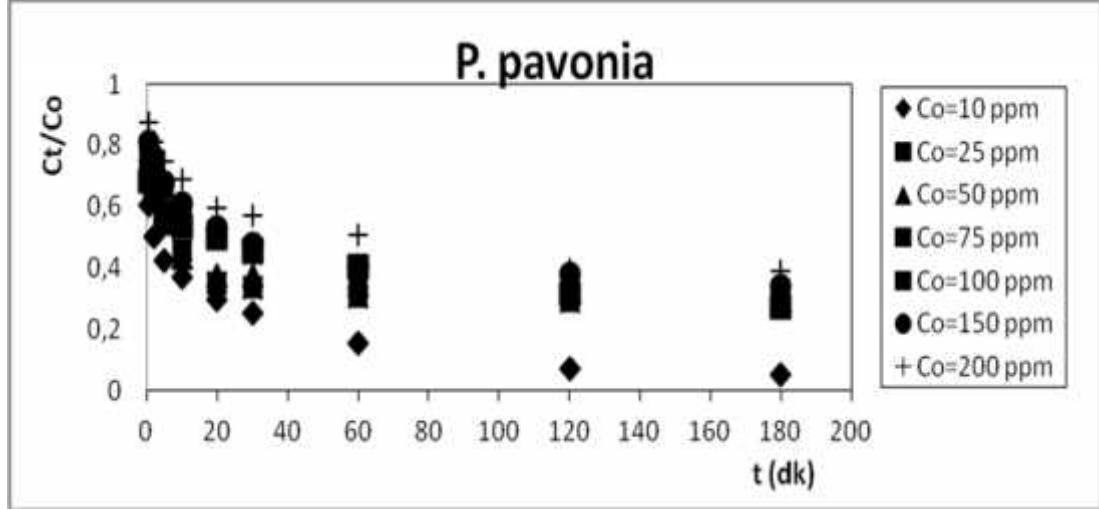
AR97 boyarmaddesinin *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonunda belirlenen optimum ortam koşullarında elde edilen veriler yardımıyla zamana karşı C_t/C₀ değerleri çizilmi sırasıyla ekil 4.27, 4.28 ve 4.29'da verilmiştir. Bu değerlerin t=0'da değerlere çizilen teğetlerin eğiminden dolayı kütle aktarım katsayıları hesaplanmıştır ve Çizelge 4.10'da sunulmuştur. AR97 boyarmadde deriminin artmasıyla kütle aktarım katsayıları azaldığı gözlenmiştir.



ekil 4.27. AR97 boyarmaddesinin *S. acinarum*'a biyosorbsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde C_t/C_o de erlerinin zamanla de işimi ($pH=3.0$, $T=25^\circ C$, $X_o=1$ g/L)



ekil 4.28. AR97 boyarmaddesinin *D. dichotoma*'ya biyosorbsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde C_t/C_o de erlerinin zamanla de işimi ($pH=3.0$, $T=30^\circ C$, $X_o=1$ g/L)



ekil 4.29. AR97 boyarmaddesinin *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde C_t/C_o de erlerinin zamanla de işimi ($pH=2.0$, $T=25^\circ C$, $X_o=1$ g/L)

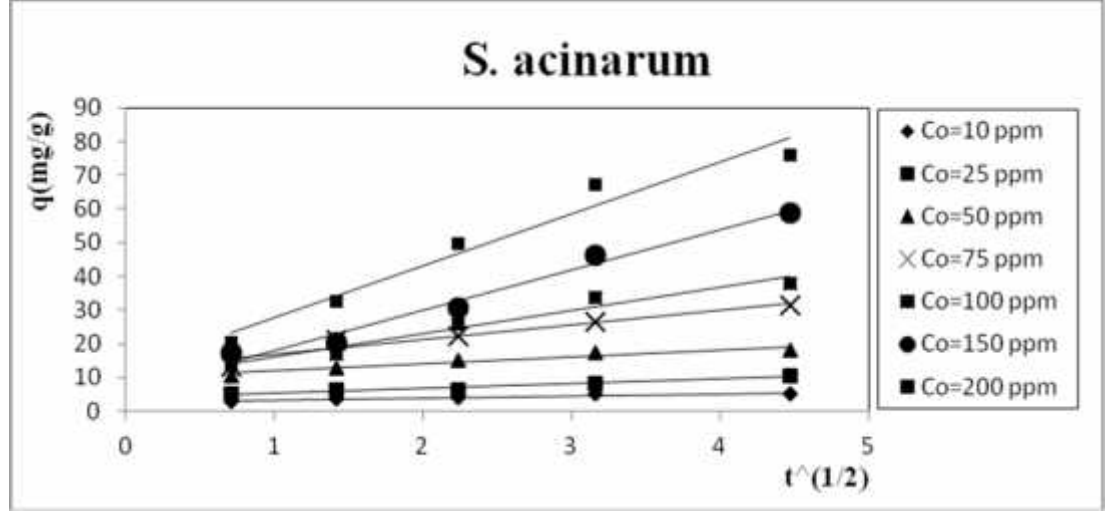
Çizelge 4.10. AR97 boyarmaddesinin *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde dış kütle aktarım katsayıları (optimum pH ve sıcaklıklarda)

C_o (mg/L)	Alg					
	<i>S. acinarum</i>		<i>D. dichotoma</i>		<i>P. pavonia</i>	
	L_S (1/cm)	R^2	L_S (1/cm)	R^2	L_S (1/cm)	R^2
10	0.027	0.858	0.028	0.881	0.022	0.858
50	0.026	0.989	0.022	0.923	0.027	0.989
75	0.024	0.956	0.018	0.936	0.025	0.956
100	0.021	0.976	0.017	0.877	0.021	0.976
150	0.021	0.955	0.017	0.924	0.020	0.955
200	0.018	0.927	0.017	0.954	0.018	0.927

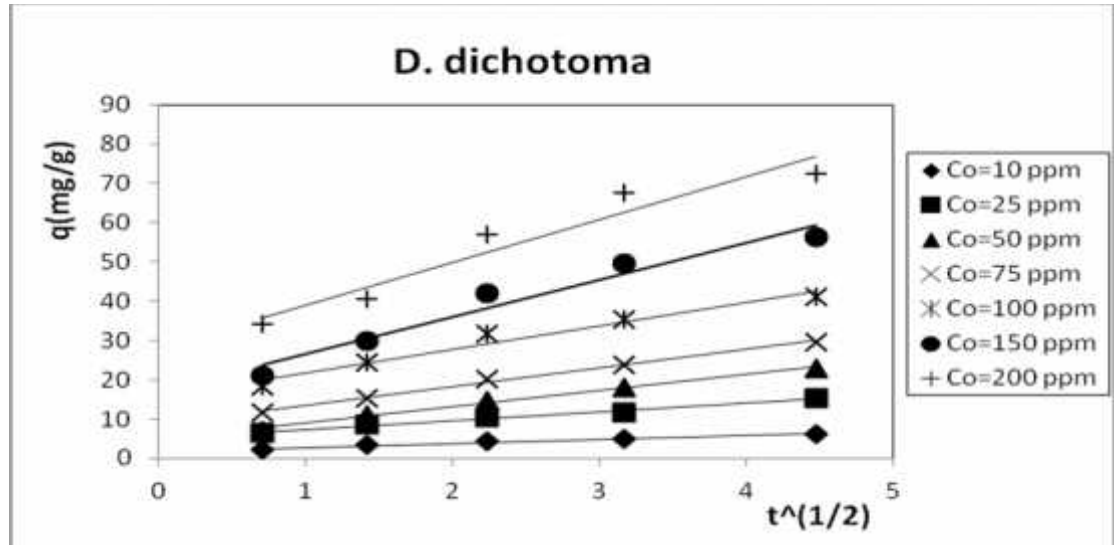
4.1.3.2. Weber-Morris (Tanecik içi difüzyon) Modeli

AR97 boyarmaddesinin *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonunda Weber-Morris modeli için optimum ortam koşullarındaki veriler kullanılarak farklı başlangıç boyarmadde derişimlerinde $t^{1/2}$ ye karşı q de erleri grafi e geçirilmi ; sırasıyla ekil 4.30, 4.31 ve 4.32'de sunulmu tur. Tanecik içi difüzyon için grafi in lineer kısmının e iminden hesaplanan tanecik içi difüzyon

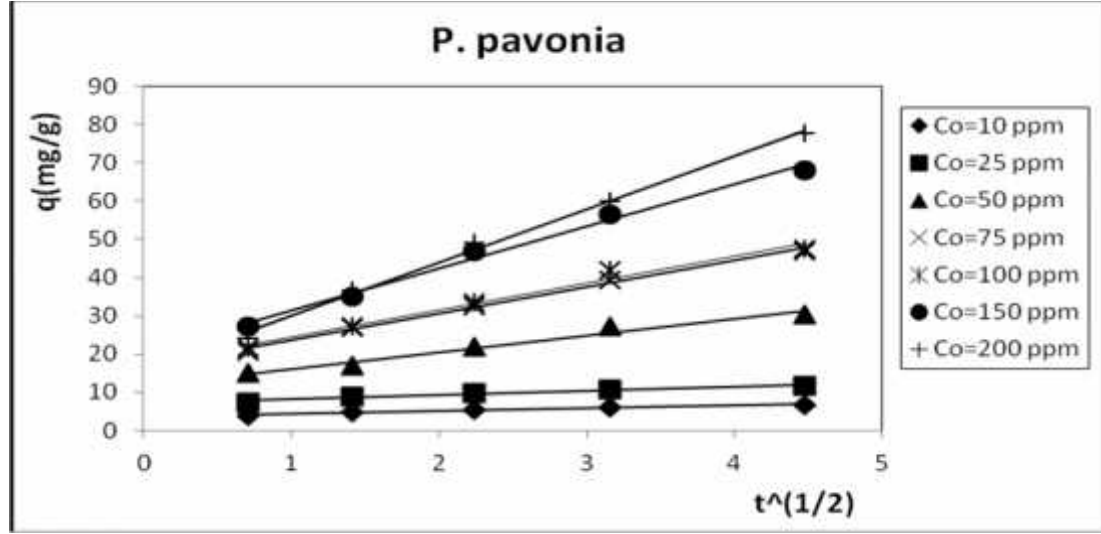
katsayıları, kayma ve korelasyon katsayıları da erleri Çizelge 4.11'de verilmiştir. Ba langıç boyarmadde deri imlerinin artışı ile tanecik içi difüzyon katsayısı da erlerinin artışı Çizelge 4.11'den görülmektedir.



ekil 4.30. AR97 boyarmadde sinin *S. acinarum*'a biyosorbsiyonunda farklı ba langıç deri imlerinde elde edilen Weber-Morris modeli (pH=3.0, T=25°C, X₀=1 g/L)



ekil 4.31. AR97 boyarmadde sinin *D. dichotoma* 'ya biyosorbsiyonunda farklı ba langıç deri imlerinde elde edilen Weber-Morris modeli (pH=3.0, T=30°C, X₀=1 g/L)



ekil 4.32. AR97 boyarmaddesinin *P. pavonia* 'ya biyosorbsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde elde edilen Weber-Morris modeli ($\text{pH}=2.0$, $T=25^\circ\text{C}$, $X_0=1$ g/L)

Çizelge 4.11. AR97 boyarmaddesinin *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonunda Weber-Morris modeli sabitleri ($\text{pH}=3.0$; 3.0 ; 2.0 , $X_0=1$ g/L, $T=25, 30, 25^\circ\text{C}$)

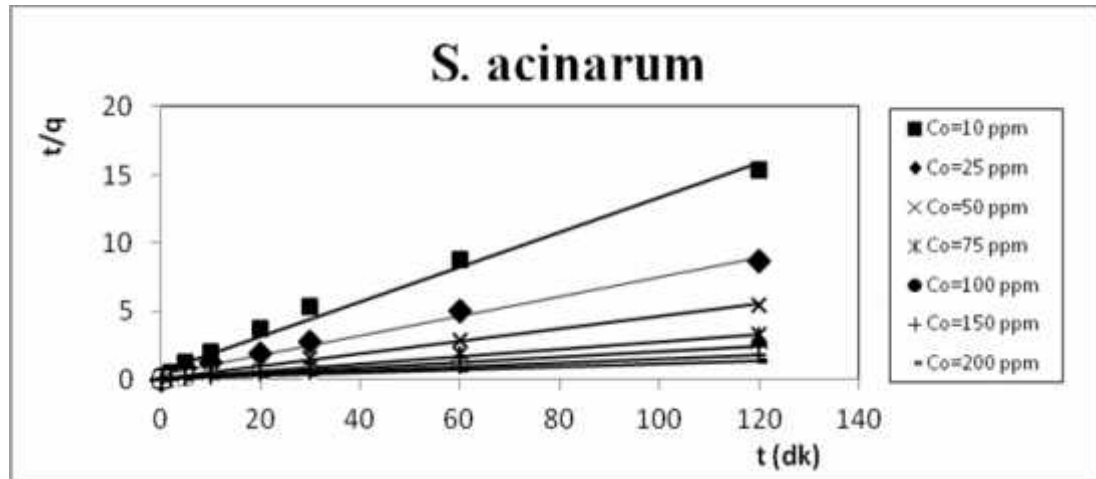
	Alg								
	<i>S. acinarum</i>			<i>D. dichotoma</i>			<i>P. pavonia</i>		
$C_0(\text{mg/L})$	K_i	R^2	I	K_i	R^2	I	K_i	R^2	I
10	0.606	0.936	2.825	1.029	0.977	1.735	0.744	0.949	3.518
25	1.367	0.956	4.028	2.259	0.987	5.019	1.136	0.967	6.983
50	2.083	0.921	9.869	4.142	0.994	4.809	4.379	0.968	11.81
75	4.420	0.932	12.340	4.763	0.996	8.666	6.933	0.995	16.64
100	6.806	0.957	9.412	5.950	0.961	15.88	7.047	0.981	17.42
150	11.86	0.979	6.236	9.465	0.954	17.12	11.03	0.991	20.30
200	15.34	0.960	12.480	10.893	0.932	28.17	13.95	0.995	16.04

ekil 4.30, 4.31 ve 4.32'den $t^{1/2}$ ye karşı q değerleri de i iminden elde edilen do ruların orjinden geçmedi i ve kayma de erlerinin oldu u görülmektedir. Bu durum AR97 boyarmaddesinin *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonunda tanecik içi difüzyonla birlikte dı difüzyonun da etkin oldu unu göstermektedir.

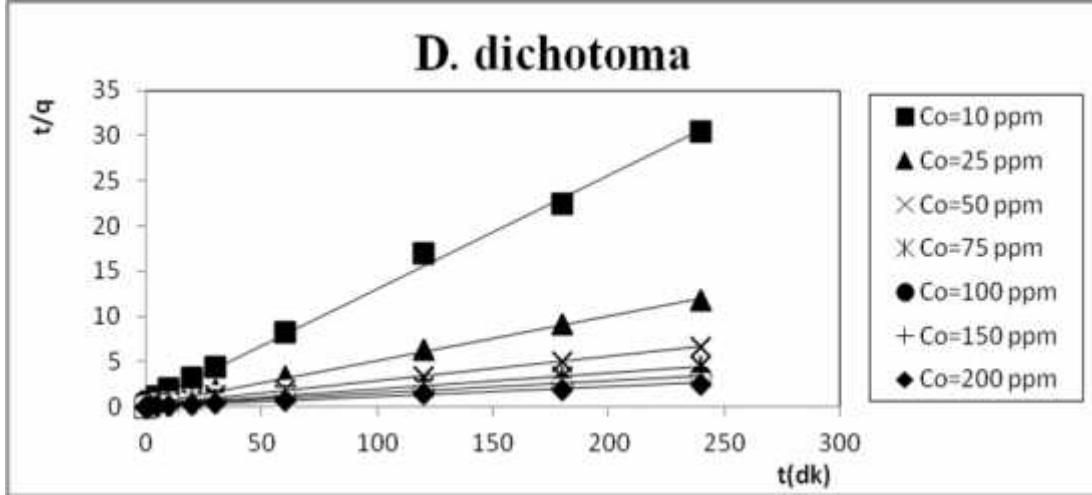
4.1.4. Kinetik Modelleme

4.1.4.1. Yalancı (Pseudo) ikinci mertebeye kinetik model

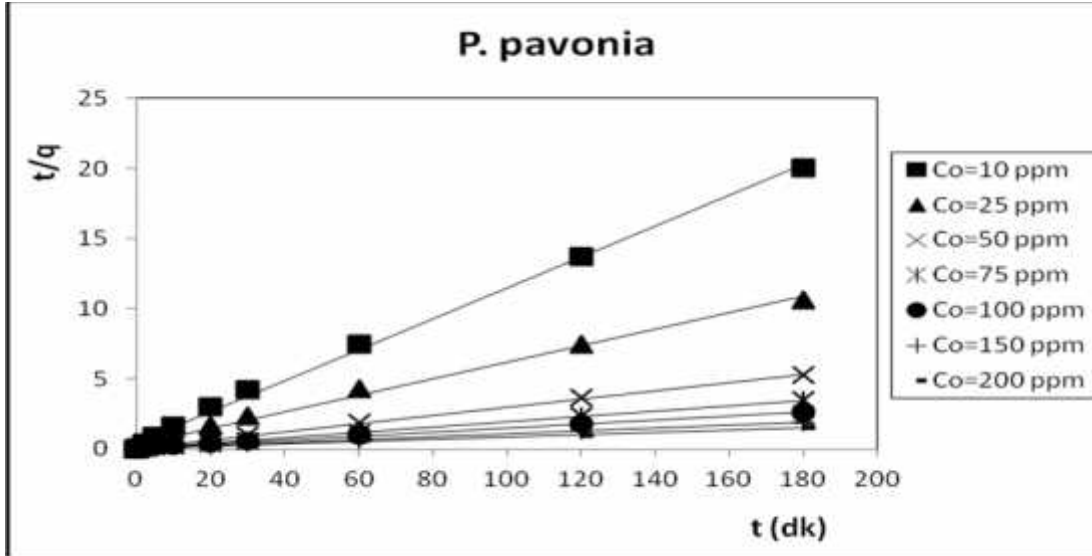
AR97 boyarmaddesinin *S. acinarum*, *D.dichotoma* ve *P.pavonia*'ya biyosorbsiyonunda yalancı-ikinci mertebeye kinetik model için optimum ortam koşullarında farklı başlangıç boyarmadde derişimlerinde zamana karşı t/q değerleri grafiğine geçirilmiştir, sırasıyla ekil 4.33, 4.34 ve 4.35'de sunulmuştur. AR97'nin *S. acinarum*, *D.dichotoma* ve *P.pavonia*'ya biyosorbsiyonunda elde edilen yalancı ikinci mertebeye hız sabitleri (k_2) elde edilen denge değerlerinin kayma değerlerinden; denge anında adsorplanan boya miktarı ise denge değeri değerlerinden hesaplanmıştır; korelasyon katsayısı değerleri, yalancı ikinci mertebeye hız sabitleri ve denge anında adsorplanan boya miktarı değerleri Çizelge 4.12'de verilmiştir. Korelasyon katsayıları değerlerinin 1'e yakın olması ayrıca teorik q_d ile deneysel q_d değerlerinin tüm başlangıç boyarmadde derişimleri için birbirine çok yakın değerlerde olması AR97 boyarmaddesinin *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonu kinetiğinin yalancı-ikinci mertebeye kinetik model ile uyumlu olduğunu göstermektedir.



ekil 4.33. AR97'nin *S. acinarum*'a biyosorbsiyonunda farklı başlangıç derişimleri için yalancı-ikinci Mertebeye Kinetik Modeli (T=25°C, X₀=1.0 g/L, pH=3.0)



ekil 4.34. AR97'nin *D. dichotoma*'ya biyosorbsiyonunda farklı başlangıç derişimleri için yalancı-ikinci Mertebe Kinetik Modeli (T=30°C, Xo=1.0 g/L, pH=3.0)



ekil 4.35. AR97'nin *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonunda farklı başlangıç derişimleri için yalancı-ikinci Mertebe Kinetik Modeli (T=25°C, Xo=1.0 g/L, pH=2.0)

Çizelge 4.12. Farklı başlangıç boyarmadde deri imlerinde AR97 boyarmaddesinin *S.acinarum*, *D.dichotoma* ve *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonun yalancı-ikinci mertebeye kinetik modeli hız sabiti, deneysel ve hesaplanan q_d değerleri ve korelasyon katsayıları (optimum pH ve sıcaklık değerleri için)

<i>S. acinarum</i>				
C_0 (mg/L)	$q_{d,den}$ (mg/g)	$q_{d,hes}$ (mg/g)	k_2 (g/mg.dk)	R^2
10	5.08	7.85	0.026	0.987
25	11.86	13.89	0.015	0.991
50	20.97	22.09	0.020	0.998
75	36.96	36.76	0.009	0.995
100	47.41	50.00	0.005	0.997
150	63.45	67.70	0.004	0.998
200	82.91	89.74	0.004	0.999
<i>D. dichotoma</i>				
C_0 (mg/L)	$q_{d,den}$ (mg/g)	$q_{d,hes}$ (mg/g)	k_2 (g/mg.dk)	R^2
10	8.04	7.97	0.028	0.997
25	20.23	20.30	0.010	0.998
50	35.94	36.95	0.003	0.996
75	53.72	55.04	0.002	0.994
100	71.65	73.11	0.001	0.990
150	89.67	89.66	0.001	0.986
200	94.65	96.32	0.002	0.996
<i>P. pavonia</i>				
C_0 (mg/L)	$q_{d,den}$ (mg/g)	$q_{d,hes}$ (mg/g)	k_2 (g/mg.dk)	R^2
10	7.05	9.06	0.027	0.997
25	16.98	16.95	0.011	0.994
50	32.76	33.93	0.013	0.999
75	51.41	51.97	0.010	0.999
100	67.47	70.64	0.002	0.997
150	95.82	96.62	0.002	0.997
200	116.42	120.86	0.001	0.992

4.1.5. Termodinamik Parametrelerin Belirlenmesi

Boyarmadde/a ır metal biyosorbsiyonu heterojen bir dengeyi ifade eden tersinir bir prosesle gösterilebilir. Katı-sıvı ara yüzeylerinde gerçekleşen biyosorbsiyon proseslerinin, bu proseslerin yürütücü kuvvetlerinin ve mekanizmalarının belirlenebilmesi için termodinamik parametrelerin hesaplanması gerekmektedir. Termodinamik parametreler E itlik 4.1 ve 4.2 yardımıyla hesaplanabilmektedir.

$$G^{\circ} = -RT \ln K_c \quad (4.1)$$

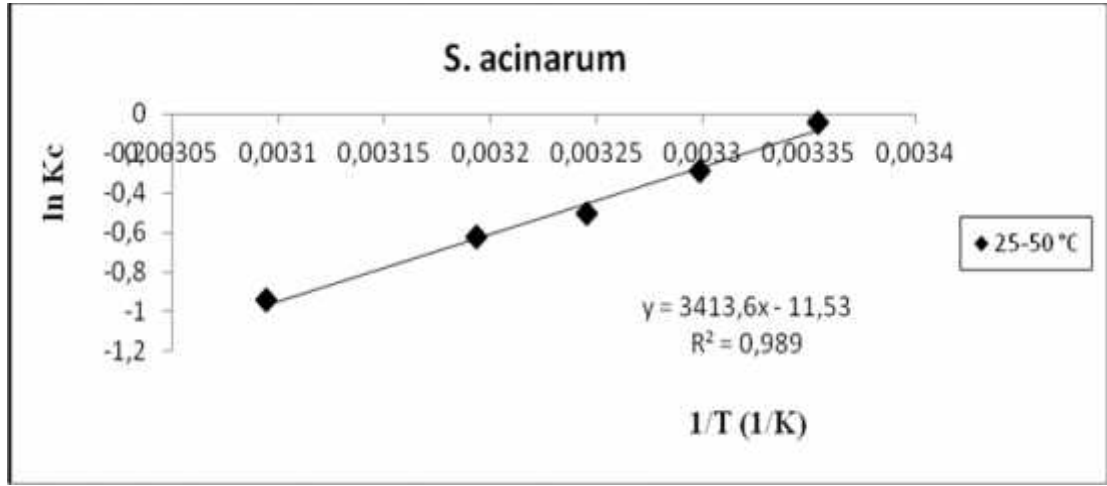
$$G^{\circ} = H^{\circ} - T S^{\circ} \quad (4.2)$$

Yukarıdaki iki e itliğin birleştirilmesi ile Van't Hoff e itli i (E itlik 4.3) elde edilir.

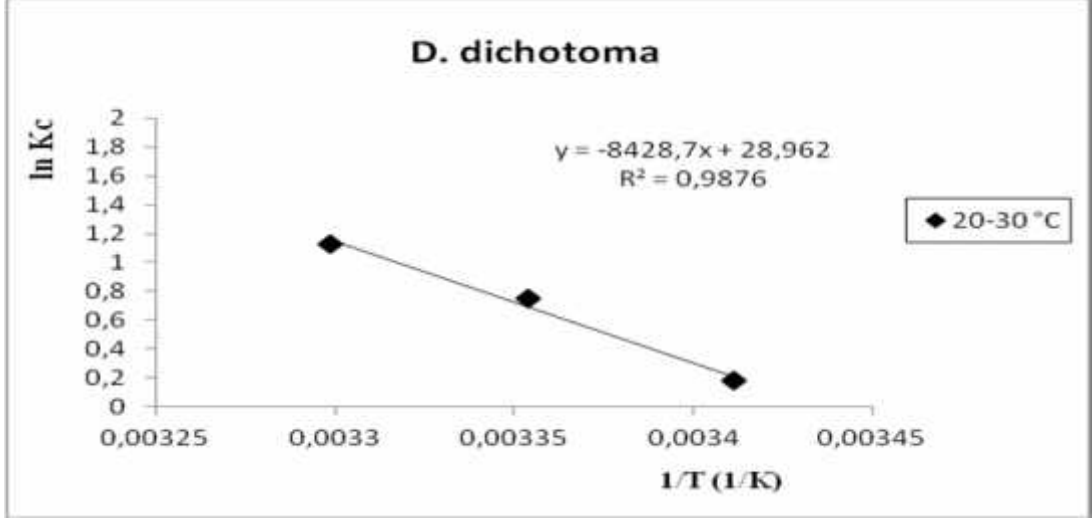
$$\ln K_c = - H^{\circ}/RT + S^{\circ}/R \quad (4.3)$$

Gibbs serbest enerji de i imi (G°), biyosorbsiyonun kendili inden oluşup oluşmayacağını göstermekte ve elverişli biyosorbsiyon için G° de erinin negatif olması gerekmektedir. G° de erinin pozitif olduğu durumda tepkimelerin tersi kendili inden yürürken, sıfır olduğu tepkimeler ise denge konumunda olması beklenmektedir. Biyosorbsiyonun sıcaklık fonksiyonu olan entalpi (H°) ve entropi (S°) de i imi cinsinden denge sabiti ifade edilebilmektedir [Tatlı 2003, Demirbas vd, 2004, Sarıkaya, 2000].

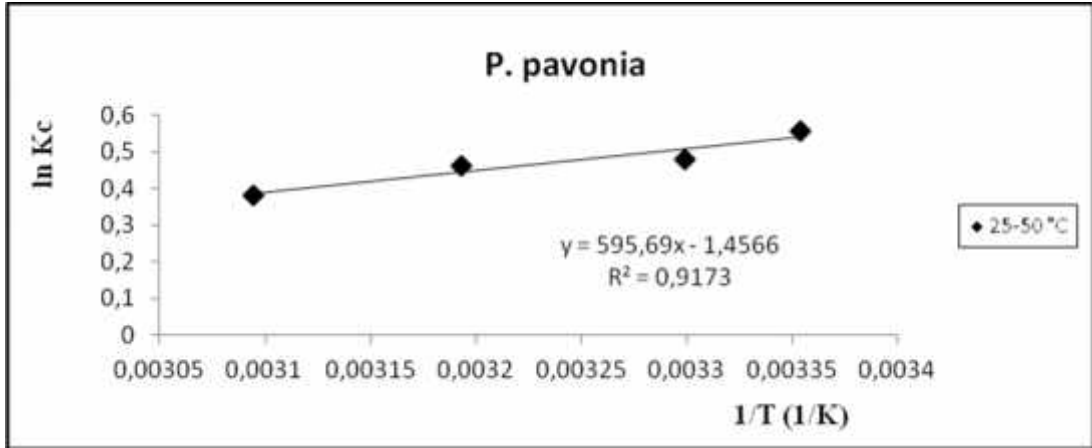
AR97 boyarmaddesinin *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya biyosorpsiyonunda $1/T$ 'ye karşı çizilen $\ln K_c$ doğrusunun eğimi ve kaymasından entropi değişimi (ΔS°) ve entalpi değişimi (ΔH°) değerleri hesaplanmıştır ve ekil 4.36'da sunulmuştur. K_c değerleri farklı sıcaklıklardaki denge anında ortamdaki adsorplanan boya derişiminin ortamda adsorplanmadan kalan boya derişimine oranlanarak ($C_{ad,d}/C_d$) hesaplanmaktadır. Termodinamik parametre değerleri (ΔG° , ΔH° , ΔS°) ise Çizelge 4.13'de verilmiştir. Adsorpsiyon prosesinin fizibilitesinin göstergesi elde edilen negatif ΔG° değerleridir.



ekil 4.36. AR97'nin *S.acinarum*' a biyosorpsiyonunda $1/T$ - $\ln K_c$ grafiği (Van't Hoff) ($X_0=1$ g/L, $C_0=100$ mg/L, pH=3.0)



ekil 4.37. AR97'nin *D. dichotoma*' ya biyosorbsiyonunda 1/T-ln Kc grafiği (Van't Hoff) ($X_0=1$ g/L, $C_0=100$ mg/L, pH=3.0)



ekil 4.38. AR97'nin *P.pavonia*' ya biyosorbsiyonunda 1/T-ln Kc grafiği (Van't Hoff) ($X_0=1$ g/L, $C_0=100$ mg/L, pH=2.0)

Çizelge 4.13. AR97 boyarmaddesinin *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonu için termodinamik parametreler (optimum pH değerleri)

<i>S.acinarum</i>				
T(°C)	Kc	G°(kJ/mol)	(-T S°)	H°(kJ/mol)
25	0.96	0.20	28.58	-28,38
30	0.75	0.67	29.06	
35	0.60	1.15	29.54	
40	0.53	1.63	30.02	
50	0.38	2.59	30.97	
<i>D.dichotoma</i>				
T(°C)	Kc	G°(kJ/mol)	(-T S°)	H°(kJ/mol)
20	1.19	-0.51	-70.59	70,08
25	2.12	-1.71	-71.79	
30	3.08	-2.91	-73.00	
<i>P. pavonia</i>				
T(°C)	Kc	G°(kJ/mol)	(-T S°)	H°(kJ/mol)
25	1.74	-1.34	3.61	-4,95
30	1.61	-1.28	3.67	
40	1.58	-1.16	3.79	
50	1.46	-1.03	3.91	

Çizelge 4.13'de AR97 boyarmaddesinin *S. acinarum*'a biyosorbsiyonunda G° değerlerinin pozitif; H° değerlerinin negatif olduğu belirlenmiştir. G° değerlerinin pozitif olması biyosorbsiyonun kendiliğinden gerçekleşmediğini biyosorbsiyonun gerçekleşmesi için bir enerji engelinin olduğunu göstermektedir; H° değerlerinin negatif olması ise biyosorbsiyonun ekzotermik olduğunu göstermektedir. Negatif G° değerleri adsorpsiyon prosesinin fizibilitesinin ve anlık dozunun bir göstergesidir. AR97 boyarmaddesinin *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonunda G° değerlerinin negatif olması biyosorbsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. *D. dichotoma* için H° değerlerinin pozitif olması biyosorbsiyonun endotermik olduğunu göstermektedir. *P. pavonia* için H° değerlerinin negatif olması biyosorbsiyonun ekzotermik olduğunu göstermektedir. Gerçek sistemlerde H° değerlerinin pozitif olduğu söylenebilir. Eşitlik 4.1'den yararlanılarak $Kc=e^{-G^\circ/RT}$ denklemi elde edilmiştir; buradan Kc değerinin sıcaklıkla artı ya da azaldığı söylenebilir.

4.2. Ni(II) YONLARININ *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'YA BİYOSORBSİYONU

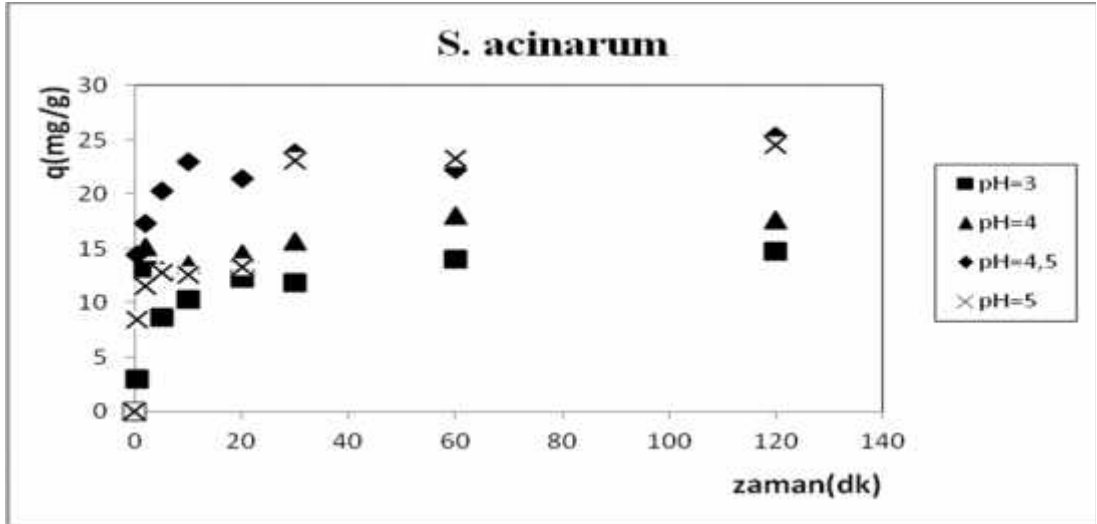
Ni(II) iyonlarının *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonuna bağımlı pH'sı, bağımlı nikel(II) iyon deri mi, sıcaklık ve biyosorbent deri iminin etkisi kesikli karıştırmalı bir kapta araştırılmıştır. Ni(II) iyonlarının *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonunda denge modellenmesi, kinetik ve termodinamik parametrelerin belirlenmesi çalışmaları yapılarak bulgular aşağıda sunulmuştur:

4.2.1. Optimum Biyosorbsiyon Koşullarının Belirlenmesi

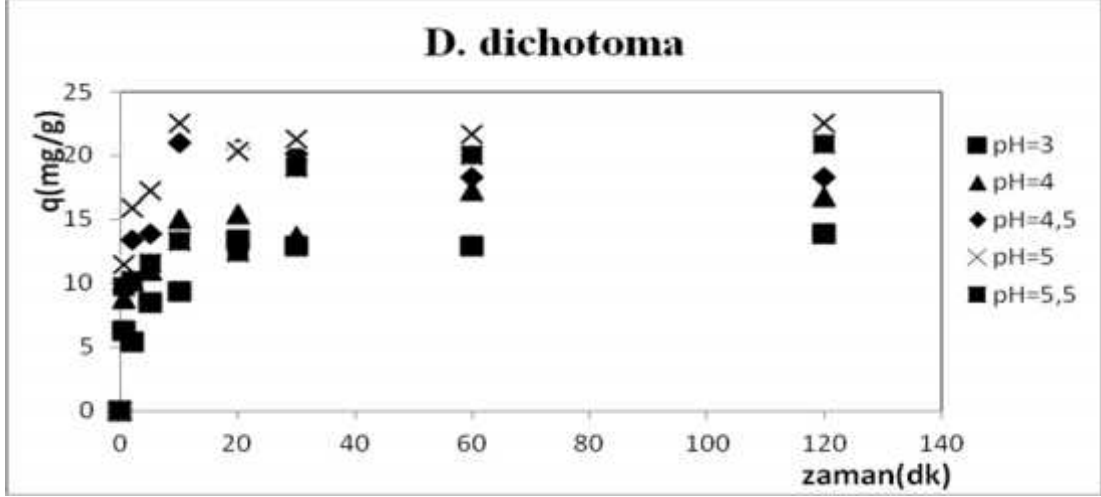
4.2.1.1. Bağımlı pH'sının etkisi

Farklı bağımlı pH değerlerinde, *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya adsorplanan nikel(II) iyon deri milerinin zamanla değişimi 25°C'de, 100 mg/L bağımlı nikel(II) deri mi ve 1g/L biyosorbent deri mi için belirlenmiştir. Bağımlı pH'sı nikel(II) iyonlarının *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'nın biyosorbsiyon özelliklerini önemli ölçüde etkilemiştir. Ni(II) iyonlarının *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonunda farklı pH değerleri için biyosorblanan Ni(II) miktarlarının zamanla değişimleri sırasıyla 4.39, 4.40 ve 4.41'de; bağımlı pH değerleri ile giderilen Ni(II) miktarlarının değişimi ise 4.42'de sunulmuştur. Ni(II) iyonlarının çalışılan alglerle biyosorbsiyonunun çok kısa sürede gerçekleştiği, yaklaşık 30 dakika sonra biyosorbsiyon dengesinin kurulduğunu 4.39, 4.40 ve 4.41'den görülmektedir. Farklı bağımlı pH'larında Ni(II) iyonlarının *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonunda dengede birim biyosorbent kütlede adsorplanan miktar ve % giderim değerleri Çizelge 4.14'de verilmiştir. Ni(II) iyonlarının *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonunda optimum çalışılmalı bağımlı pH değerleri sırasıyla 4.5, 5.0 ve 4.5 olarak belirlenmiştir. Çizelge 4.14'den optimum pH'da çalışılan alglerle Ni(II) giderimi değerlerinin *S. acinarum* için 25.32 mg/g, *D. dichotoma* için 22.57 mg/g, *P. pavonia* için

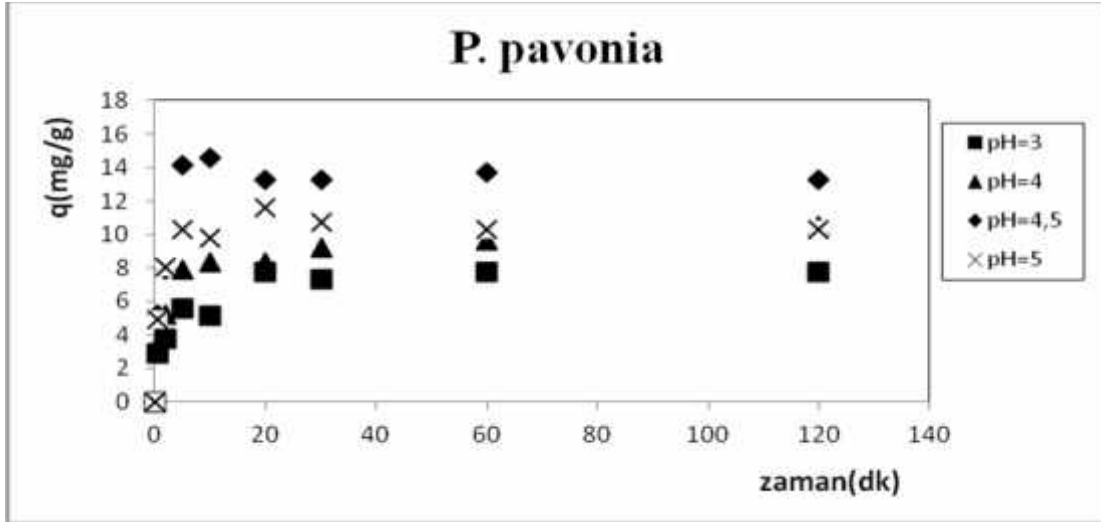
13.24 mg/g oldu u, en iyi giderimin *S. acinarum* ile gerçekleştirilebileceği görülmektedir. Ni(II) iyonlarının çalılış alan alglere biyosorbsiyonunda düşük pH de erlerinde giderimin düşük bağılıç pH de erinin artırılması ile giderimlerin arttığı gözlenmiştir. Algin yüzeyi, izoelektrik noktanın altındaki pH de erlerinde pozitif, üzerindeki de erlerde ise negatif yüklü oldu undan, izoelektrik noktanın üzerindeki pH de erlerinde negatif yüklenen algler, pozitif yüklü Ni(II) iyonlarının daha fazla adsorplanmasına neden olmaktadır. pH 5.5'den sonra Ni(II) iyonlarının, ortamda bulunan OH⁻ iyonlarının artmasıyla ortamda Ni(OH)₂ bileşiği olarak çökmesi nedeniyle pH 6.0'da Ni(II) iyonlarının gideriminin hem biyosorbsiyon hem de çökme sonucu oldu u söylenebilir.



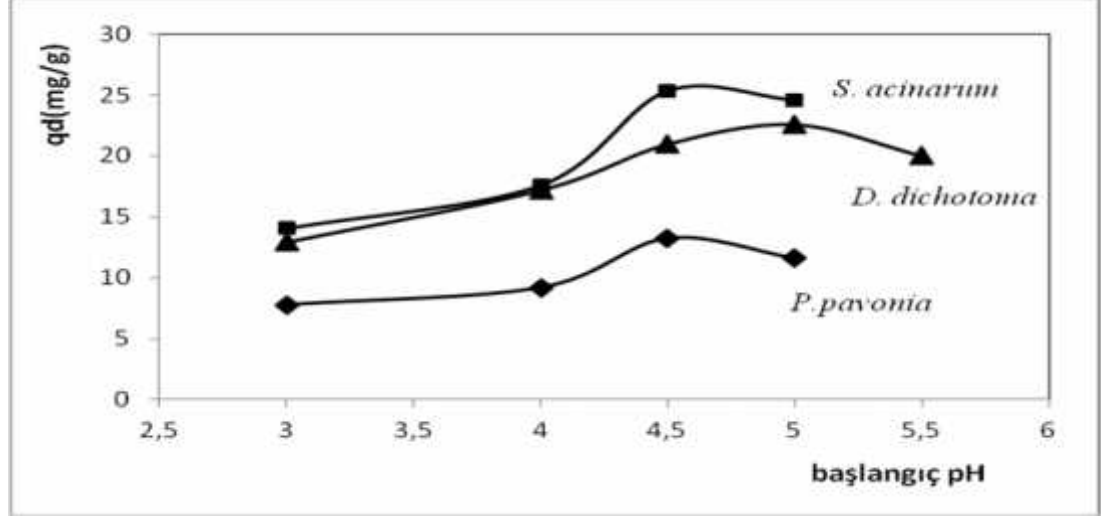
ekil 4.39. Farklı bağılıç pH de erlerinde Ni(II) iyonlarının *S. acinarum*'a biyosorbsiyonunda, birim biyosorbent kütleinde adsorplanan Ni(II) miktarının zamanla de i i mi ($X_0=1$ g/L, $C_0=100$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$)



ekil 4.40. Farklı ba langıç pH de erlerinde Ni(II) iyonlarının *D. dichotoma*'ya biyosorbsiyonunda, birim biyosorbent kütlesinde adsorplanan Ni(II) miktarının zamanla de i imi ($X_0=1$ g/L, $C_0=100$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$)



ekil 4.41. Farklı ba langıç pH de erlerinde Ni(II) iyonlarının *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonunda, birim biyosorbent kütlesinde adsorplanan Ni(II) miktarının zamanla de i imi ($X_0=1$ g/L, $C_0=100$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$)



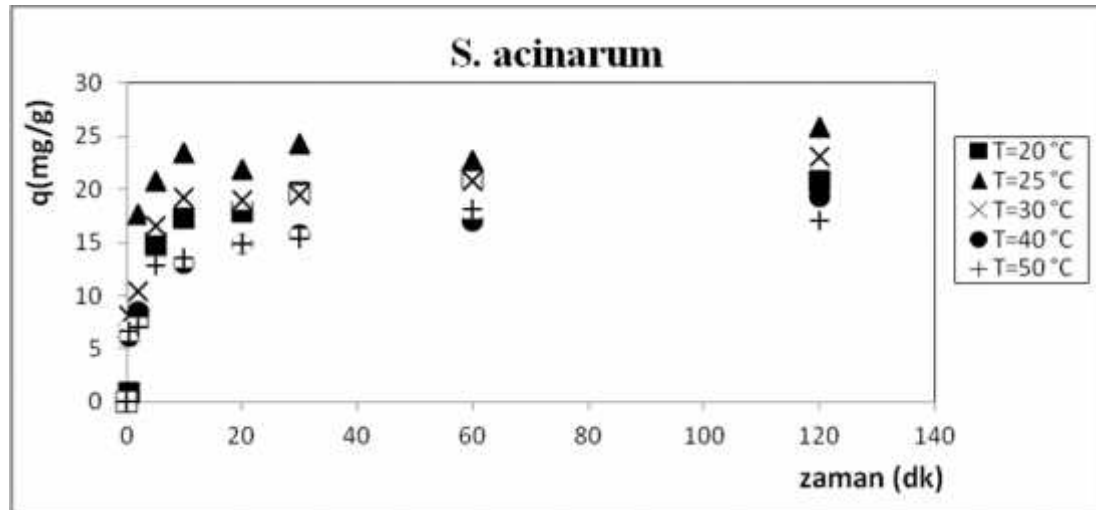
Şekil 4.42. Farklı başlangıç pH değerlerinde erlerinde Ni(II) iyonlarının *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonunda denge anında adsorplanan Ni(II) miktarlarının başlangıç pH'sı ile değişimi ($X_0=1$ g/L, $C_0=100$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$)

Çizelge 4.14. Farklı başlangıç pH'larında Ni(II) iyonlarının *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonunda dengede birim biyosorbent kütlelerinde adsorplanan miktar ve % giderim değerleri ($X_0=1$ g/L, $C_0=100$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$)

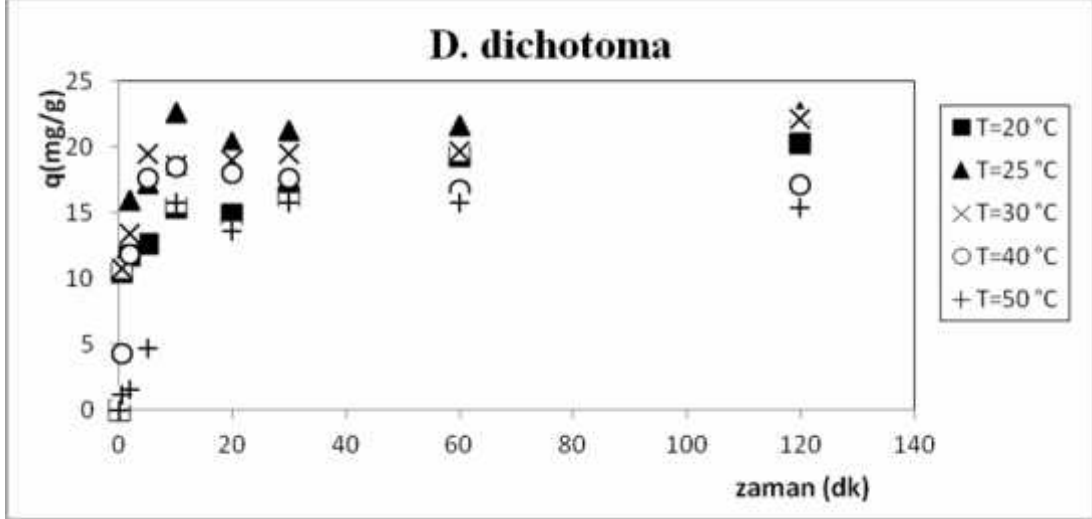
Alg		Başlangıç pH			
		3.0	4.0	4.5	5.0
<i>S. acinarum</i>	q _d (mg/g)	14.04	17.58	25.32	24.56
	% giderim	13.93	17.20	24.12	23.17
<i>D. dichotoma</i>	q _d (mg/g)	12.93	17.20	20.97	22.57
	% giderim	12.02	16.35	19.56	21.54
<i>P. pavonia</i>	q _d (mg/g)	7.77	9.20	13.24	11.60
	% giderim	7.62	9.46	13.14	11.19

4.2.1.2. Sıcaklığın Etkisi

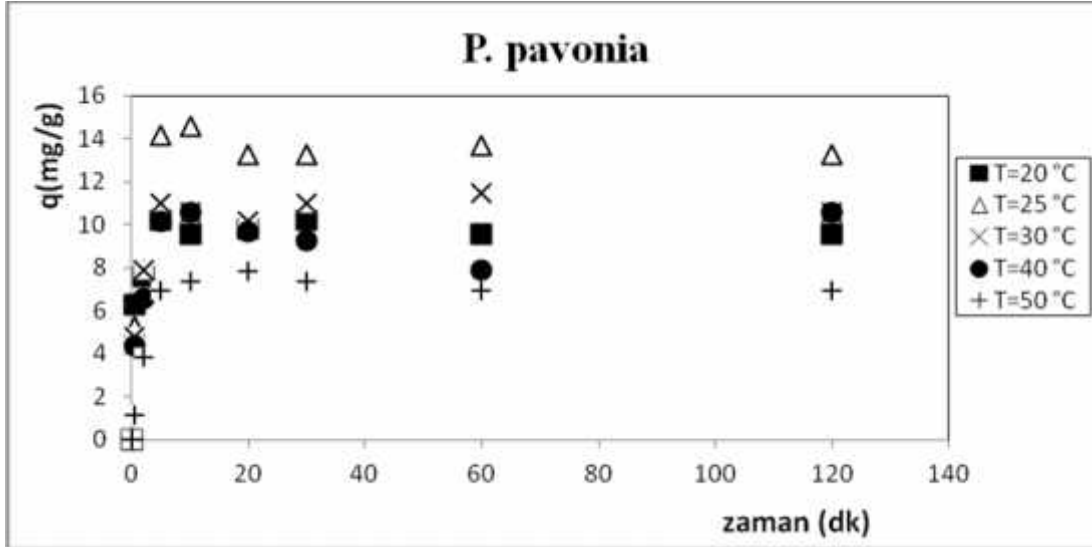
Ni(II) iyonlarının *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonunda farklı sıcaklık değerleri için birim biyosorbent kütlede biyosorplanan Ni(II) miktarlarının zamanla değişimi sırasıyla ekil 4.43, 4.44 ve 4.45'de; herbir alg türü için giderimin sıcaklıkla değişimi ise ekil 4.46'da sunulmuştur. Ni(II) iyonlarının *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonunda sıcaklığın temas süresi üzerinde etkili olduğu, sıcaklığın artışı ile temas sürelerinin azaldığı, ayrıca Ni(II) biyosorbsiyonunun büyük bir kısmının 20 dakikada gerçekleştiği ekil 4.43, 4.44 ve 4.45'de görülmektedir.



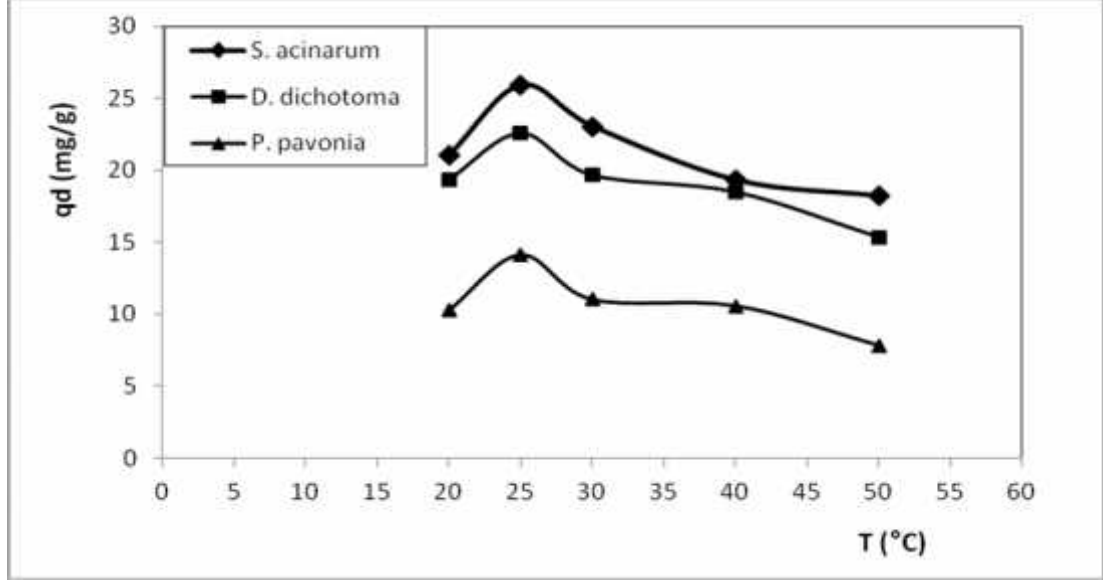
ekil 4.43. Farklı sıcaklıklarda Ni(II) iyonlarının *S. acinarum*'a biyosorbsiyonunda, birim biyosorbent kütlede adsorplanan Ni(II) miktarının zamanla değişimi ($X_0=1$ g/L, $C_0=100$ mg/L, pH=4.5)



ekil 4.44. Farklı sıcaklıklarda Ni(II) iyonlarının *D. dichotoma*'ya biyosorbsiyonunda, birim biyosorbent kütlede adsorplanan Ni(II) miktarının zamanla değişimi ($X_0=1$ g/L, $C_0=100$ mg/L, pH=5)



ekil 4.45. Farklı sıcaklıklarda Ni(II) iyonlarının *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonunda, birim biyosorbent kütlede adsorplanan Ni(II) miktarının zamanla değişimi ($X_0=1$ g/L, $C_0=100$ mg/L, pH=4.5)



Şekil 4.46. Ni(II) iyonlarının *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonunda, denge anında birim biyosorbent kütlede adsorplanan Ni(II) miktarlarının sıcaklık ile değişimi ($X_0=1$ g/L, $C_0=100$ mg/L, optimum pH)

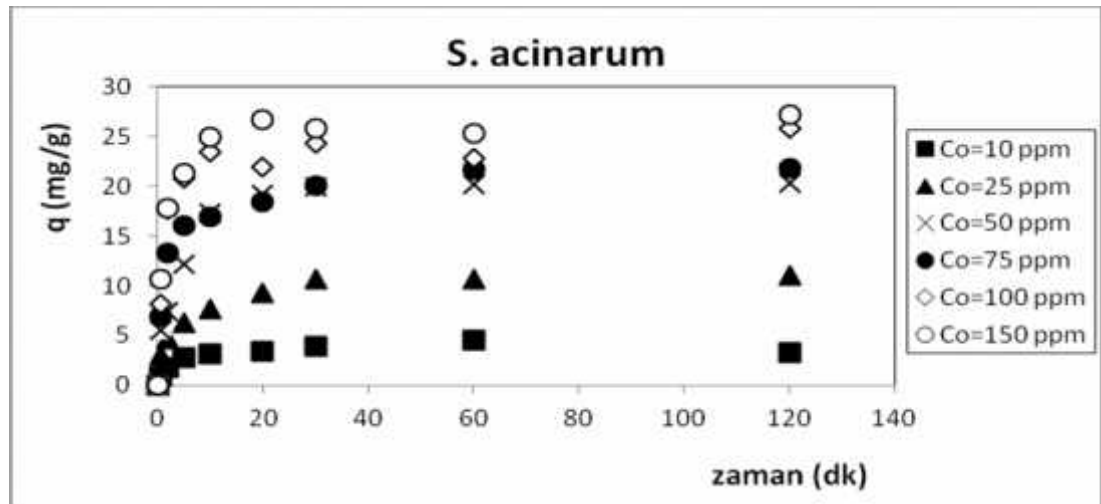
Ni(II) iyonlarının *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonunda sıcaklık 20°C ile 50°C aralığında değerlendirilmiştir; *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia* için optimum sıcaklık 25°C olarak belirlenmiştir. Çizelge 4.15'de çalışılan algler için denge anında birim biyosorbent kütle başına adsorplanan Ni(II) iyonları miktarları ve % giderimler verilmiştir. Ni(II) iyonlarının *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonunda optimum sıcaklıklardaki denge anında giderim değerleri sırasıyla 25.88 mg/g; 22.57 mg/g; 14.13 mg/g olarak saptanmıştır. Giderim yüzdeleri ise % 24.65; % 21.54; % 14.02'dir. Düşük sıcaklıklarda yüksek giderimlerin elde edilmesi Ni(II) iyonlarının çalışılan alglere fiziksel adsorbsiyon ile bağlandığını göstermektedir. Optimum sıcaklık değerinden daha yüksek sıcaklık değerlerinde giderimin azalması adsorpsiyonun ekzotermik doğasının bir sonucudur.

Çizelge 4.15. Farklı sıcaklıklarda Ni(II) iyonlarının *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonunda dengede birim biyosorbent kütlelerinde adsorplanan miktar ve % giderim değerleri (optimum pH, $X_0=1$ g/L, $C_0=100$ mg/L)

Alg		T °C				
		20	25	30	40	50
<i>S. acinarum</i>	q_d (mg/g)	21.04	25.88	23.04	19.31	18.20
	% giderim	19.02	24.65	20.46	17.52	17.46
<i>D. dichotoma</i>	q_d (mg/g)	19.33	22.57	19.66	18.48	15.33
	% giderim	19.72	21.54	19.86	17.50	15.64
<i>P. pavonia</i>	q_d (mg/g)	10.24	14.13	11.02	10.57	7.82
	% giderim	9.33	14.02	10.51	10.09	7.40

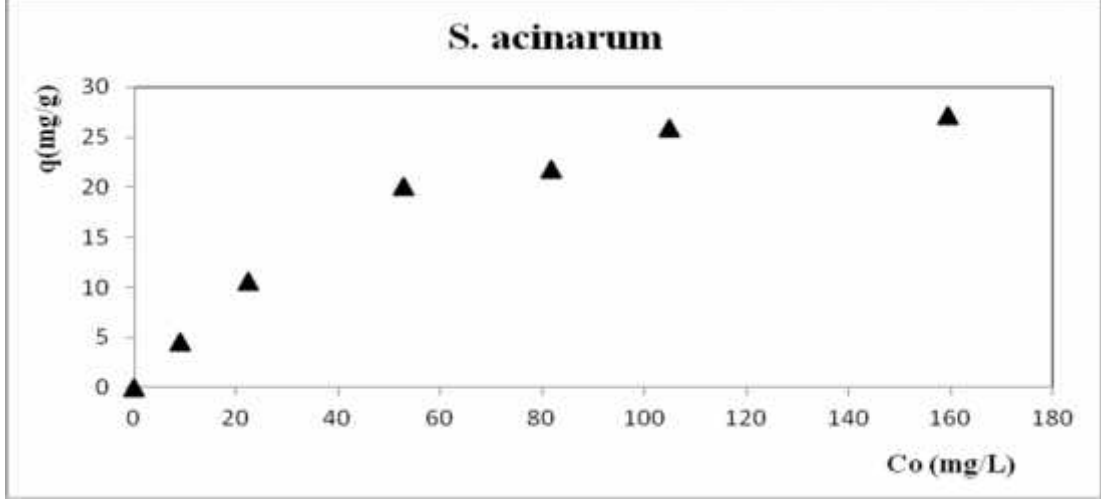
4.2.1.3. Ba langıç Ni(II) iyon Deri iminin Etkisi

Ni(II) iyonlarının *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonunda farklı ba langıç Ni(II) iyon deri imleri için birim biyosorbent kütlelerinde adsorblanan Ni(II) miktarlarının zamanla de i imleri sırasıyla ekil 4.47; 4.49 ve 4.51'de; ba langıç Ni(II) iyon deri imleri ile de i imleri ise sırasıyla ekil 4.48; 4.50 ve 4.52'de sunulmu tur.

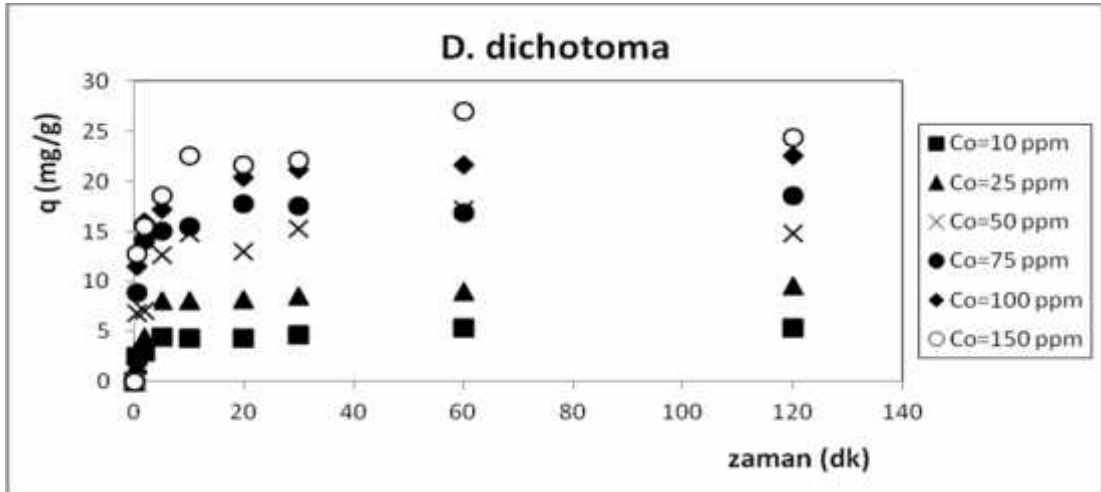


ekil 4.47. Farklı ba langıç Ni(II) iyonları deri imlerinde, Ni(II) iyonlarının *S. acinarum*'a biyosorbsiyonunda, birim biyosorbent kütlelerinde adsorplanan Ni(II) miktarının zamanla de i imi ($X_0=1$ g/L, $T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=4.5$)

ekil 4.47, 4.49 ve 4.51' den, bağımlı Ni(II) iyon derimlerinin artırılmasıyla temas sürelerinde de iktisadik gözlenmemiştir, biyosorbsiyonun yaklaşık 60 dakikada büyük kısmının gerçekleştiği belirlenmiştir.

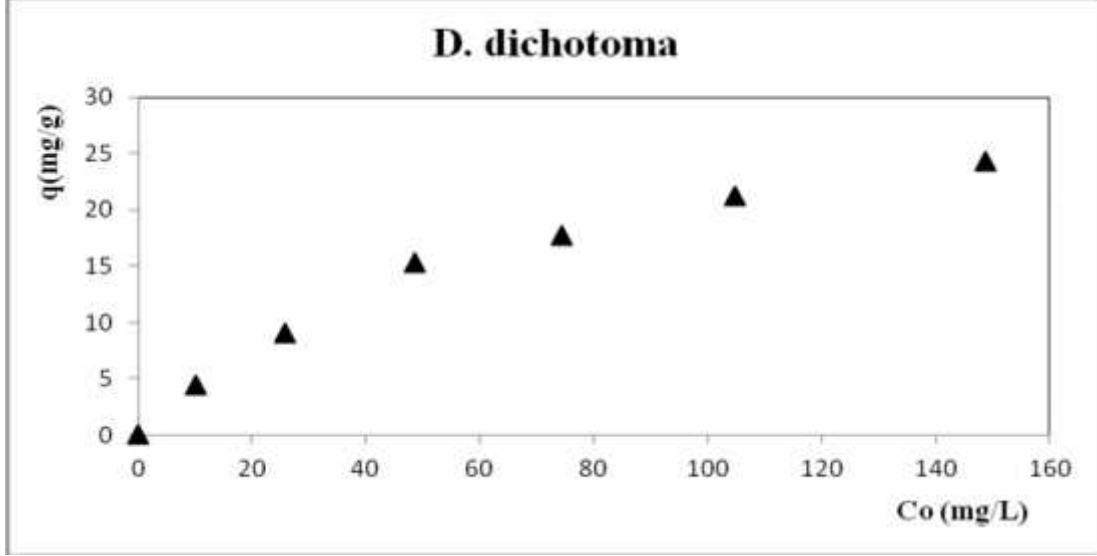


ekil 4.48. Ni(II) iyonlarının *S. acinarum*'a biyosorbsiyonuna bağımlı Ni(II) derimlerinin etkisi ($pH=4.5$, $T=25^{\circ}C$, $X_0=1$ g/L)

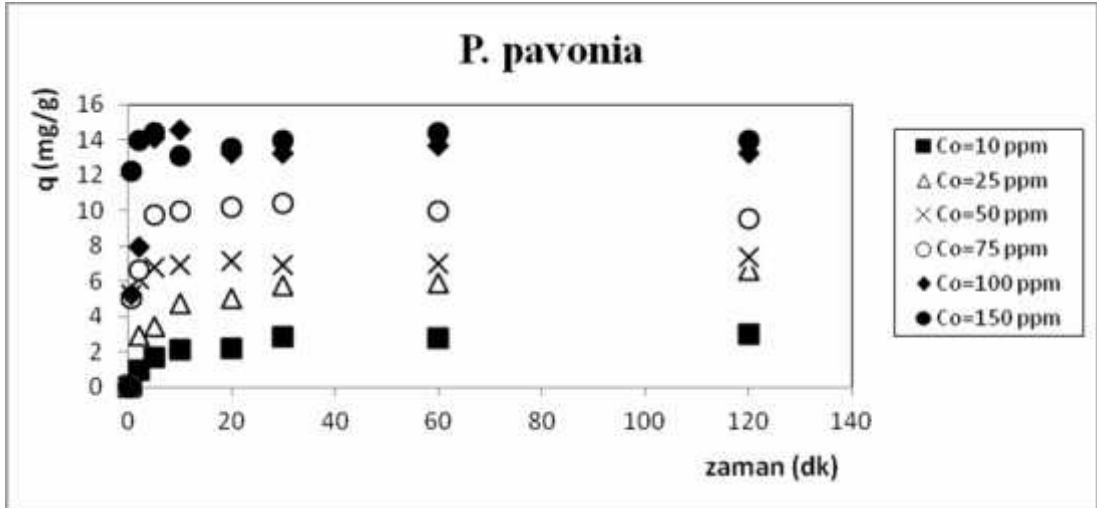


ekil 4.49. Farklı bağımlı Ni(II) iyonları derimlerinde Ni(II) iyonlarının *D. dichotoma*'ya biyosorbsiyonunda, birim biyosorbent kütlelerinde adsorplanan Ni(II) miktarının zamanla değişimi ($X_0=1$ g/L, $T=25^{\circ}C$, $pH=5$)

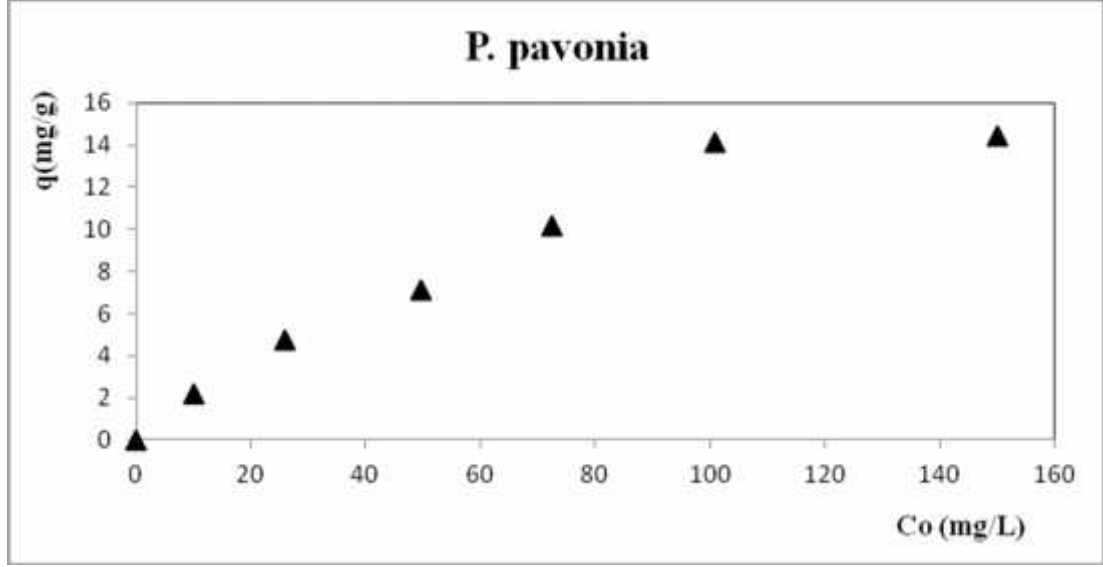
Ni(II) iyonlarının *S. acinarum*, *D. dichotoma*, *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonunda düşük başlangıç Ni(II) derimlerinden başlayarak deriminin artırılması ile giderilen Ni(II) miktarları artmış 100 mg/L başlangıç Ni(II) deriminden sonra yaklaşık giderimlerin sabitliği gözlenmiştir (ekil 4.48, 4.50 ve 4.52).



ekil 4.50. Ni(II) iyonlarının *D. dichotoma*'ya biyosorbsiyonuna başlangıç Ni(II) deriminin etkisi ($pH=5.0$, $T=25^{\circ}C$, $X_0=1$ g/L)



ekil 4.51. Farklı başlangıç Ni(II) derimlerinde Ni(II) iyonlarının *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonunda, birim biyosorbent kütlelerinde adsorplanan Ni(II) miktarının zamanla değişimi ($X_0=1$ g/L, $T=25^{\circ}C$, $pH=4.5$)



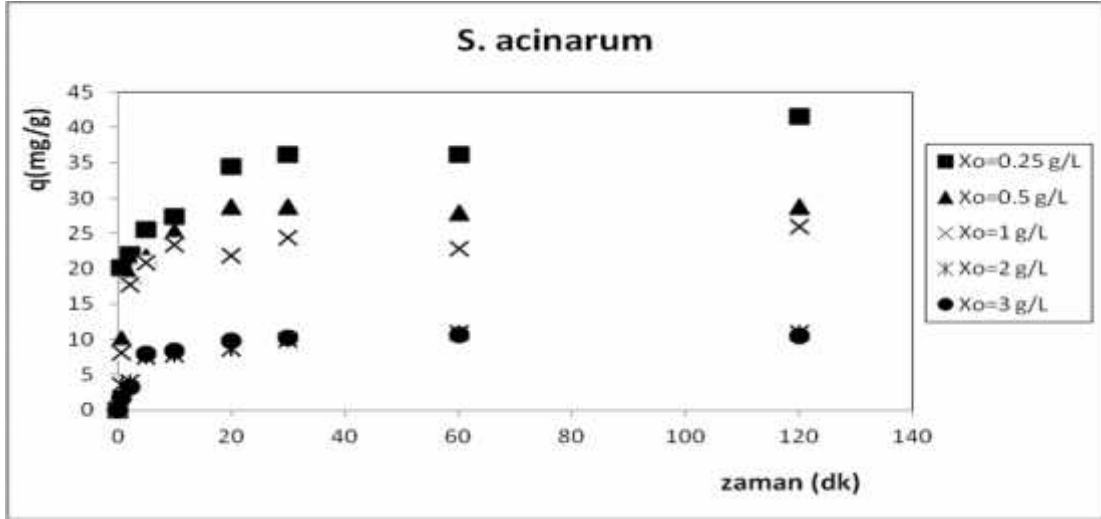
ekil 4.52. Ni(II) iyonlarının *P. pavonia*' ya biyosorbsiyonuna bağımlı Ni(II) deri iminin etkisi (pH= 4.5, T=25°C, X₀=1 g/L)

Ni(II) iyonlarının *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonunda 100 mg/L de erlerine kadar sürücü gücün (ΔC) artmasıyla adsorplanan Ni(II) miktarında artı ve biyosorbent yüzeyinin metal iyonlarınca doygunluğa ulaşmasıyla sabitlenme gözlenmiştir.

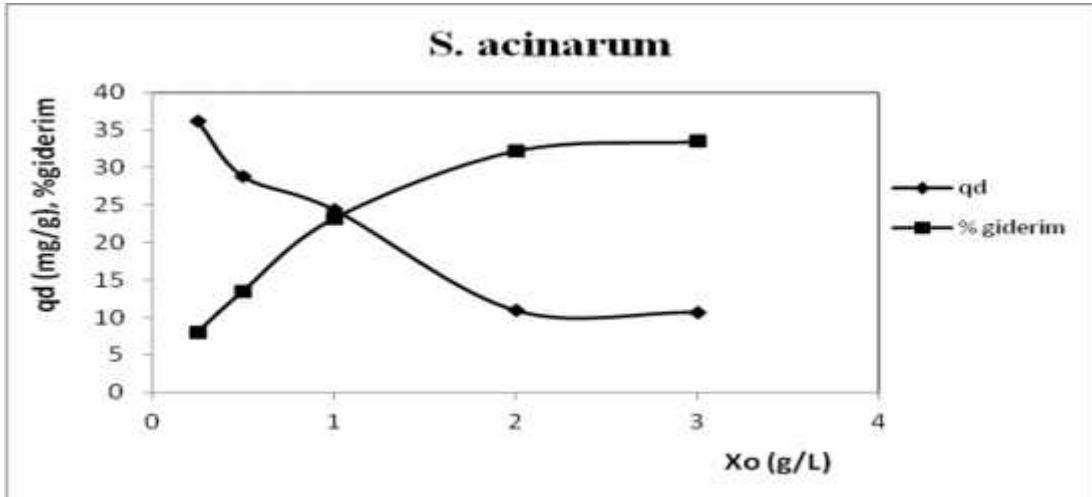
4.2.1.4. Biyosorbent Deri iminin Etkisi

Ni(II) iyonlarının *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonunda, farklı biyosorbent deri imlerinde birim biyosorbent kütlelerinde adsorplanan Ni(II) iyonlarının zamanla deri imleri sırasıyla ekil 4.53, 4.55 ve 4.57'de biyosorbent deri imi ile giderilen ve adsorplanan Ni(II) deri imlerinin deri imleri ise sırasıyla ekil 4.54, 4.56 ve 4.58'de sunulmuştur. Çizelge 4.16'de farklı biyosorbent deri imleri için Ni(II) iyonlarının *S. acinarum*, *D. dichotoma*, *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonunda dengede birim biyosorbent kütlelerinde adsorplanan miktar ve % giderim derileri verilmiştir. Ni(II) iyonlarının *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonunda farklı biyosorbent

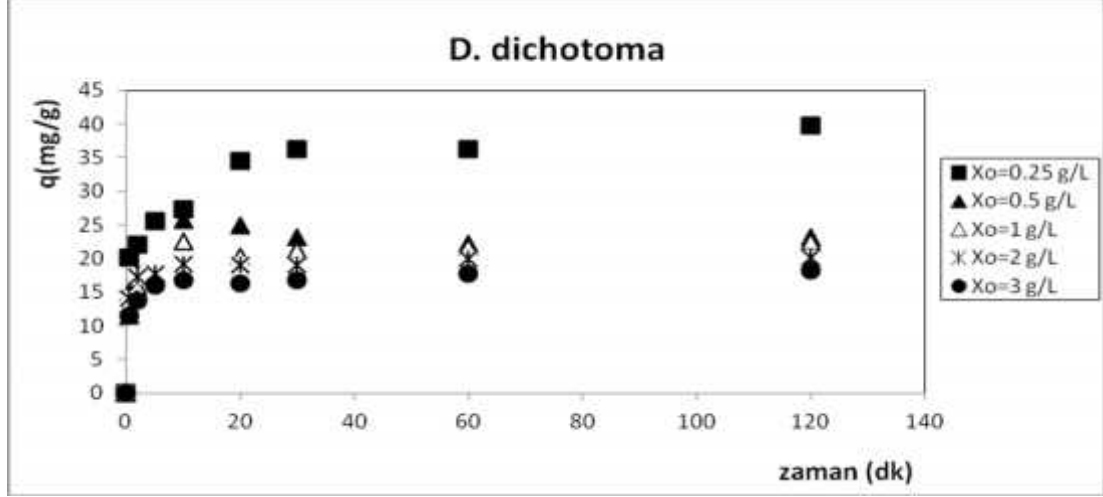
deri imlerindeki giderimlerin yaklaşık 30 dakika içinde gerçekleştiği (ekil 4.53, 4.55 ve 4.57); ortamda bulunan biyosorbent deri iminin artışı ile birim biyosorbent kütlelerinde adsorblanan Ni(II) miktarlarında azalma olduğu gözlemlenmiştir. Biyosorbent deri iminin artırılması yapıları benzer olan algal hücrelerin birbirlerine bağlanarak yığın ve toprakla malının oluşması sonucu etkin yüzey alanlarının azalması ile giderimlerin azalmasına neden olmaktadır.



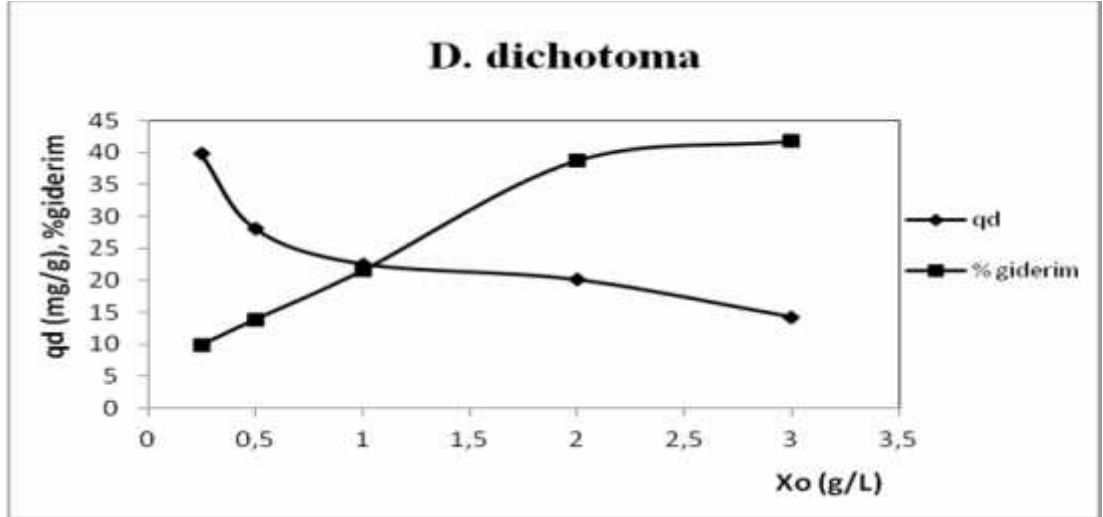
ekil 4.53. Farklı başlangıç biyosorbent deri imlerinde Ni(II) iyonlarının *S. acinarum*'a biyosorbsiyonunda, birim biyosorbent kütlelerinde adsorblanan metal miktarının zamanla değişimi ($C_0=100$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=4.5$)



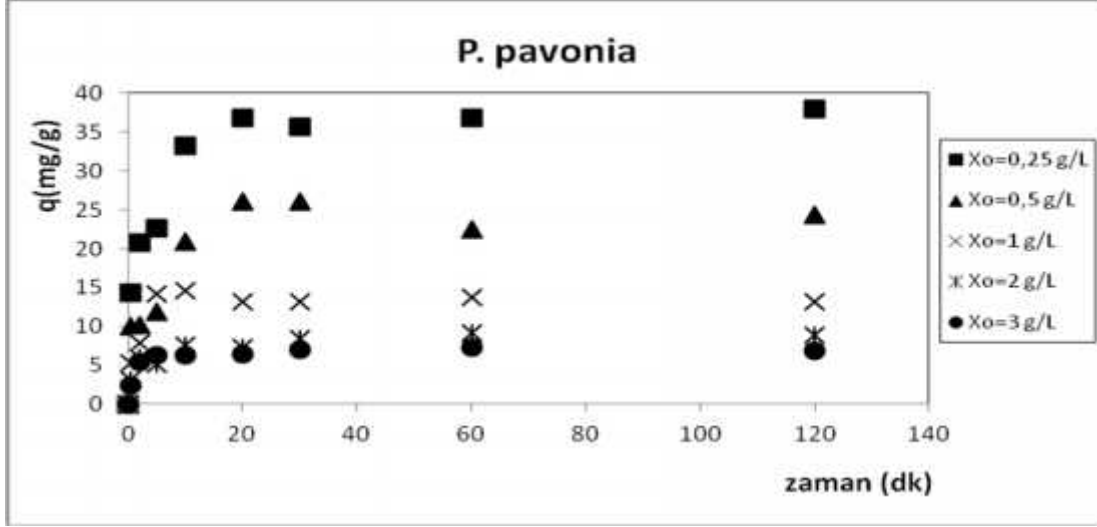
ekil 4.54. Farklı başlangıç biyosorbent deri imlerinde Ni(II) *S. acinarum*'a biyosorbsiyonunda, birim biyosorbent kütlelerinde adsorblanan Ni(II) miktarı ve ortamda adsorplanmadan kalan Ni(II) deri imi ($C_0=100$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=4.5$)



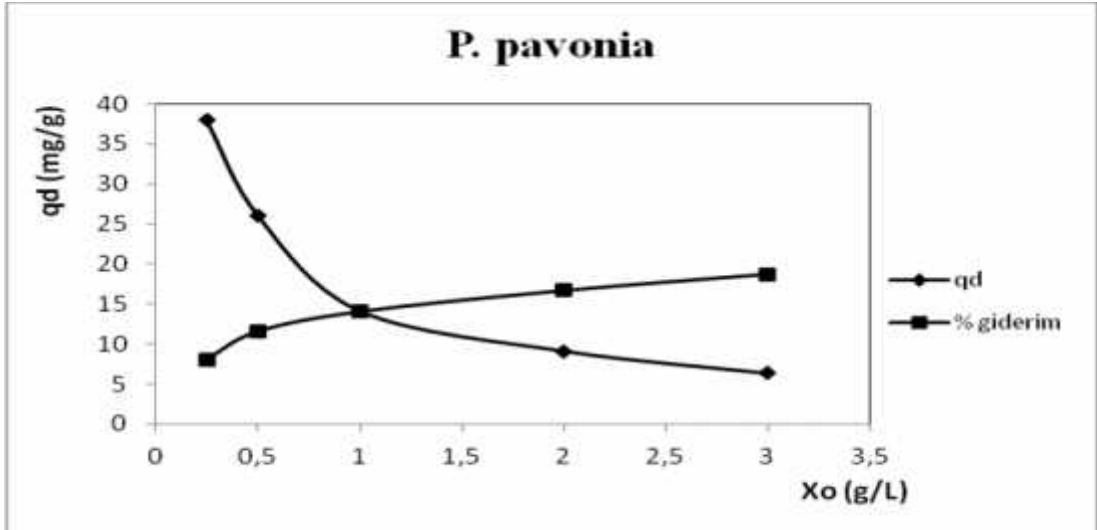
ekil 4.55. Farklı başlangıç biyosorbent derişimlerinde Ni(II) iyonlarının *D. dichotoma*'ya biyosorbsiyonunda, birim biyosorbent kütleğinde adsorplanan Ni(II) miktarının zamanla değişimi ($C_0=100$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=5$)



ekil 4.56. Farklı başlangıç biyosorbent derişimlerinde Ni(II) iyonlarının *D. dichotoma*'ya biyosorbsiyonunda, birim biyosorbent kütleğinde adsorplanan Ni(II) miktarı ve ortamda adsorplanmadan kalan Ni(II) derişimi ($C_0=100$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=5$)



ekil 4.57. Farklı başlangıç biyosorbent derişimlerinde Ni(II) iyonunun *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonunda, birim biyosorbent kütleğinde adsorplanan Ni(II) miktarının zamanla değişimi ($C_0=100$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=4.5$)



ekil 4.58. Farklı başlangıç biyosorbent derişimlerinde Ni(II) iyonunun *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonunda, birim biyosorbent kütleğinde adsorplanan Ni(II) miktarı ve ortamda adsorplanmadan kalan Ni(II) derişimi ($C_0=100$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=4.5$)

Çizelge 4.16. Farklı biyosorbent deri imleri için Ni(II) iyonlarının *S. acinarum*, *D. dichotoma*, *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonunda dengede birim biyosorbent kütlelerinde adsorplanan miktar ve % giderim değerleri (T=25°C, Co=100 mg/L, pH=4.5; 5.0;4.5)

Alg		X ₀ (g/L)				
		0.25	0.5	1	2	3
<i>S. acinarum</i>	q _d (mg/g)	41.53	28.75	24.33	17.88	10.65
	% giderim	9.18	13.45	23.17	32.20	33.46
<i>D. dichotoma</i>	q _d (mg/g)	39.75	28.11	22.57	20.13	14.26
	% giderim	9.92	13.87	21.54	38.78	41.81
<i>P. pavonia</i>	q _d (mg/g)	37.93	26.08	14.13	9.11	6.32
	% giderim	8.04	11.52	14.02	16.66	18.71

Çizelge 4.16'da Ni(II) iyonlarının *S. acinarum*, *D. dichotoma*, *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonu için biyosorbent deri iminin 0.25 g/L'den 3 g/L'ye artırılmasıyla giderim yüzdesinin sırasıyla %9.18'den %33.46'ya, %9.92'den %41.81'e, %8.04'den %18.71'e arttığı görülmektedir. Belirli miktardaki boyarmaddenin adsorpsiyonu çözeltinin tek bir kesikli kapta gerçekleştirilmek yerine her bir basamakta süzme işlemi yapılmak suretiyle ardarda kesikli kaplara bölünerek gerçekleştirilmesi biyosorbentini daha ekonomik olarak kullanılmasını sağlamaktadır.

4.2.2 Dengenin Modellenmesi

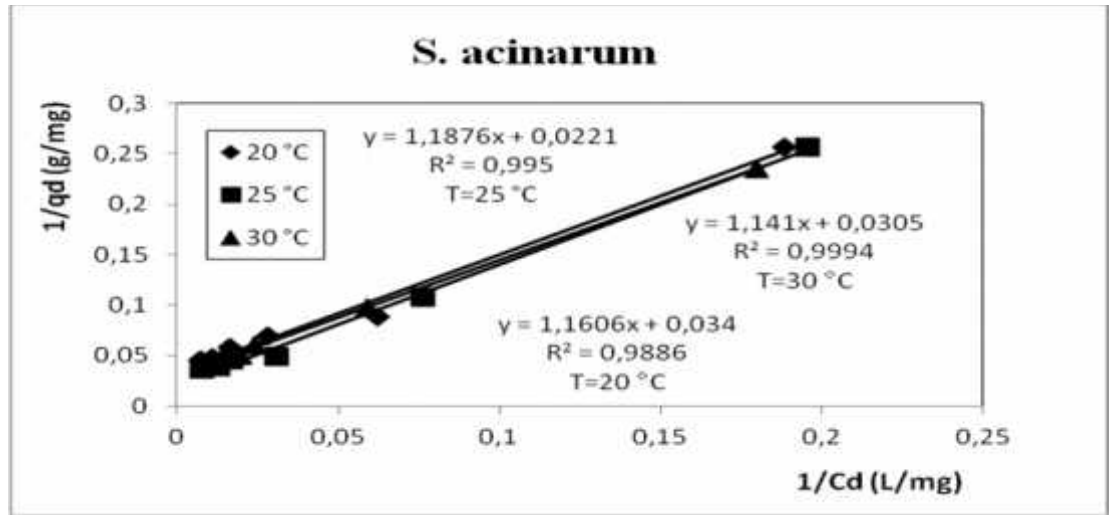
4.2.2.1. Ni(II) iyonlarının *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya

Biyosorbsiyonunda zotermilerin Elde Edilmesi ve zoterm Sabitlerinin Bulunması

Farklı sıcaklıklarda, Ni(II) iyonlarının *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonunda her bir alg için optimum başlangıç pH'larında biyosorbent deri iminin 1 g/L olduğu koşullarda elde edilen q_d ve C_d değerleri ile Microsoft Excel programı kullanılarak Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygunluğu test edilmiştir.

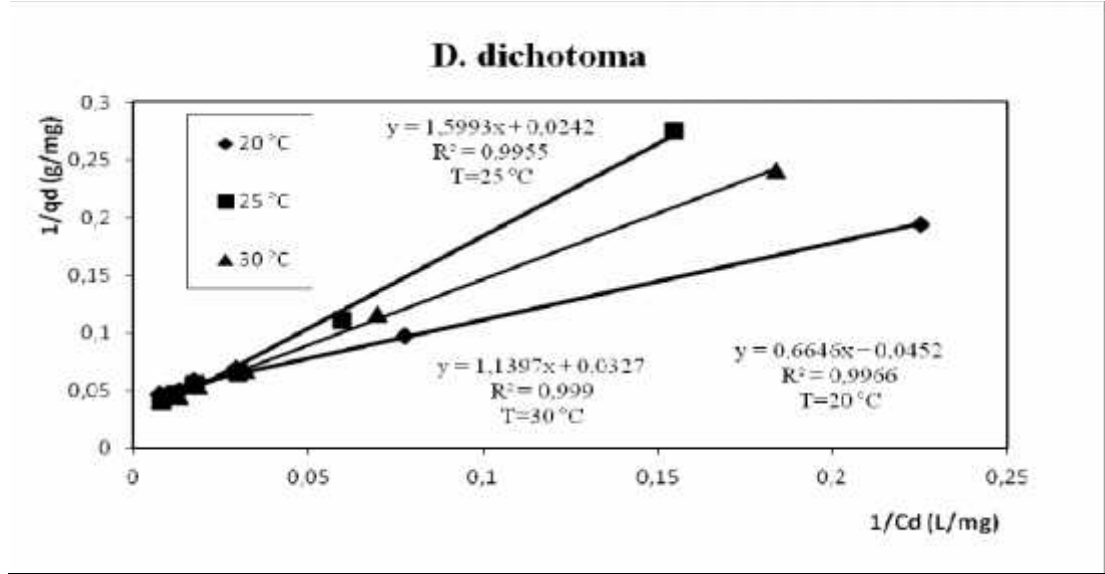
4.2.2.1.1. Langmuir izoterm modeli

Ni(II) iyonlarının *S. acinarum*'a biyosorbsiyonunda, farklı sıcaklık değerlerinde başlangıç pH'sının 4.5; biyosorbent derişiminin 1 g/L olduğu durumdaki q_d ve C_d değerlerinden yararlanılarak elde edilen Langmuir izotermi ekil 4.59'da verilmiştir. Langmuir izotermi uygulanarak elde edilen Q° algın tek tabakadaki biyosorbsiyon kapasitesi, b adsorpsiyon entalpisi ile ilgili sabit değerleri ve korelasyon katsayıları Çizelge 4.17'te verilmiştir.



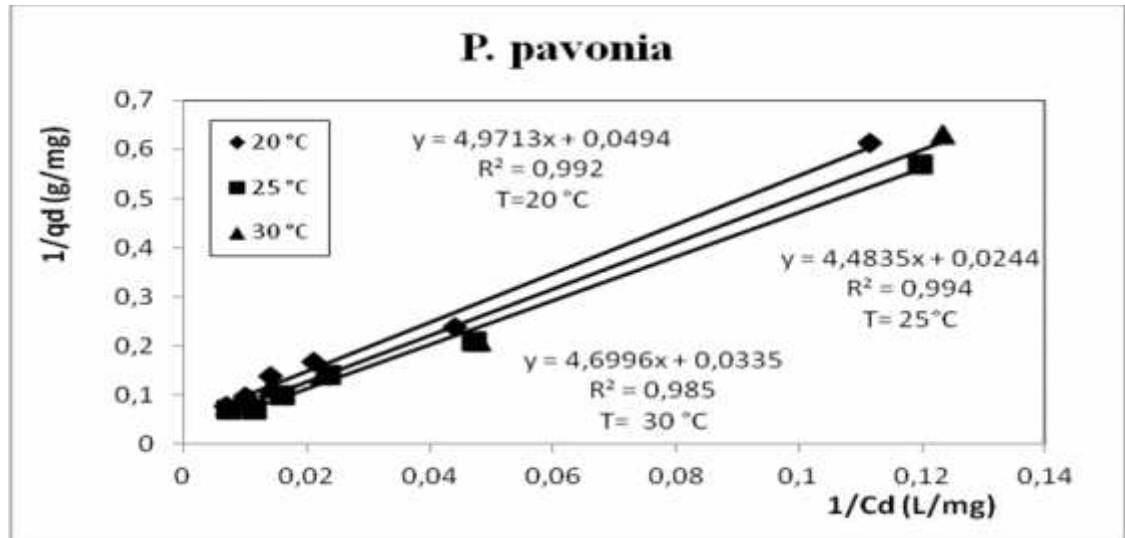
ekil 4.59. Ni(II) iyonlarının *S. acinarum*'a biyosorbsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen Langmuir izoterm modeli (pH=4.5, $X_0=1$ g/L)

Ni(II)'nin farklı sıcaklık değerlerinde *D. dichotoma*'ya biyosorbsiyonunda elde edilen denge verilerine uygulanan Langmuir izoterm modelinin dörşüsal formu ekil 4.60'da, izoterminden elde edilen sabitler Çizelge 4.17'de sunulmuştur.



ekil 4.60. Ni(II) iyonunun *D. dichotoma*'ya biyosorbsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen Langmuir izoterm modeli (pH=5.0, $X_0=1$ g/L)

Ni(II)'nin farklı sıcaklık değerlerinde *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonunda elde edilen denge verilerine uygulanan Langmuir izoterm modelinin dördüncü formülü ekil 4.61'de, izotermden elde edilen sabitler Çizelge 4.17'de sunulmuştur.



ekil 4.61. Ni(II) iyonlarının *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen Langmuir izoterm modeli (pH=4.5, $X_0=1$ g/L)

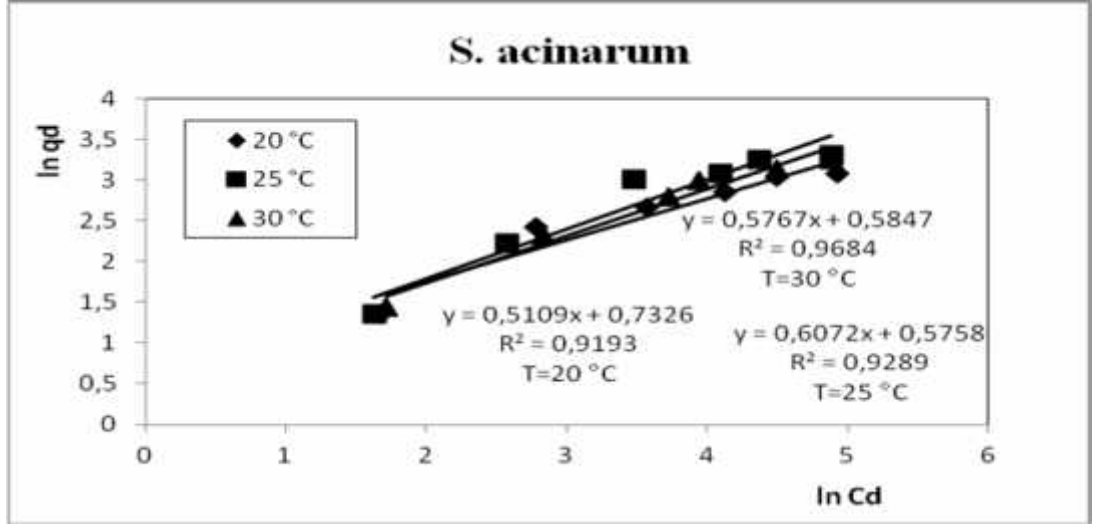
Çizelge 4.17. Ni(II) iyonlarının *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonunda Langmuir izoterm sabitleri (pH=4.5; 5.0; 4.5, X₀=1 g/L)

Sıcaklık (°C)	Alg								
	<i>S. acinarum</i>			<i>D. dichotoma</i>			<i>P. pavonia</i>		
	Q (mg/g)	b (L/mg)	R ²	Q (mg/g)	b (L/mg)	R ²	Q (mg/g)	b (L/mg)	R ²
20	29.41	0.029	0.988	22.12	0.068	0.996	20.24	0.009	0.992
25	45.24	0.018	0.995	41.32	0.022	0.995	40.98	0.005	0.994
30	32.78	0.026	0.999	30.58	0.028	0.999	29.85	0.007	0.985

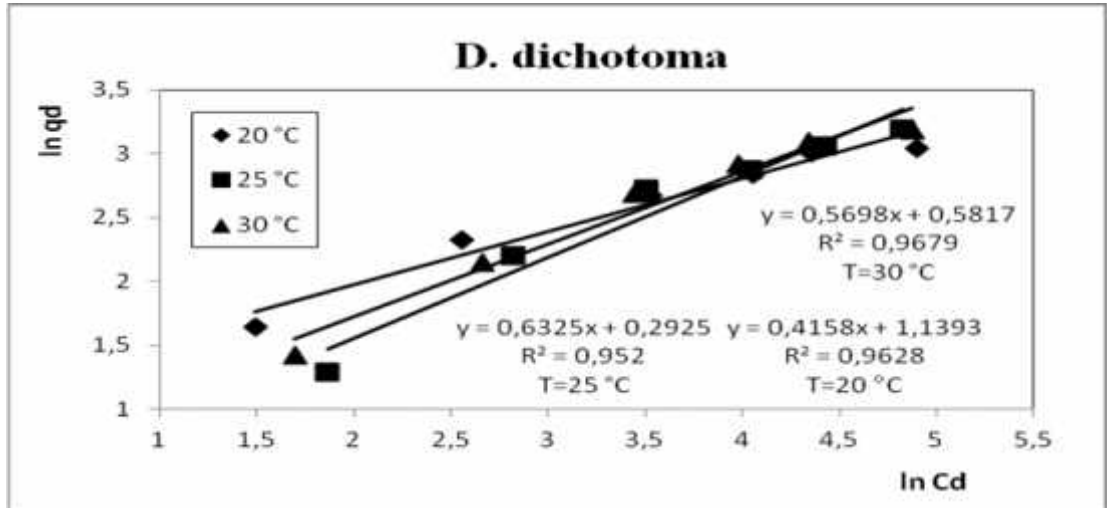
Çizelge 4.17'de, Ni(II) iyonlarının *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonu için çalı ılan sıcaklıklarda en yüksek biyosorbsiyon kapasitesi 25 °C'de sırasıyla 45.24, 41.32 ve 40.98 mg/g olarak belirlenmiştir. Ayrıca optimum sıcaklık de eri olan 25 °C'de giderimin en yüksek de erde olması ve R² de erlerinin 1'e oldukça yakın olması Langmuir izoterm modeline çok iyi uyum sa ladı mı göstermektedir.

4.2.2.1.2. Freundlich izoterm Modeli

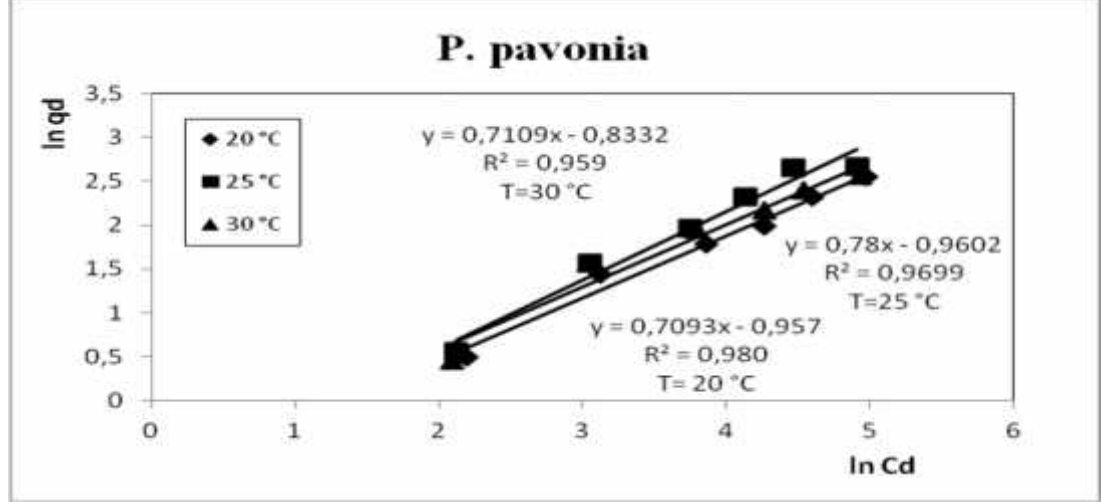
Ni(II) iyonlarının *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonunda, farklı sıcaklıklarda elde edilen do rusalla tırılımı Freundlich izotermi sırasıyla ekil 4.62, 4.63 ve 4.64'da; Freundlich izoterm modelinden hesaplanan biyosorbsiyon kapasitesi K_F ve biyosorbsiyon kapasitesi üzerine deri imin etkisini gösteren 1/n ve korelasyon katsayıları sırasıyla Çizelge 4.18'de sunulmu tur.



ekil 4.62. Ni(II) iyonlarının *S. acinarum*'a biyosorbsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen Freundlich izoterm modeli (pH=4.5, $X_0=1$ g/L)



ekil 4.63. Ni(II) iyonlarının *D. dichotoma*'ya biyosorbsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen Freundlich izoterm modeli (pH=5.0, $X_0=1$ g/L)



ekil 4.64. Ni(II) iyonlarının *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen Freundlich izoterm modeli (pH=4.5, $X_0=1$ g/L)

Çizelge 4.18. Ni(II) iyonlarının *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonunda Freundlich izoterm sabitleri (pH=4.5; 5.0; 4.5, $X_0=1$ g/L)

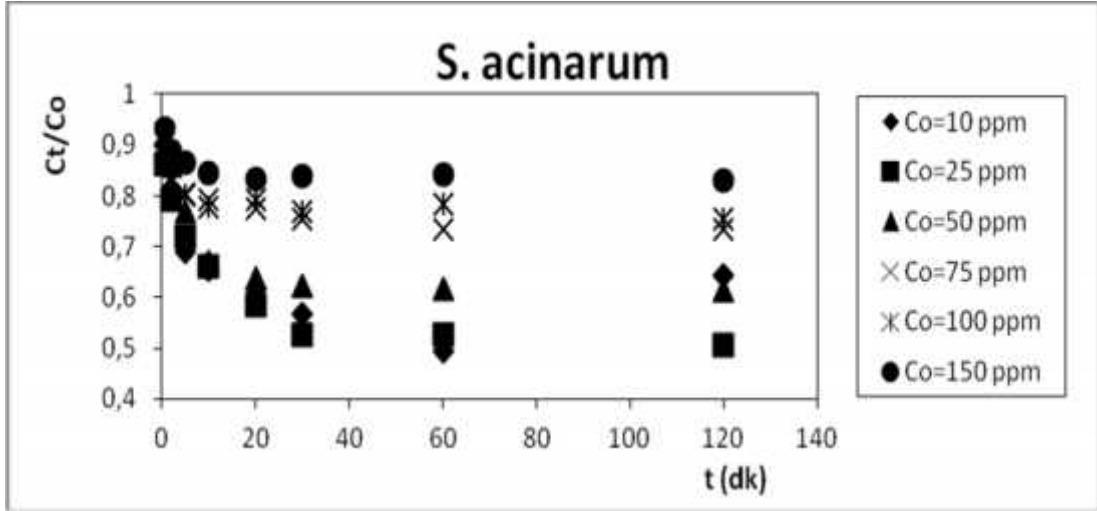
	Alg								
	<i>S. acinarum</i>			<i>D. dichotoma</i>			<i>P. pavonia</i>		
Sıcaklık (°C)	n	K_F	R^2	n	K_F	R^2	n	K_F	R^2
20	1.957	2.080	0.919	2.405	3.124	0.962	1.409	0.384	0.980
25	1.646	1.778	0.928	1.581	1.339	0.952	1.271	0.372	0.968
30	1.734	1.794	0.968	1.755	1.789	0.967	1.406	0.434	0.959

Çizelge 4.18'de Ni(II) iyonlarının *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonu için elde edilen optimum sıcaklıklarda (25°C; 30°C; 25°C) en yüksek K_F değerlerinin edilmesi sıcaklık optimizasyonunu doğrulamaktadır. $n > 1$ olduğu durumlar istenen düzeyde biyosorbsiyon olduğunu ve n değerinin sıfıra yakın olması sistemin o ölçüde heterojen olduğunu ifade etmektedir. Ayrıca n değerlerinin çalınan algler için 1'den büyük olması Ni(II)'nin bu alglerle gideriminin adsorpsiyonla olduğunu göstermektedir.

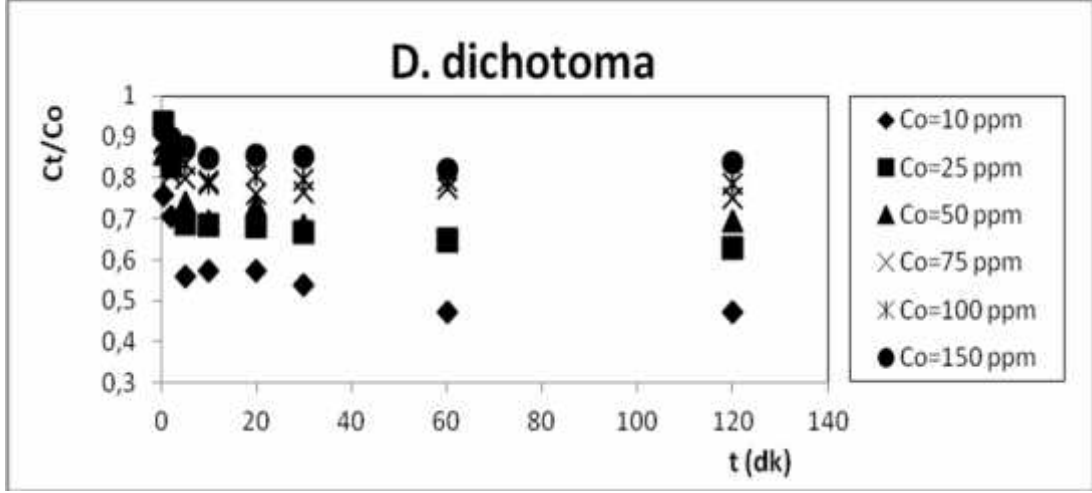
4.2.3. Kütle Aktarım Dirençlerinin Etkisinin Belirlenmesi

4.2.3.1 Sınır Tabaka Difüzyon Modeli

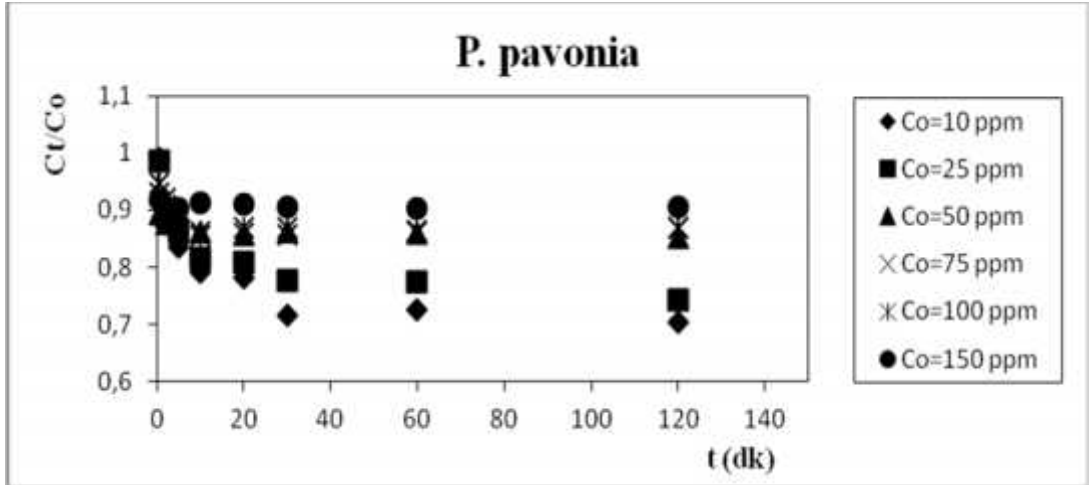
Ni(II) iyonlarının *S. acinarum*, *D.dichotoma* ve *P.pavonia*'ya biyosorbsiyonunda belirlenen optimum ortam koşullarında sırasıyla (pH= 4.5, 5.0, 4.5; T= 25,25,25 °C; X₀= 1 g/L) elde edilen veriler yardımıyla zamana karşı C_t/C₀ değerleri çizilmiştir ve ekil 4.65, ekil 4.66 ve ekil 4.67'de verilmiştir. Bu değerlerin t=0 anında çizilen değerlerinin değeriminden dolayı kütle aktarım katsayıları hesaplanmıştır ve Çizelge 4.19'da sunulmuştur. Sürücü gücün artmasıyla Ni(II) iyonlarının kütle aktarım katsayıları azalmıştır.



ekil 4.65. Ni(II) iyonlarının *S. acinarum*'a biyosorbsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde C_t/C₀ değerlerinin zamanla değişimi (pH=4.5, T= 25°C, X₀=1 g/L)



ekil 4.66. Ni(II) iyonlarının *D. dichotoma*'ya biyosorbsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde C_t/C_0 değerlerinin zamanla değişimi ($pH=5.0$, $T=25^\circ C$, $X_0=1$ g/L)



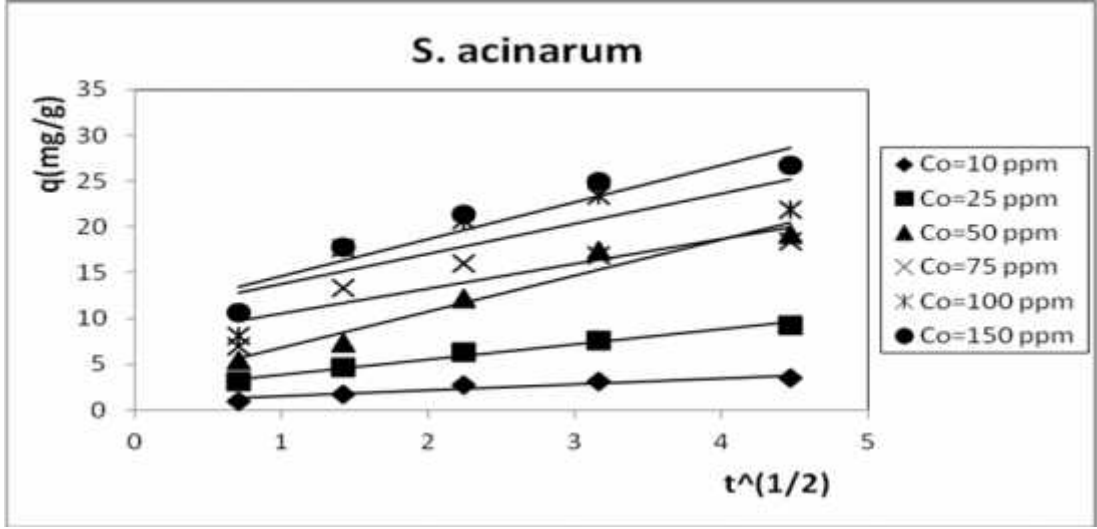
ekil 4.67. Ni(II) iyonlarının *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde C_t/C_0 değerlerinin zamanla değişimi ($pH=4.5$, $T=25^\circ C$, $X_0=1$ g/L)

Çizelge 4.19. Ni(II) iyonlarının *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde C_t/C_0 değerlerinin zamanla değişimi (optimum pH ve sıcaklıklarda)

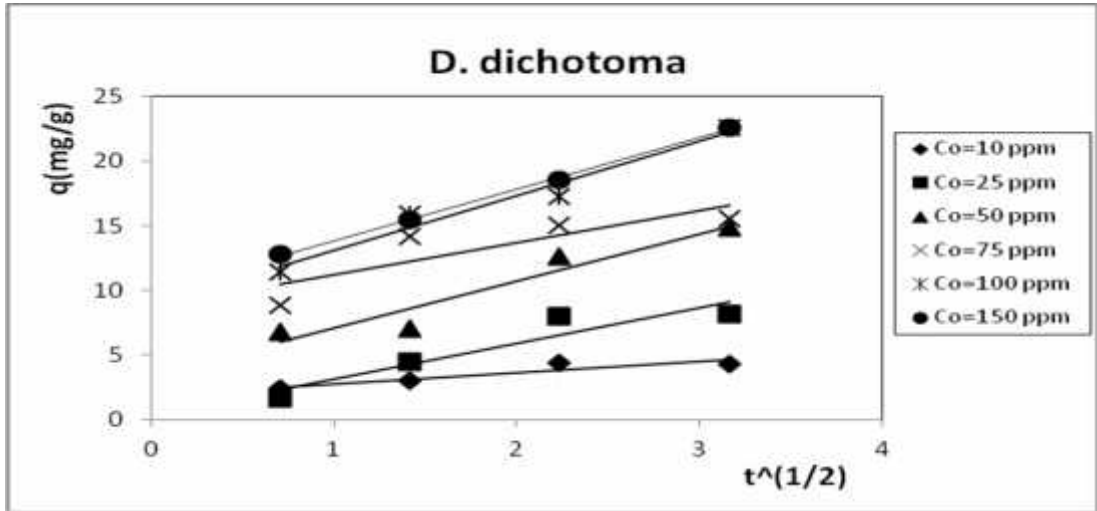
Co(mg/L)	Alg					
	<i>S. acinarum</i>		<i>D. dichotoma</i>		<i>P. pavonia</i>	
	LS(1/cm)	R ²	LS(1/cm)	R ²	LS(1/cm)	R ²
10	0.0244	0.833	0.0198	0.719	0.0190	0.879
50	0.0242	0.971	0.0185	0.844	0.0152	0.827
75	0.0240	0.990	0.0182	0.906	0.0119	0.927
100	0.0228	0.829	0.0073	0.847	0.0070	0.786
150	0.0129	0.722	0.0071	0.822	0.0053	0.814
200	0.0083	0.835	0.0067	0.977	0.0038	0.950

4.2.3.2 Weber-Morris (Tanecik içi difüzyon) Modeli

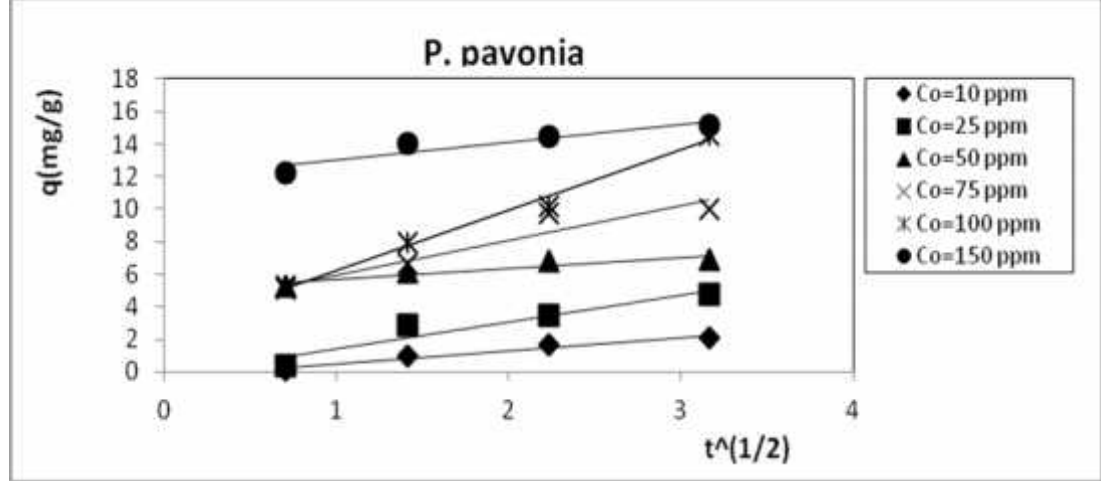
Ni(II) iyonlarının *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonuna Weber-Morris modeli her bir alg için sırasıyla optimum ortam koşullarındaki veriler kullanılarak uygulanmış, farklı başlangıç çözünen derişimlerinde $t^{1/2}$ 'ye karşı q değerleri grafiğine geçirilmiştir; sırasıyla ekil 4.68, ekil 4.69 ve ekil 4.70'de sunulmuştur. Tanecik içi difüzyon için grafiğinin lineer kısmının eğiminden hesaplanan hız sabiti değerleri, kayma ve korelasyon katsayıları da ekil 4.20'de verilmiştir. Başlangıç boyarmadde derişimlerinin artışı ile tanecik içi difüzyon katsayısı da ekil 4.20'den görülmektedir.



ekil 4.68. Ni(II) iyonlarının *S. acinarum*'a biyosorbsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde elde edilen Weber-Morris modeli (pH=4.5, T=25°C, X₀=1 g/L)



ekil 4.69. Ni(II) iyonlarının *D. dichotoma* 'ya biyosorbsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde elde edilen Weber-Morris modeli (pH=5.0, T=25°C, X₀:1 g/L)



ekil 4.70. Ni(II) iyonlarının *P. pavonia* 'ya biyosorbsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde elde edilen Weber-Morris modeli (pH=4.5, T=25°C, X₀=1 g/L)

Çizelge 4.20. Ni(II) iyonlarının *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonunda Weber-Morris modeli sabitleri (pH=4.5; 5.0; 4.5, X₀=1 g/L, T=25, 25, 25 °C)

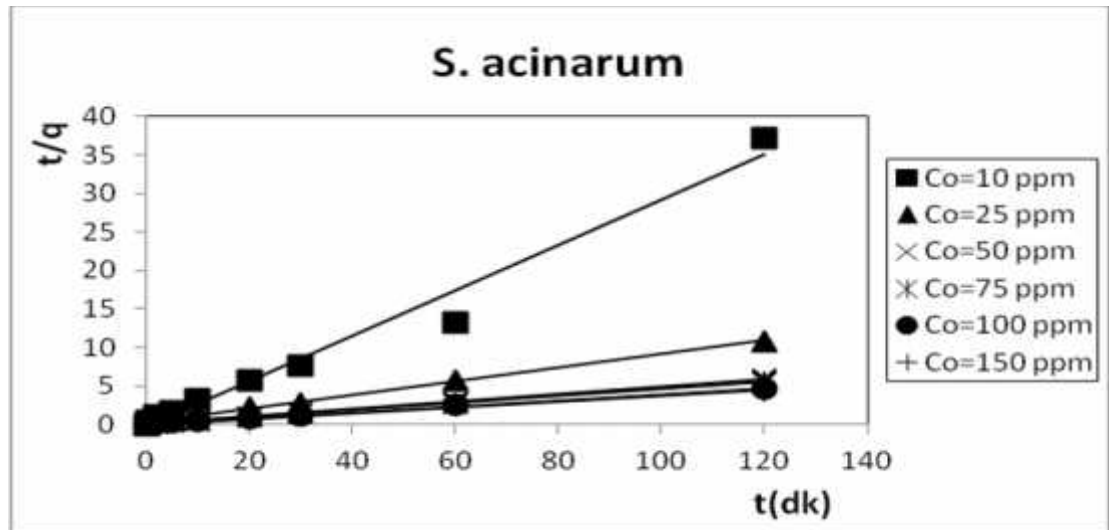
Alg	<i>S. acinarum</i>			<i>D. dichotoma</i>			<i>P. pavonia</i>		
	Co(mg/L)	K _i	R ²	I	K _i	R ²	I	K _i	R ²
10	0.665	0.877	0.804	0.855	0.836	1.937	0.804	0.124	-0.300
25	1.639	0.984	2.245	2.743	0.876	0.421	1.670	0.894	-0.278
50	3.945	0.948	2.837	3.631	0.915	3.497	0.677	0.896	5.011
75	2.721	0.783	7.818	2.462	0.713	8.772	2.142	0.875	3.817
100	3.298	0.635	10.468	4.232	0.959	8.844	4.130	0.901	2.703
150	4.041	0.882	10.621	3.970	0.998	9.893	0.328	0.957	12.829

ekil 4.68, 4.69 ve 4.70'den $t^{1/2}$ ye karşı q değerleri de i iminden göre elde edilen doğruların orijinden geçmedi i ve kayma değerlerinin olduğu görülmektedir. Bu durum Ni(II) iyonlarının *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonunda tanecik içi difüzyonla birlikte dış difüzyonun da etkin olduğunu göstermektedir.

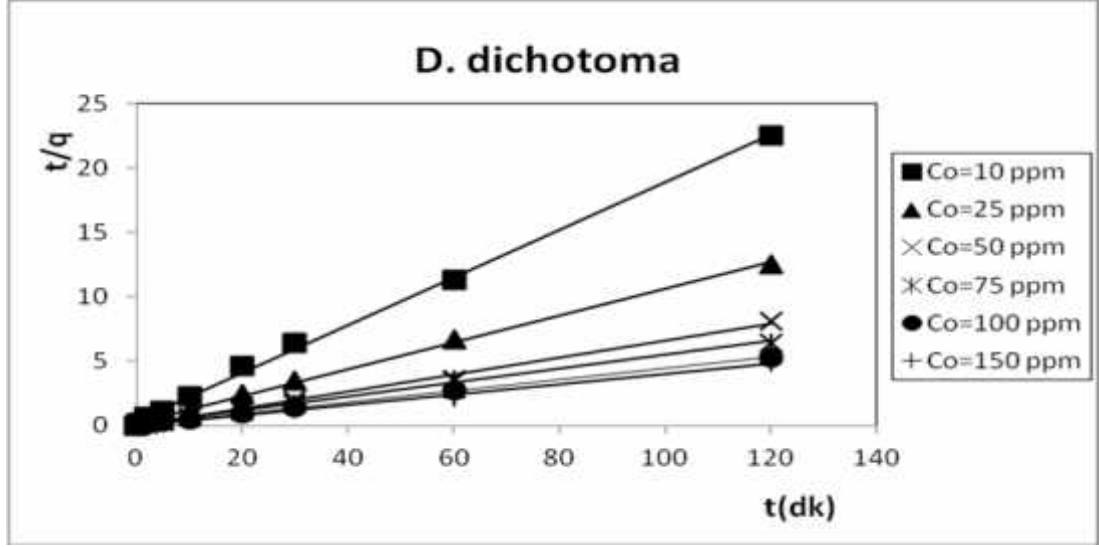
4.2.4. Kinetik Modelleme

4.2.4.1. Yalancı (Pseudo) ikinci mertebe kinetik model

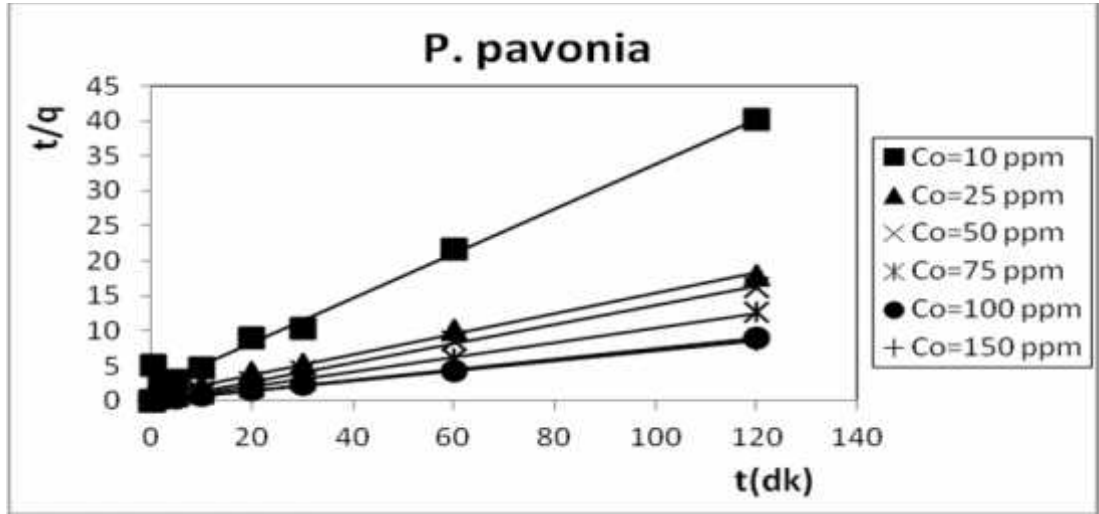
Ni(II) iyonlarının *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonunda yalancı-ikinci mertebe kinetik model için optimum ortam koşullarında farklı başlangıç ağırlık metal derişimlerinde zamana karşı t/q değerleri grafiğine geçirilmiştir, sırasıyla ekil 4.71, 4.72 ve 4.73'de sunulmuştur. Ni(II)'nin *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonunda elde edilen yalancı ikinci mertebe hız sabitleri (k_2) elde edilen doğruların kayma değerlerinden; denge anında adsorplanan ağırlık metal miktarı ise elim değerlerinden hesaplanmıştır; korelasyon katsayısı değerleri, yalancı ikinci mertebe hız sabitleri ve denge anında adsorplanan ağırlık metal miktarı değerleri Çizelge 4.21'de verilmiştir. Korelasyon katsayıları değerlerinin 1'e yakın olması ayrıca teorik q_d ile deneysel q_d değerlerinin tüm başlangıç boyarmadde derişimleri için birbirine çok yakın değerlerde olması Ni(II) iyonlarının *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonu kinetiğinin yalancı-ikinci mertebe kinetik model ile uyumlu olduğunu göstermektedir.



ekil 4.71. Ni(II) iyonlarının *S. acinarum*'a biyosorbsiyonunda farklı başlangıç derişimleri için yalancı-ikinci Mertebe Kinetik Modeli ($pH=4.5$, $T=25^{\circ}C$, $X_0=1.0$ g/L)



ekil 4.72. Ni(II)'nin *D. dichotoma*'ya biyosorbsiyonunda farklı başlangıç derişimleri için yalancı-ikinci Mertebe Kinetik Modeli ($pH=5.0$, $T=25^{\circ}C$, $X_0=1.0$ g/L)



ekil 4.73. Ni(II)'nin *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonunda farklı başlangıç derişimleri için yalancı-ikinci Mertebe Kinetik Modeli ($pH=4.5$, $T=25^{\circ}C$, $X_0=1.0$ g/L)

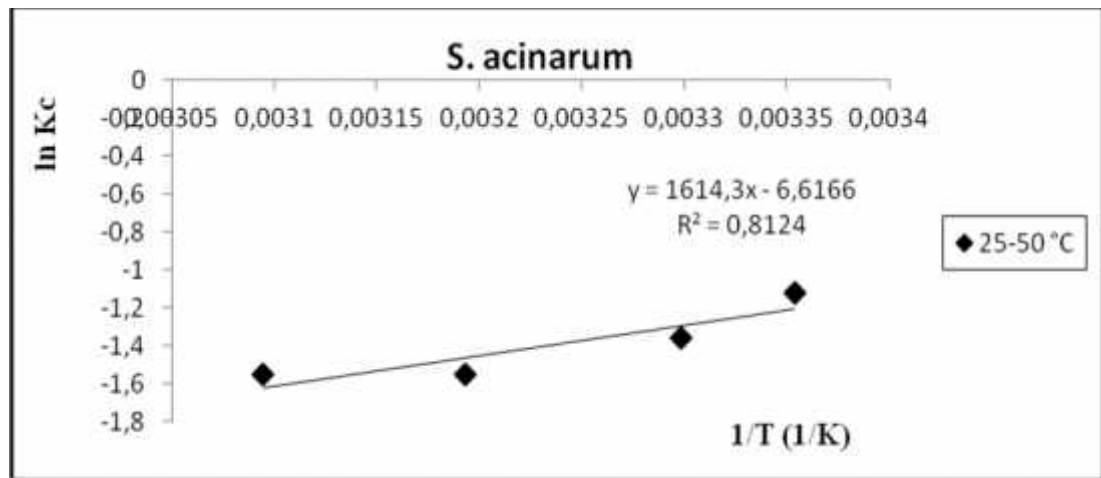
Çizelge 4.21. Farklı başlangıç boyarmadde derişimlerinde Ni(II) iyonlarının *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonun yalancı-ikinci mertebeli kinetik modeli hız sabiti, hesaplanan q_d değerleri ve korelasyon katsayıları (optimum pH ve sıcaklık değerleri için)

<i>S. acinarum</i>				
C_o (mg/L)	$q_{d,den}$ (mg/g)	$q_{d,hes}$ (mg/g)	k_2 (g/mg.dk)	R^2
25	10.62	11.25	0.0324	0.998
50	20.14	20.72	0.0252	0.999
75	21.81	22.09	0.0239	0.999
100	25.88	25.59	0.0233	0.996
150	27.15	27.06	0.0360	0.998
<i>D. dichotoma</i>				
C_o (mg/L)	$q_{d,den}$ (mg/g)	$q_{d,hes}$ (mg/g)	k_2 (g/mg.dk)	R^2
10	4.43	5.38	0.096	0.998
25	9.02	9.63	0.048	0.998
50	15.26	15.29	0.121	0.993
75	17.73	18.46	0.043	0.997
100	21.24	22.58	0.042	0.999
150	24.35	24.93	0.038	0.996
<i>P. pavonia</i>				
C_o (mg/L)	$q_{d,den}$ (mg/g)	$q_{d,hes}$ (mg/g)	k_2 (g/mg.dk)	R^2
10	2.87	3.12	0.054	0.988
25	5.88	6.81	0.028	0.993
50	7.14	7.33	0.207	0.999
100	14.13	13.34	0.836	0.999
150	14.44	14.08	0.719	0.999

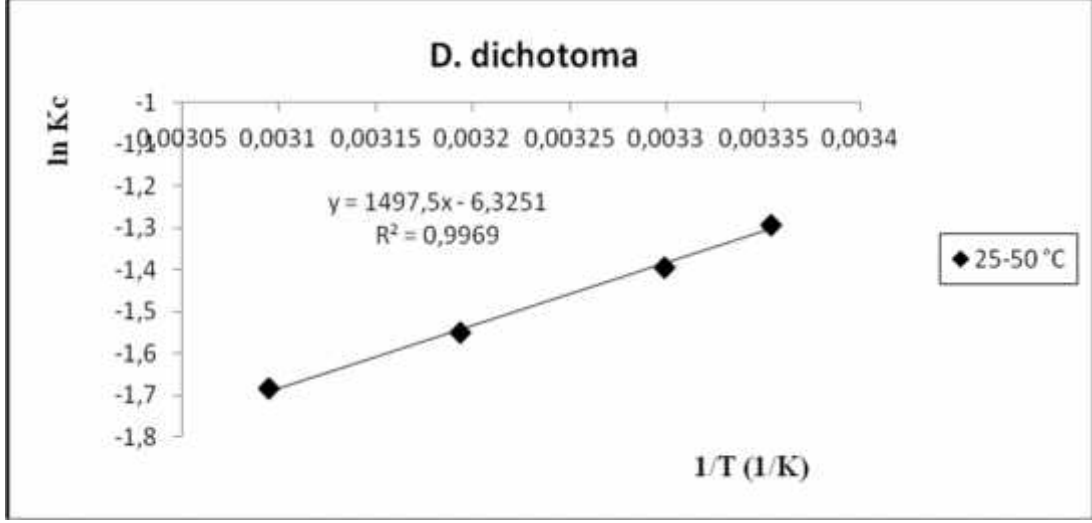
4.2.4. Termodinamik Parametrelerin Belirlenmesi

Biyosorbsiyon prosesinde ağır metal iyonları ile biyosorbent teması sırasında biyosorbsiyonun hemen gerçekleştiği, sonrasında biyosorplanma hızı azalarak bir süre sonra sabit kaldığı gözlenmiştir. Bu proses için biyosorpsiyon hızının desorpsiyon hızına eşitlendiği söylenebilir. Çözeltide kalan ağır metal derişimi ile biyosorbentteki ağır metal derişimi dengede olması biyosorbsiyon prosesinin dengede ve tersinir olduğunu göstermektedir. Termodinamik çalışmalar böyle sistemler için uygulanabilir olmaktadır [Febriantoa vd, 2009).

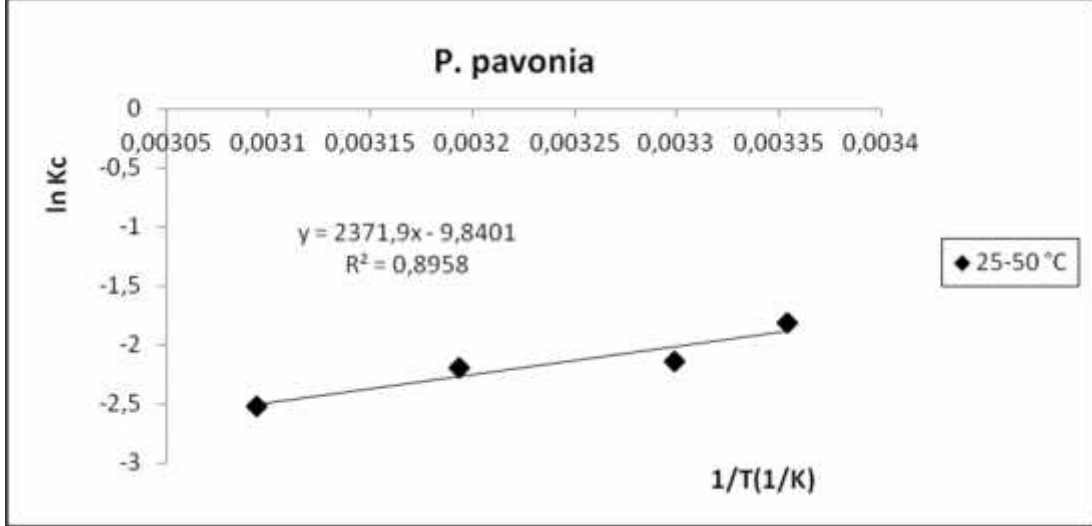
Ni(II) iyonlarının *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonunda $1/T$ 'ye karşı çizilen $\ln K_c$ doğrusunun eğimi ve kaymasından entropi derişimi (S°) ve entalpi derişimi (H°) derileri hesaplanmıştır ve ekil 4.74'de sunulmuştur. K_c derileri farklı sıcaklıklardaki denge anında ortamdaki adsorplanan çözünmüş deriminin ortamda adsorplanmadan kalan çözünmüş derişimine oranlanarak ($C_{ad,d}/C_d$) hesaplanmaktadır. Termodinamik parametre derileri (G° , H° , S°) ise Çizelge 4.22'de verilmiştir.



ekil 4.74. Ni(II) iyonlarının *S. acinarum*'a biyosorbsiyonunda $1/T$ - $\ln K_c$ grafiği (Van't Hoff) ($X_0=1$ g/L, $C_0=100$ mg/L, pH=4.5)



ekil 4.75. Ni(II) iyonlarının *D. dichotoma*' ya biyosorbsiyonunda 1/T-ln Kc grafiği (Van't Hoff) ($X_0=1$ g/L, $C_0=100$ mg/L, pH=5.0)



ekil 4.76. Ni(II) iyonlarının *P. pavonia*' ya biyosorbsiyonunda 1/T-ln Kc grafiği (Van't Hoff) ($X_0=1$ g/L, $C_0=100$ mg/L, pH=4.5)

Çizelge 4.22. Ni(II) iyonlarının *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonu için termodinamik parametreler (optimum pH değerleri)

<i>S. acinarum</i>				
T(°C)	Kc	G°(kJ/mol)	(-T S°)	H°(kJ/mol)
25	0.327	2.980	16.402	-13.422
30	0.257	3.255	16.677	
40	0.212	3.805	17.228	
50	0.212	4.356	17.778	
<i>D. dichotoma</i>				
T(°C)	Kc	G°(kJ/mol)	(-T S°)	H°(kJ/mol)
25	0.275	3.229	15.680	-12.451
30	0.248	3.492	15.943	
40	0.212	4.018	16.469	
50	0.185	4.544	16.994	
<i>P. pavonia</i>				
T(°C)	Kc	G°(kJ/mol)	(-T S°)	H°(kJ/mol)
25	0.163	4.672	24.393	-19.721
30	0.118	5.081	24.802	
40	0.111	5.899	25.621	
50	0.081	6.718	26.439	

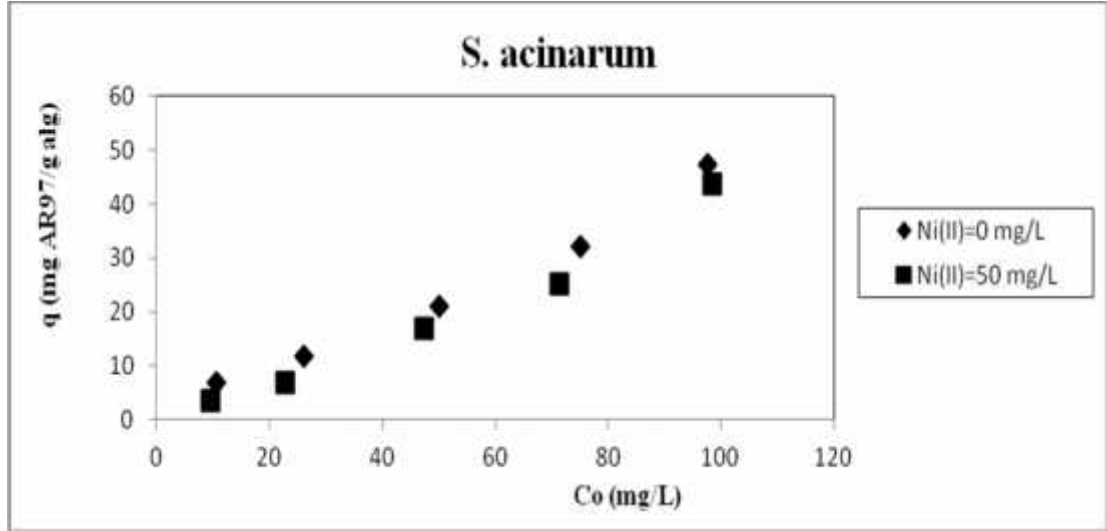
Ni(II) iyonlarının *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonunda G° de erinin pozitif olması biyosorbsiyonun kendili inden gerçekleşmediğini; H° de erinin negatif olması biyosorbsiyonun ekzotermik olduğunu göstermektedir. Gerçek sistemlerde G° de erinin negatif, H° de erinin pozitif olduğu söylenebilir. Etkilik 4.1'den yararlanılarak $K_c = e^{-G^\circ/RT}$ denklemi elde edilmiştir; buradan K_c de erinin sıcaklığın artmasıyla azaldığı söylenebilir.

4.3. KİLİ KARIŞIMLARDAN ACID RED 97 VE NİKEL(II) İYONLARININ *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'YA BİYOSORBSİYONU

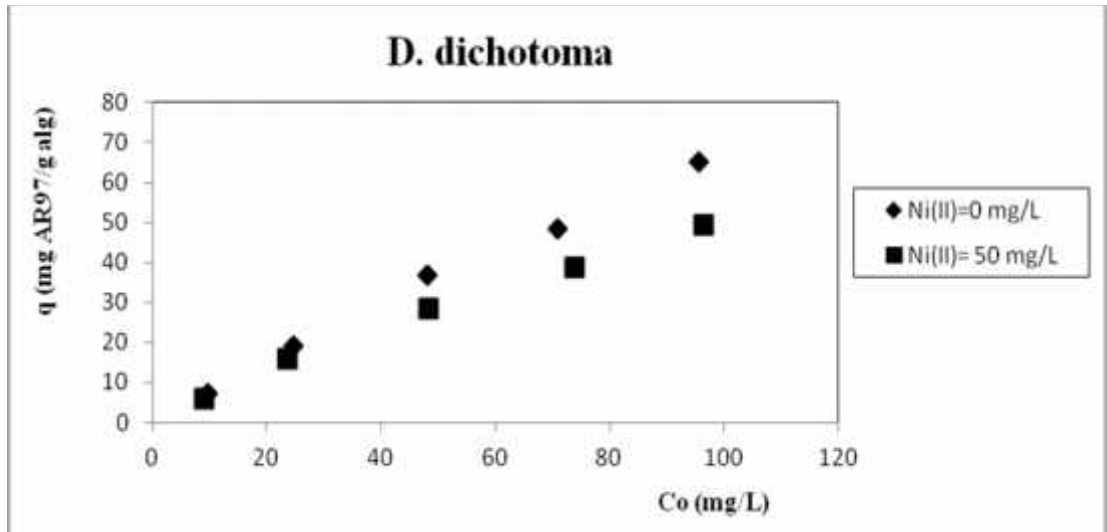
[AR97+Ni(II)] ikili karışımlarından AR97 ve Ni(II) iyonlarının *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonuna ortam koşullarının etkisi olarak bağımlı AR97 ve Ni(II) iyon derişimlerinin etkisi araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar kullanılarak biyosorbsiyon dengesinin modellenmesi amaçlanmıştır.

4.3.1. İkili Karışımlardan Bağımlı Çözünen Derişiminin Etkisi

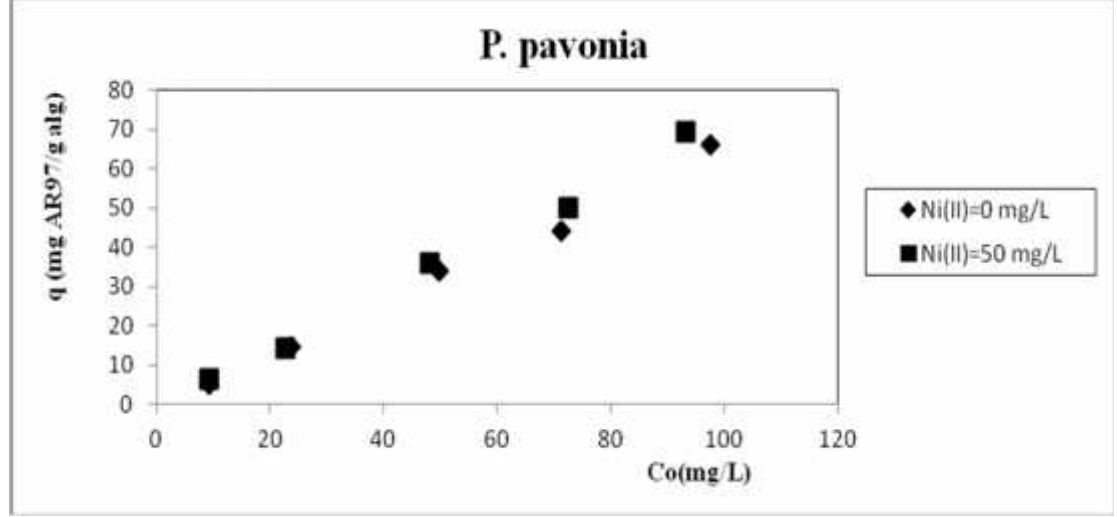
[AR97+Ni(II)] ikili karışımlarının *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonunda bağımlı çözünen derişiminin etkisi için pH=3'te 25°C sıcaklıkta ve 1 g/L biyosorbent derişiminde, bağımlı AR97 derişimi 50 mg/L'de sabit tutulup Ni(II) iyonlarının derişimi 10, 25, 50, 75 ve 100 mg/L'de derişimlerinde çalışılmıştır. Aynı koşullarda bağımlı Ni(II) iyonlarının derişimi sabit tutulup AR97 boyarmaddesi farklı derişimlerinde çalışılmıştır. Herbir alg için sırasıyla farklı bağımlı AR97 boyarmadde derişimlerinde Ni(II) iyonu içeren ve içermeyen sistemler için q (mg/g) derişimleri ekil 4.77, 4.78 ve 4.79'de sunulmuştur. Farklı bağımlı Ni(II) iyonlarının derişiminde AR97 boyarmaddesi içeren ve içermeyen sistemlerde herbir alg için sırasıyla ekil 4.80, 4.81 ve 4.82'de verilmiştir.



ekil 4.77. [AR97+Ni(II)] ikili karışımlarından AR97'nin *S. acinarum*'a biyosorpsiyonuna bağımlı Ni(II) derişiminin etkisi (pH=3.0, T=25°C, $X_o=1$ g/L)



ekil 4.78. [AR97+Ni(II)] ikili karışımlarından AR97'nin *D. dichotoma* 'ya biyosorpsiyonuna bağımlı Ni(II) derişiminin etkisi (pH=3.0, T=25°C, $X_o=1$ g/L)



ekil 4.79. [AR97+Ni(II)] ikili karışımlarından AR97'nin *P. pavonia* 'ya biyosorpsiyonuna bağımlı Ni(II) derişiminin etkisi (pH=3.0, T=25°C, Xo=1 g/L)

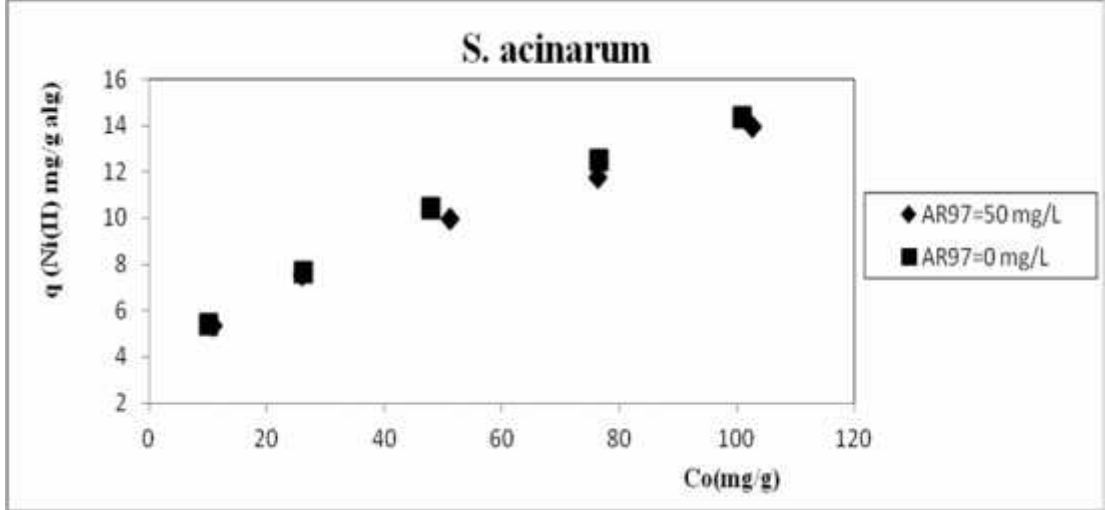
[AR97+Ni(II)] ikili karışımlarından AR97'nin *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya biyosorpsiyonuna bağımlı çözünmüş derişiminin etkisini araştırmak amacıyla derişimin AR97 boyarmaddesi derişimine sabit derişimde Ni(II) iyonları eklenmiş; AR97 boyarmaddesi gideriminde Ni(II) iyonlarının etkisi incelenmiştir. [AR97+Ni(II)] ikili karışımlarından AR97'nin *S. acinarum* ve *D. dichotoma*'ya biyosorpsiyonunda AR97 giderimi için Ni(II) iyonlarının azaltıcı etki yaptı, *P. pavonia* için ise arttırıcı etki yaptı görülmektedir.

AR97 ve Ni(II) iyonlarının *S.acinarum*, *D.dichotoma* ve *P.pavonia*'ya biyosorpsiyonunun ikili karışımlar için farklı bağımlı AR97 boyarmadde derişimlerinde sabit tutulan Ni(II) iyonlarının herbir çözünmüş ve toplam çözünmüş için birim biyosorbent başına biyosorplanan çözünmüş miktarları Çizelge 4.23'de sunulmuştur. Çizelge 4.23'den görüldüğü gibi *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'nın biyosorpsiyonunda ikili karışımındaki AR97 boyarmadde giderimi tekli çalımadaki giderimle kıyaslandığında sırasıyla 43.69, 48.92 mg/g; 49.49, 65.04 mg/g; 64.94, 65.04 mg/g olarak bulunmuştur. Toplam giderim ise *S. acinarum* ve *P. pavonia* için sırasıyla için 59.03'dan 48.92 mg/g'a; 76.45'dan 66.03 mg/g'a azalmış; *D. dichotoma* için 64.94 mg/g'dan 65.04 mg/g'a; artmıştır. kili

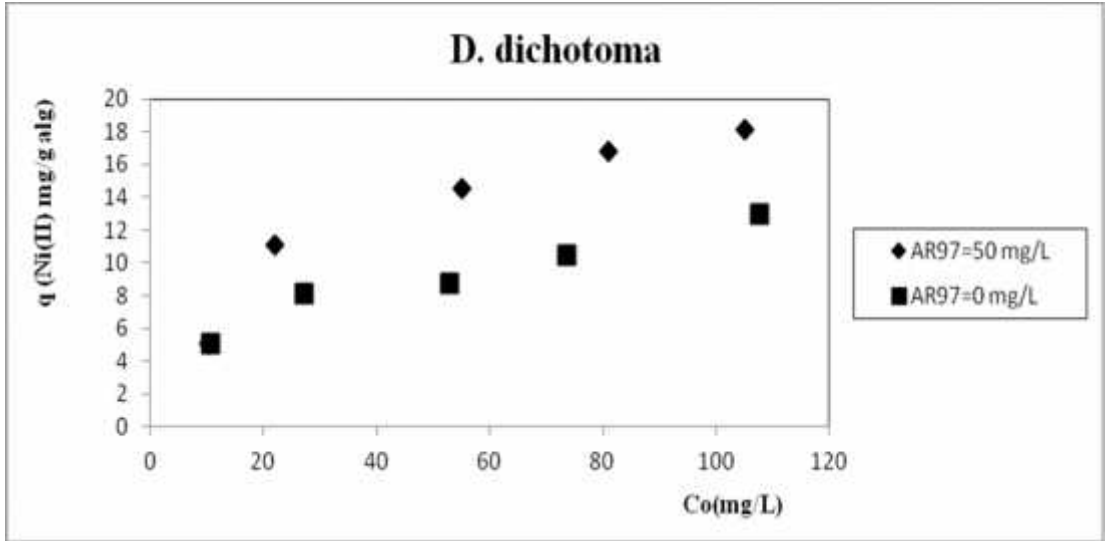
karışımlarda baLangıç AR97 boyarmaddesinin giderimine Ni(II) iyonlarının etkisi *S. acinarum* ve *D. dichotoma* için azaltıcı *P.pavonia* için arttırıcı yönde olmu tur.

Çizelge 4.23. [AR97+Ni(II)] ikili karışımlarının *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonunda farklı baLangıç AR97 derimlerinde AR97 boyarmaddesi, Ni(II)iyonları ve toplam giderim

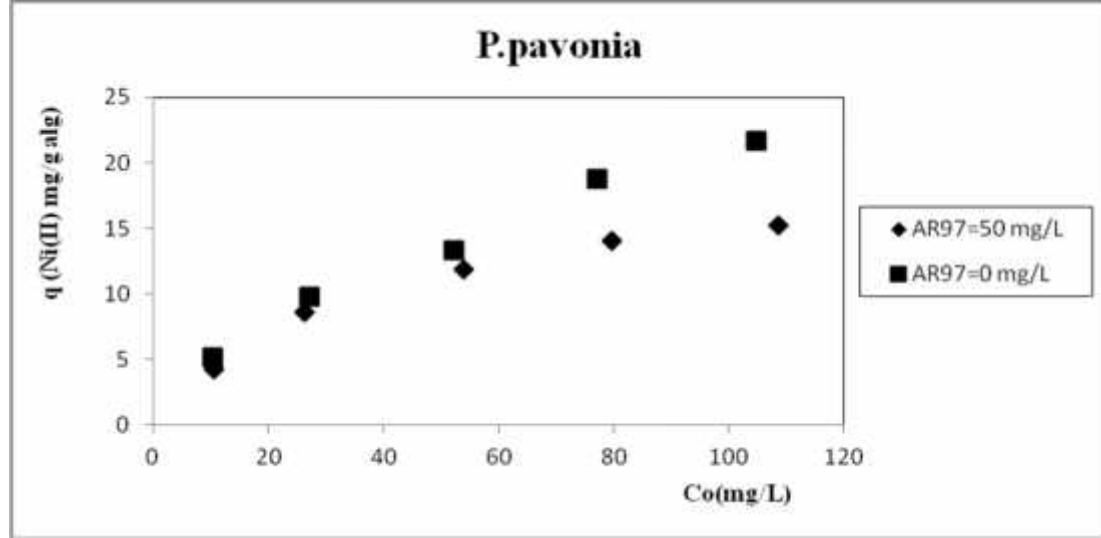
<i>S. acinarum</i>				
C₀,AR97	C₀,Ni(II)	Qd,AR97	Qd, Ni(II)	Qd, toplam
9.432	54.400	3.51	10.84	14.36
22.703	51.500	6.90	12.38	19.29
47.297	54.800	16.96	14.57	31.54
71.352	54.400	25.10	14.95	40.06
98.541	54.900	43.69	15.34	59.03
97.568	-	48.92	-	48.92
<i>D.dichotoma</i>				
C₀,AR97	C₀,Ni(II)	Qd,AR97	Qd, Ni(II)	Qd, toplam
9.027	53.100	6.08	11.98	18.07
23.648	55.400	16.02	12.28	28.31
48.378	54.600	28.55	13.48	42.04
73.784	54.800	38.64	13.68	52.33
96.433	54.900	49.49	15.45	64.94
95.676	-	65.04	-	65.04
<i>P.pavonia</i>				
C₀,AR97	C₀,Ni(II)	Qd,AR97	Qd, Ni(II)	Qd, toplam
9.189	54.200	6.54	5.64	12.19
22.811	53.500	14.40	6.72	21.12
48.108	56.000	35.99	6.88	42.88
72.433	52.400	50.21	7.73	57.94
93.244	52.600	66.52	9.93	76.45
97.568	-	66.03	-	66.03



ekil 4.80. [AR97+Ni(II)] ikili karışımlarından Ni(II)'nin *S.acinarum* 'a biyosorpsiyonuna bağımlı AR97 derişiminin etkisi (pH=3.0, T=25°C, X₀=1 g/L)



ekil 4.81. [AR97+Ni(II)] ikili karışımlarından Ni(II)'nin *D. dichotoma* 'ya biyosorpsiyonuna bağımlı AR97 derişiminin etkisi (pH=3.0, T=25°C, X₀=1 g/L)



ekil 4.82. [AR97+Ni(II)] ikili karışımlarından Ni(II)'nin *P.pavonia* 'ya biyosorpsiyonuna bağımlı AR97 derimisinin etkisi (pH=3.0, T=25°C, X₀=1 g/L)

[AR97+Ni(II)] ikili karışımlarından Ni(II)'nin *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya biyosorpsiyonuna bağımlı çözünen derimisinin etkisini araştırmak amacıyla derimindeki Ni(II) iyonları deriminde AR97 boyarmaddesi eklendi; Ni(II) iyonları gideriminde AR97 boyarmaddesi etkisi incelenmiştir. [AR97+Ni(II)] ikili karışımlarından Ni(II)'nin *S. acinarum* ve *P. pavonia*'ya biyosorpsiyonunda Ni(II) giderimi için AR97 boyarmaddesinin azaltıcı etki yaptı, *D. dichotoma* için ise artırıcı etki yaptı görülmektedir.

AR97 ve Ni(II) iyonlarının *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya biyosorpsiyonunun ikili karışımlar için farklı bağımlı Ni(II) iyonları derimlerinde sabit tutulan AR97 boyarmaddesi herbir çözünen ve toplam çözünen için birim biyosorbent başına biyosorplanan çözünen miktarları Çizelge 4.24'de sunulmuştur. Çizelge 4.24'den görüldüğü gibi *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'nın biyosorpsiyonunda ikili karışımındaki Ni(II) iyonları giderimi tekli çözünen maddeki giderimle kıyaslandığında sırasıyla 13.93, 15.02 mg/g; 18.11, 12.93 mg/g; 15.26, 22.57 mg/g olarak bulunmuştur. Toplam giderim ise *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia* sırasıyla 33.96 mg/g'dan 15.02 mg/g'a; 53.66 mg/g'dan 12.93 mg/g'a; 51.06 mg/g'dan 22.57 mg/g'a azalmıştır. İkili karışımlarda bağımlı

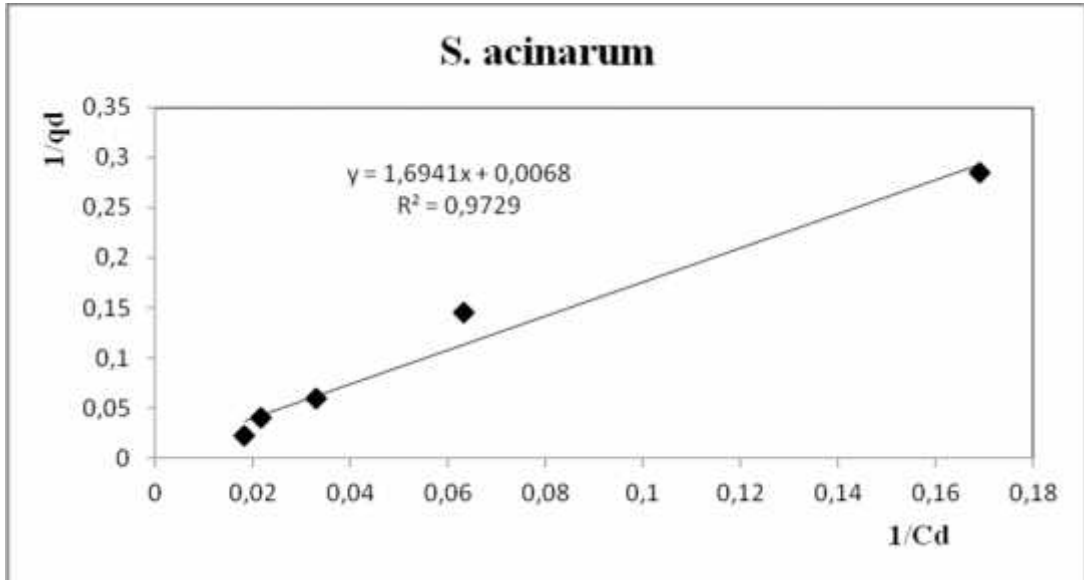
Ni(II) iyonlarının giderimine AR97 boyarmaddesinin etkisi *S. acinarum* ve *P. pavonia* için azaltıcı *D. dichotoma* için artırıcı yönde olmuştur. 43.69, 48.92 mg/g; 49.49, 65.04 mg/g; 64.94, 65.04 mg/g olarak bulunmuştur. Toplam giderim ise *S. acinarum* ve *P. pavonia* için sırasıyla 59.03'dan 48.92 mg/g'a; 76.45'dan 66.03 mg/g'a azalmıştır; *D. dichotoma* için ise 64.94'dan 65.04 mg/g'a artmıştır. Kili karışımlarda bağımsız olarak AR97 boyarmaddesinin giderimine Ni(II) iyonlarının etkisi *S. acinarum* ve *D. dichotoma* için azaltıcı *P. pavonia* için artırıcı yönde olmuştur [Villarreal vd, 2013].

Çizelge 4.24. [AR97+Ni(II)] ikili karışımlarının *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonunda farklı başlangıç Ni(II) derişimlerinde AR97 boyarmaddesi, Ni(II) iyonları ve toplam giderim

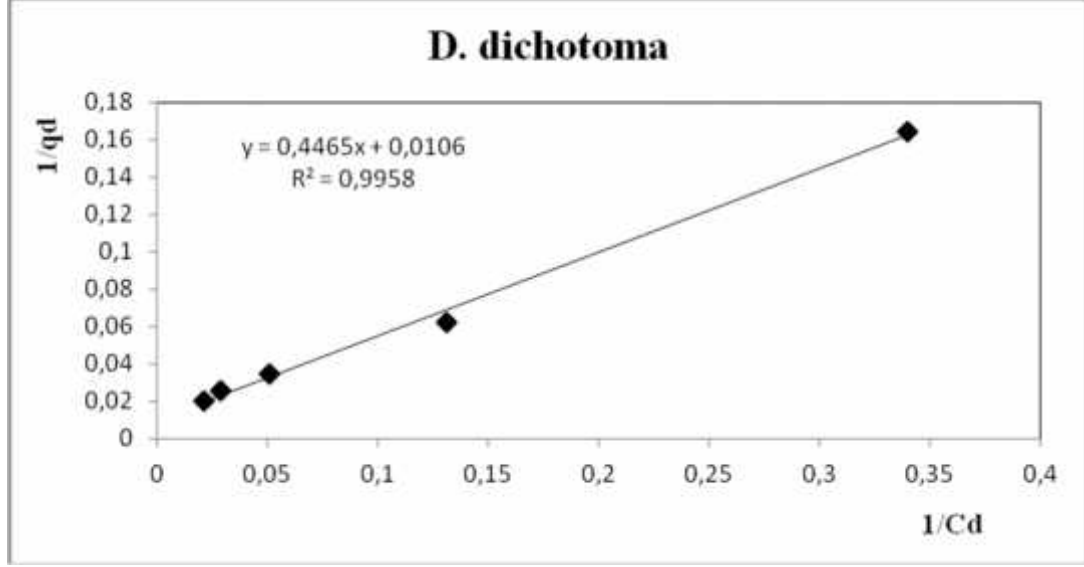
<i>S. acinarum</i>				
C_{o,AR97}	C_{o,Ni(II)}	Q_{d,AR97}	Q_{d, Ni(II)}	Q_{d, toplam}
48.108	10.900	15.07	5.34	20.42
46.487	26.100	17.05	7.54	24.60
47.297	51.100	17.86	9.98	27.85
48.108	76.400	18.37	11.73	30.11
46.757	102.601	20.03	13.93	33.96
-	100.801	-	15.02	15.02
<i>D.dichotoma</i>				
C_{o,AR97}	C_{o,Ni(II)}	Q_{d,AR97}	Q_{d, Ni(II)}	Q_{d, toplam}
47.027	10.200	29.30	5.08	34.39
47.297	22.000	30.18	11.11	41.29
46.757	55.100	32.94	14.54	47.48
47.297	81.000	34.08	16.77	50.86
47.297	105.001	35.55	18.11	53.66
-	107.601	-	12.93	12.93
<i>P.pavonia</i>				
C_{o,AR97}	C_{o,Ni(II)}	Q_{d,AR97}	Q_{d, Ni(II)}	Q_{d, toplam}
45.135	10.500	31.32	4.27	35.59
46.487	26.400	32.67	8.62	41.29
47.297	54.000	34.38	11.88	46.27
48.108	79.600	35.49	14.04	49.54
48.108	108.601	35.79	15.26	51.06
-	104.801	-	22.57	22.57

4.3.2. Biyosorbsiyon Dengesinin Modellenmesi

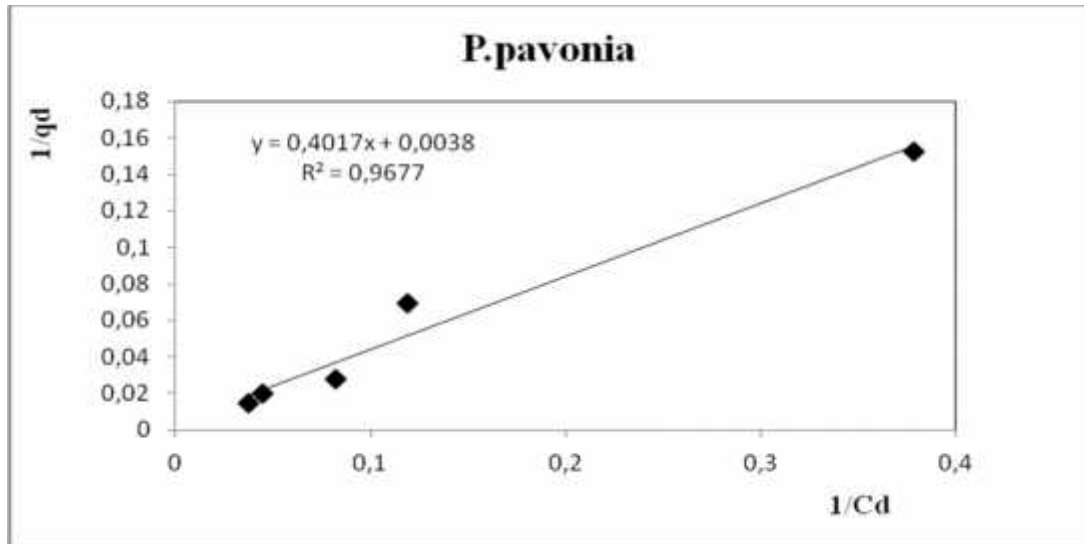
[AR97+Ni(II)] ikili karışımlarından AR97 boyarmaddesinin ve Ni(II) iyonlarının *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonuna 25°C sıcaklıktaki veriler kullanılarak Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygunluğu araştırılmış ; ikili karışımdan AR97' nin *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*' ya biyosorbsiyonu için Langmuir izoterminin dörüsal formu grafikleri ekil 4.83'de, Freundlich izoterminin dörüsal formu grafikleri ise ekil 4.84'da sunulmu tur. Benzer olarak ikili karışımdan Ni (II) biyosorbsiyonu için dörüsal Langmuir izotermi ekil 4.85'da, dörüsal Freundlich izotermi ise ekil 4.86'de sunulmu tur. Ayrıca ikili karışımlardan AR97 ve Ni (II) iyonlarının çalıılan alglere biyosorbsiyonu denge verileri ile elde edilen Langmuir ve Freundlich sabitleri regresyon katsayıları AR97 için Çizelge 4.25'de, Ni (II) için Çizelge 4.26'da sunulmu tur.



(a)

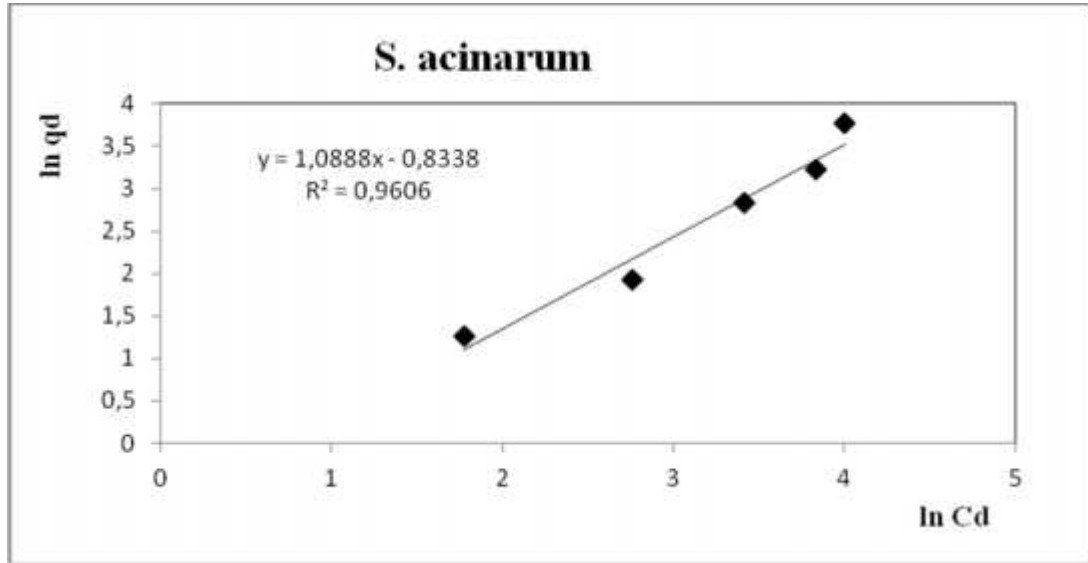


(b)

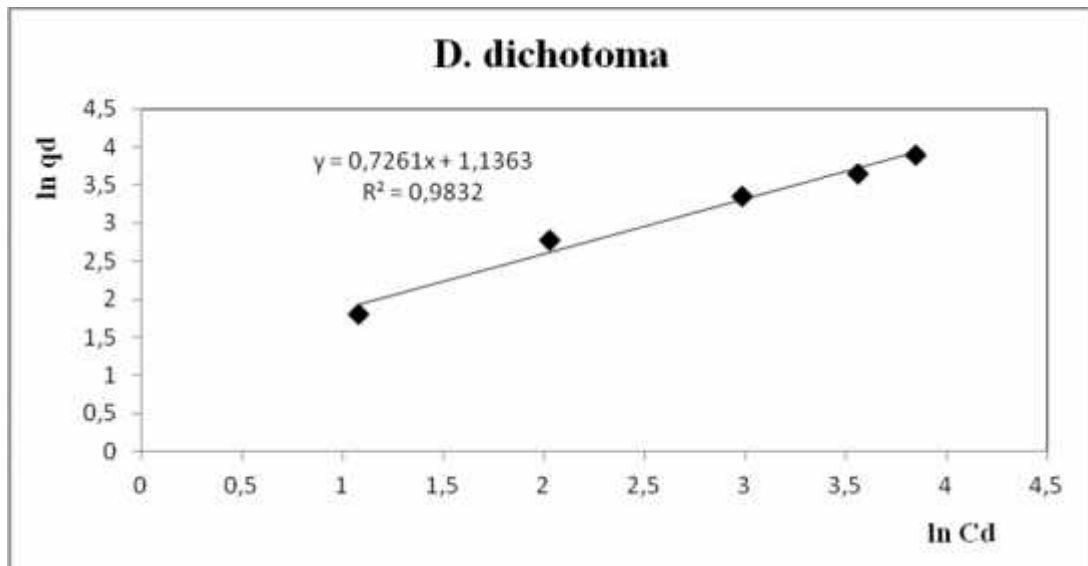


(c)

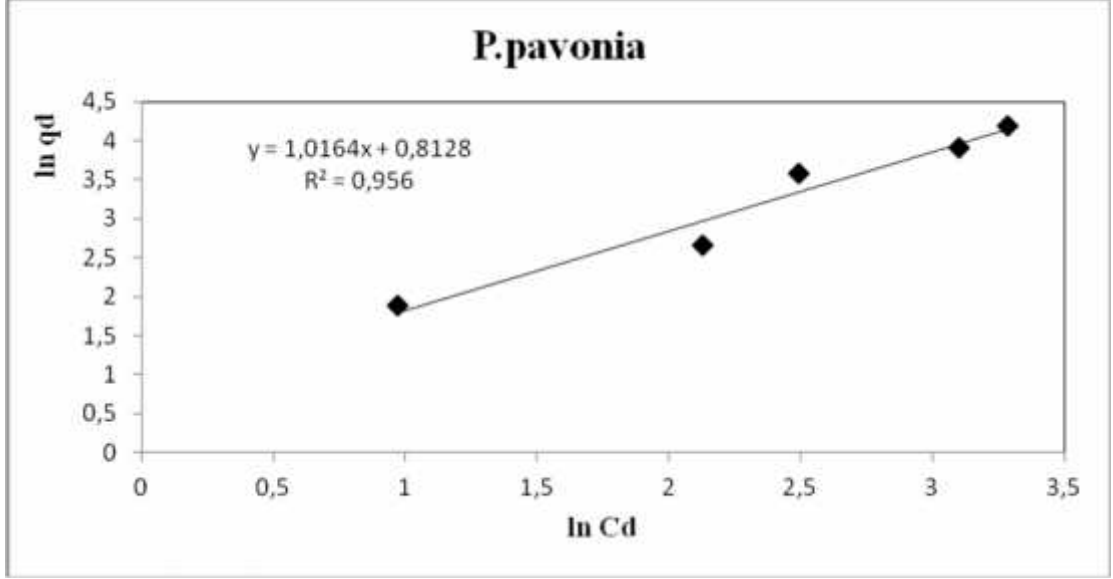
ekil 4.83. [AR97+Ni(II)] ikili karışımlarında, AR97 boyarmaddesi biyosorpsiyonu için Langmuir izotermi(pH=3, T=25°C, X₀=1 g/L, C_{0Ni(II)}=50 mg/L, C_{0AR97}=10, 25, 50, 75, 100 mg/L) a) *S. acinarum*, b) *D. dichotoma* c) *P. pavonia*



(a)



(b)

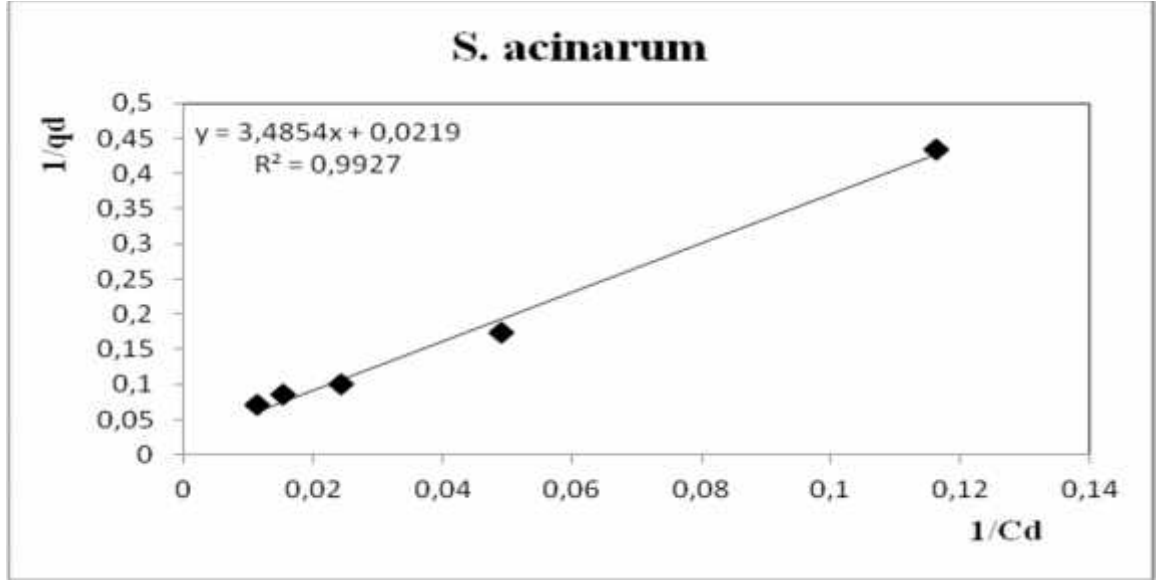


(c)

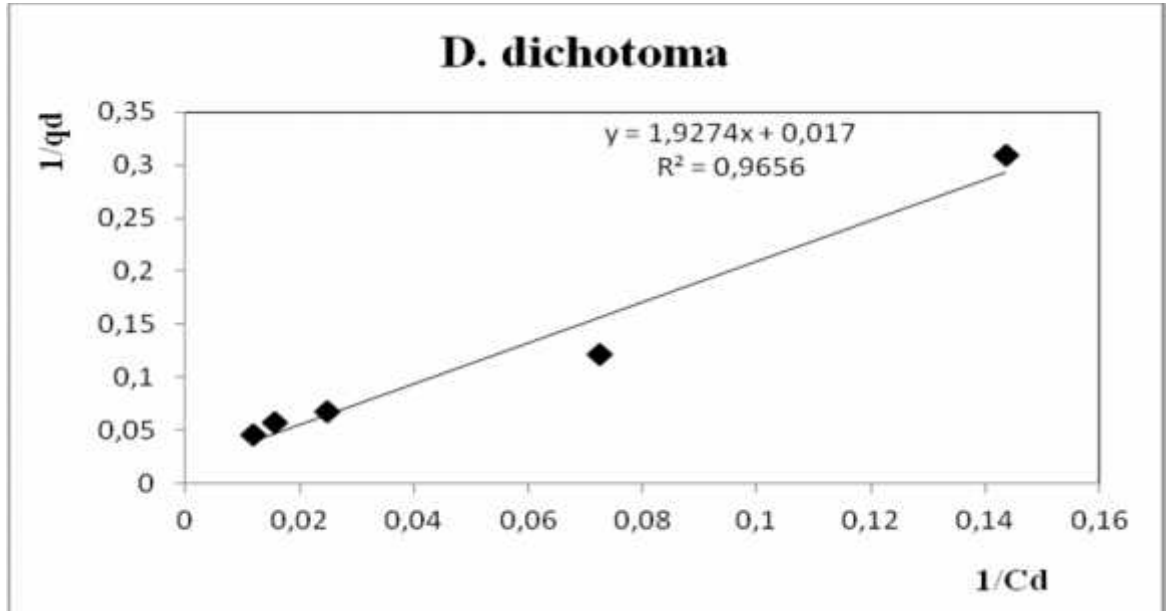
ekil 4.84. [AR97+Ni(II)] ikili karışımlarında, AR97 boyarmaddesi biyosorbsiyonu için Freundlich izotermi (pH=3, T=25°C, X₀=1 g/L, C_{0Ni(II)}=50 mg/L, C_{0AR97}= 10, 25, 50,75,100 mg/L) a) *S. acinarum*, b) *D.dichotoma* c) *P.pavonia*

Çizelge 4.25. [AR97+Ni(II)] ikili karışımlarında, AR97 boyarmaddesinin *S. acinarum*, *D. dichotoma*, *P. pavonia*' ya biyosorbsiyonu için Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri ile korelasyon katsayıları (optimum pH ve sıcaklıkta, X₀=1 g/L, C_{0Ni(II)}=50 mg/L, C_{0AR97}=10, 25, 50, 75 ve 100 mg/L)

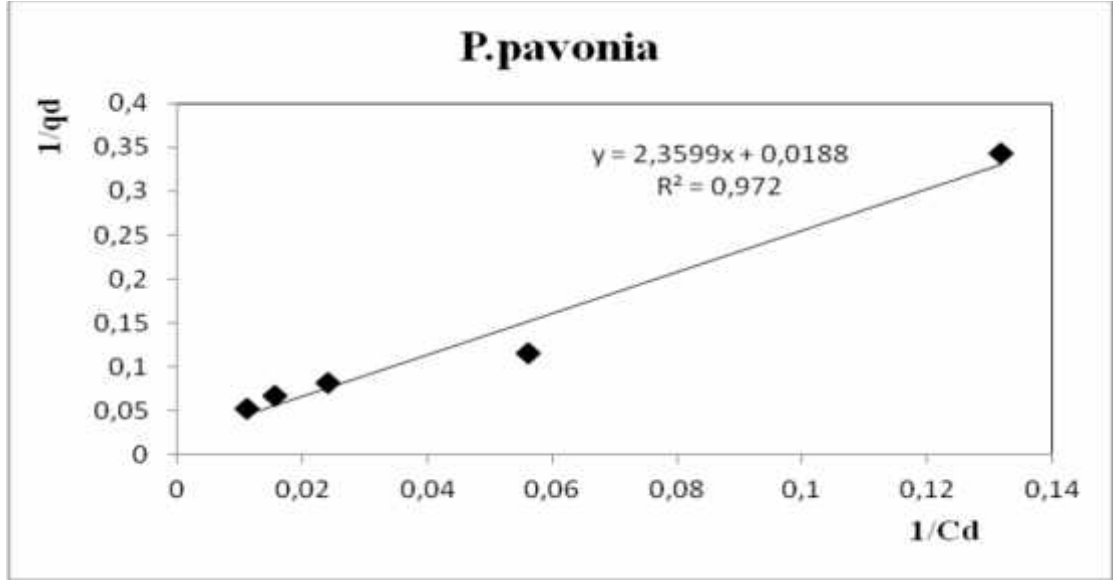
Alg	Langmuir izotermi			Freundlich izotermi		
	Q°	b	R ²	n	K _F	R ²
<i>S. acinarum</i>	147.05	0.004014	0.9729	0.918	0.434	0.960
<i>D. dichotoma</i>	94.33	0.02374	0.9958	1.377	3.907	0.983
<i>P. pavonia</i>	263.15	0.00946	0.9677	0.983	2.254	0.956



(a)

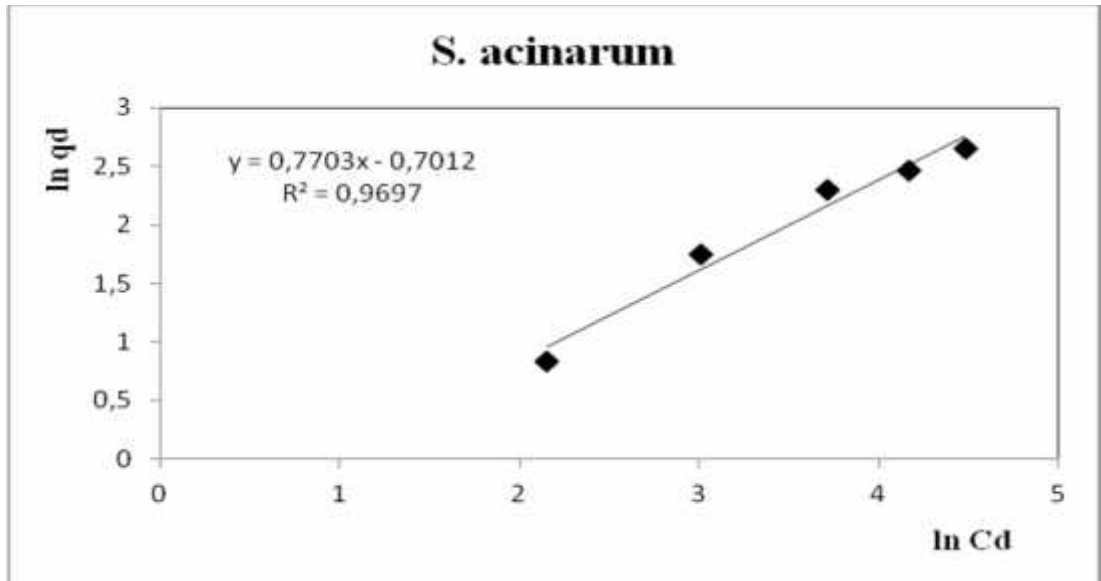


(b)

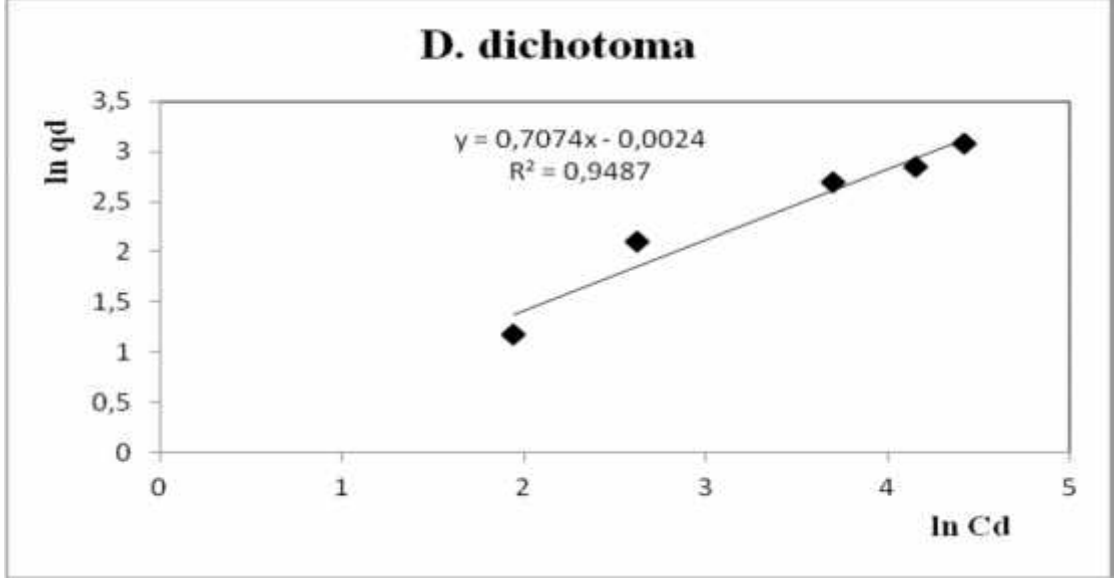


(c)

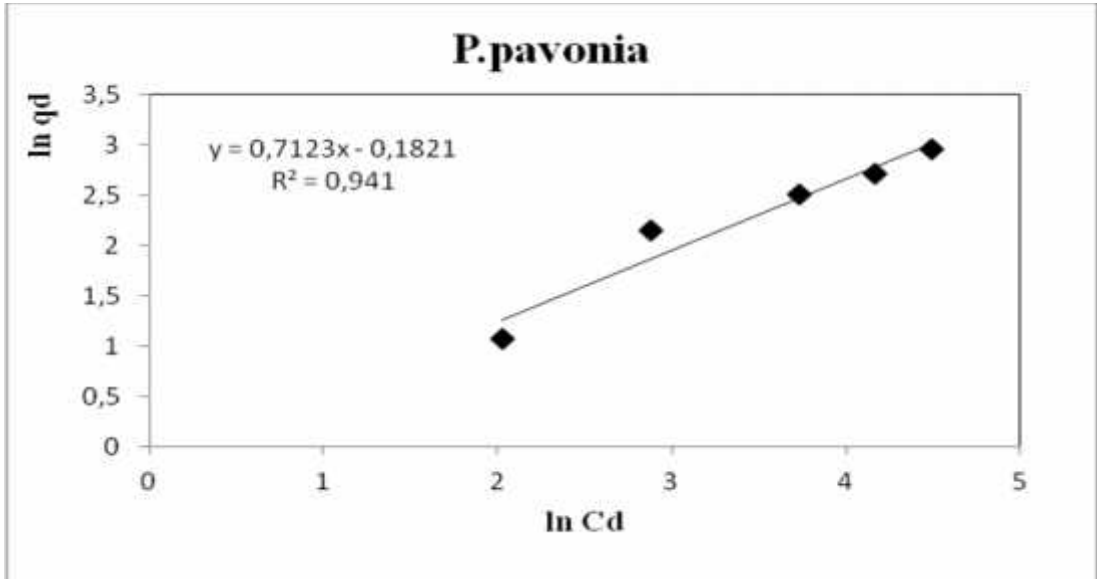
ekil 4.85. [AR97+Ni(II)] ikili karışımlarında, Ni(II) iyonları biyosorbsiyonu için Langmuir izotermi(pH=3, T=25°C, X₀=1 g/L, C_{0AR97}=50 mg/L, C_{0Ni(II)}=10, 25, 50, 75, 100 mg/L) a) *S. acinarum*, b) *D.dichotoma* c) *P.pavonia*



(a)



(b)



(c)

ekil 4.86. [AR97+Ni(II)] ikili karışımlarında, Ni(II) iyonları biyosorbsiyonu için Freundlich izotermi (pH=3, T=25°C, X₀=1g/L, C₀AR97=50 mg/L, C₀Ni(II)=10, 25, 50, 75 ve 100 mg/L) a) *S. acinarum*, b) *D.dichotoma* c) *P.pavonia*

Çizelge 4.26. [AR97+Ni(II)] ikili karışımlarında, Ni(II) iyonlarının *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonu için Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri (pH=3, T=25°C, X₀=1g/L, C₀AR97=50 mg/L, C₀Ni(II)=10, 25, 50, 75 ve 100 mg/L)

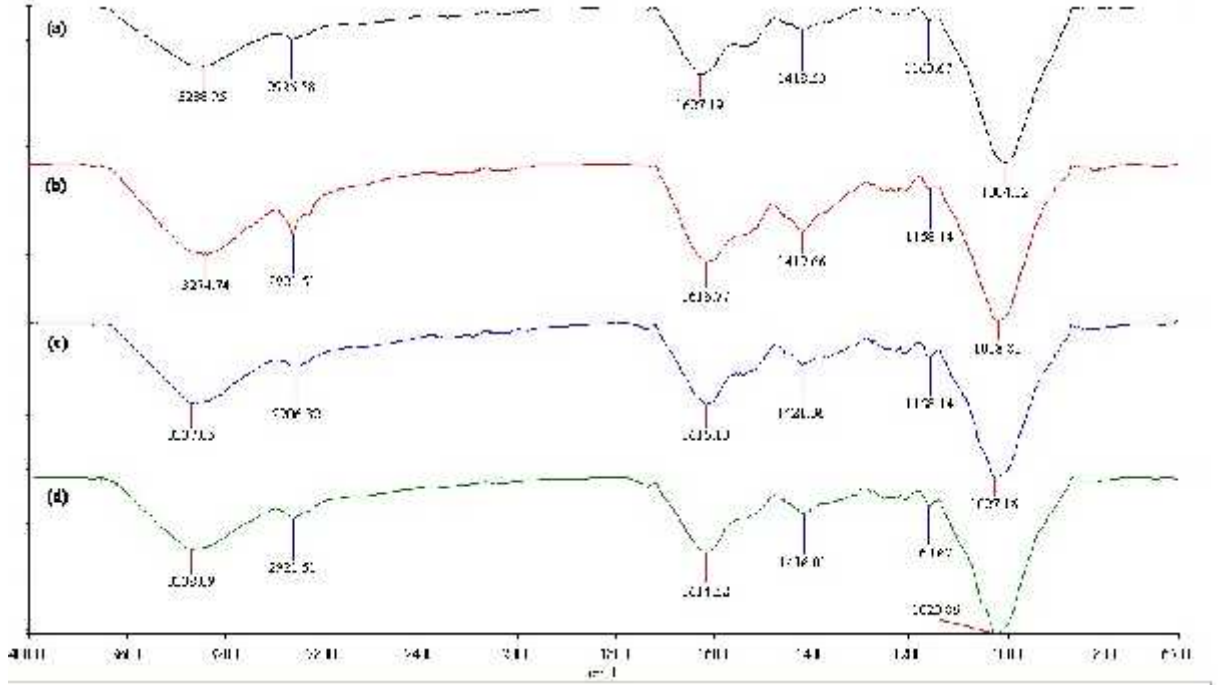
Alg	Langmuir izotermi			Freundlich izotermi		
	Q°	b	R ²	n	K _F	R ²
<i>S. acinarum</i>	45.66	0.006	0.992	1.298	0.496	0.967
<i>D. dichotoma</i>	58.82	0.008	0.965	1.413	0.997	0.948
<i>P. pavonia</i>	53.19	0.007	0.972	1.403	0.833	0.941

4.4. ANALİZLER

4.4.1. FTIR Analizleri

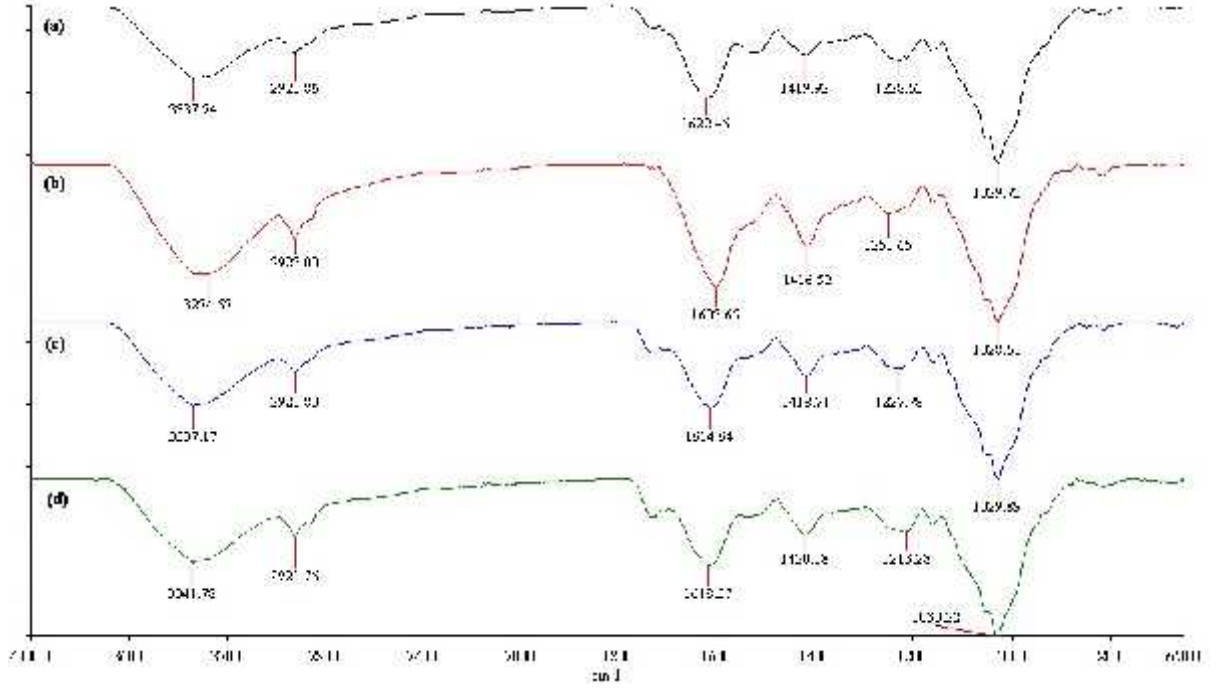
AR97 boyarmaddesinin, nikel(II) iyonlarının ve ikili karışımlarının *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonunda biyosorbentlerin hücre duvarında bulunan fonksiyonel grupların biyosorbsiyon mekanizmasını aydınlatması açısından önemi büyüktür. Çalışılan tüm algler için biyosorbsiyon işlemi öncesi ve sonrasında fonksiyonel gruplardaki değişimlerin incelenmesi amacıyla FTIR spektrumları alınmıştır.

S. acinarum, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya nikel(II) iyonlarının, AR97 boyarmaddesinin ve ikili karışımlarının biyosorbsiyonu öncesi ve sonrası için FTIR spektrumları şekil 4.87, 4.88 ve 4.89'da verilmiştir. 3274 – 3338 cm⁻¹'de hidroksil gruplarına ait (-OH) bantları ile 2906-2922 cm⁻¹'de (C-H) gerilimlerine rastlanırken 1595 – 1633 cm⁻¹'de karboksil gruplarına ait asimetric, 1416 – 1421 cm⁻¹'de ise karboksil gruplarına ait simetric (-COO⁻) gerilmelerine ait bantlar bulunmaktadır.



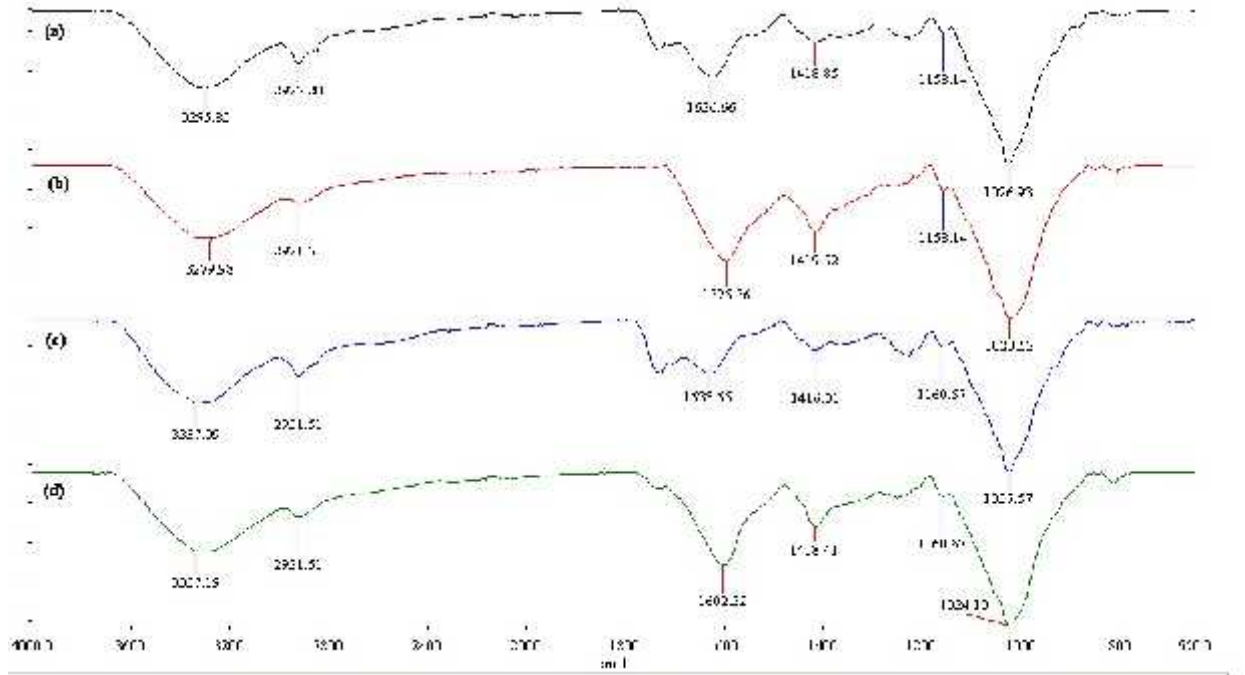
ekil 4.87. *S. acinarum*' un FTIR spektrumları (a) Biyosorbsiyon öncesi (b) Ni(II) iyonlarının biyosorbsiyonu sonrası (c) AR97 boyarmaddesinin biyosorbsiyonu sonrası (d) [AR97 + Ni(II)] ikili karışımı biyosorbsiyonu sonrası

S. acinarum için biyosorbsiyon öncesi (-CH₂) metilen gruplarının (C-H) simetrik gerilmesi 2926.58 cm⁻¹'den biyosorbsiyon sonrası Ni(II), AR97 ve ikili karışımları için sırasıyla 2921.51 cm⁻¹, 2906.32 cm⁻¹, 2921.51 cm⁻¹'ye de i iklik göstermi tir. Biyosorbsiyon öncesi 1627.19 cm⁻¹'de (-COO⁻) karboksil gruplarına ait asimetrik gerilmelerinin biyosorbsiyon sonrası sırasıyla 1616.77 cm⁻¹, 1615.13 cm⁻¹, 1614.52 cm⁻¹'ye ayrıca biyosorbsiyon öncesi 1418.53 cm⁻¹'de (-COO⁻) karboksil gruplarına ait simetrik gerilmelerinin biyosorbsiyon sonrası sırasıyla 1419.66 cm⁻¹, 1421.06 cm⁻¹, 1416.01 cm⁻¹'ye de i iklik gösterdi i belirlenmi tir.



ekil 4.88. *D. dichotoma*'nın FTIR spektrumları (a) Biyosorbsiyon öncesi (b) Ni(II) iyonlarının biyosorbsiyonu sonrası (c) AR97 boyarmaddesinin biyosorbsiyonu sonrası (d) [AR97 + Ni(II)] ikili karışımı biyosorbsiyonu sonrası

D. dichotoma için biyosorbsiyon öncesi (-CH₂) metilen gruplarının (C-H) simetrik gerilmesi 2921.86 cm⁻¹'den biyosorbsiyon sonrası Ni(II), AR97 ve ikili karışımları için sırasıyla 2923.00 cm⁻¹, 2921.83 cm⁻¹, 2921.76 cm⁻¹'ye de i iklik göstermi tir. Biyosorbsiyon öncesi 1622.46 cm⁻¹'de (-COO⁻) karboksil gruplarına ait asimetrik gerilmelerinin biyosorbsiyon sonrası sırasıyla 1603.65 cm⁻¹, 1614.64 cm⁻¹, 1618.37 cm⁻¹'ye ayrıca biyosorbsiyon öncesi 1419.92 cm⁻¹'de (-COO⁻) karboksil gruplarına ait simetrik gerilmelerinin biyosorbsiyon sonrası sırasıyla 1416.52 cm⁻¹, 1418.71 cm⁻¹, 1420.18 cm⁻¹'ye de i iklik gösterdi i belirlenmi tir [Tan vd, 2011].



ekil 4.89. *P. pavonia*'nın FTIR spektrumları (a) Biyosorbsiyon öncesi (b) Ni(II) iyonlarının biyosorbsiyonu sonrası (c) AR97 boyarmaddesinin biyosorbsiyonu sonrası (d) [AR97 + Ni(II)] ikili karışımı biyosorbsiyonu sonrası

P. pavonia için biyosorbsiyon öncesi (-CH₂) metilen gruplarının (C-H) simetrik gerilmesi 2922.20 cm⁻¹'den biyosorbsiyon sonrası Ni(II), AR97 ve ikili karışımları için 2921.51 cm⁻¹'ye de iklilik göstermiştir. Biyosorbsiyon öncesi 1626.66 cm⁻¹'de (-COO⁻) karboksil gruplarına ait asimetrik gerilmelerinin biyosorbsiyon sonrası sırasıyla 1595.56 cm⁻¹, 1633.66 cm⁻¹, 1602.32 cm⁻¹'ye ayrıca biyosorbsiyon öncesi 1418.85 cm⁻¹'de (-COO⁻) karboksil gruplarına ait simetrik gerilmelerinin biyosorbsiyon sonrası sırasıyla 1419.52 cm⁻¹, 1416.01 cm⁻¹, 1418.41 cm⁻¹'ye de iklilik gösterdiği belirlenmiştir.

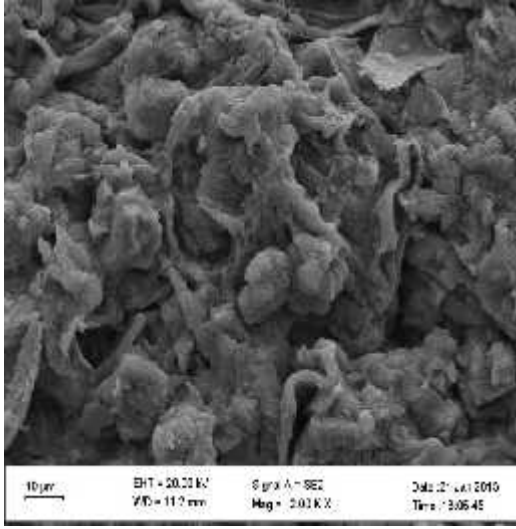
Çalışılan tüm alglerin biyosorbsiyon işlemi öncesi ve sonrası elde edilen spektrumlar arasındaki dalga boyu absorbansları ve şiddetlerinin farklı olduğu görülmektedir. Absorbanslardaki bu değişimi göz önünde bulundurularak *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'nın yüzeyine Ni(II), AR97 ve ikili karışımlarının tutulduğu söylenebilir.

4.4.2. SEM (Scanning Electron Microscopy) Analizleri

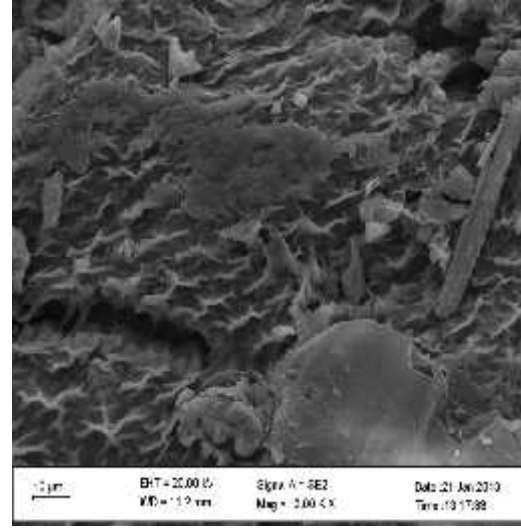
AR97 boyarmaddesi, Ni(II) iyonları ve ikili karışımlarının *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonunda biyosorbentlerin biyosorbsiyon mekanizması ve biyosorbentin yüzey karakterizasyonu, SEM analiz yöntemi ile aydınlatılmaya çalışılmıştır. *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia* yüzeylerinde AR97 boyarmaddesi, Ni(II) iyonları ve ikili karışımlarının bulunup bulunmadığının tespit edilebilmesi için biyosorbentlerin biyosorbsiyon öncesi ve sonrası örnekleri alınarak SEM analizleri yapılmıştır; SEM görüntüleri ve buna ek olarak EDAX dedektörü ile elementel bileşimlerin kütlece yüzdeleri belirlenmiştir.

Bu çalışmada kullanılan biyosorbentlerin dokusal yapısı taramalı elektron mikroskopu kullanılarak incelenmiştir. Alglerin biyosorbsiyon öncesi ve biyosorbsiyon sonrası SEM görüntüleri ekil 4.90, ekil 4.91 ve ekil 4.92'de verilmiştir; biyosorbentlerin lifli yapısı gösterilmiştir. Gözenekli yapıya sahip olan biyosorbentler, çapı 10 µm olan düzensiz gözeneklere sahiptir. Biyosorbentin bu yapısal özelliği biyosorbentin toplam yüzey alanını arttırmaktadır. Biyosorbent yapısı, biyosorbsiyon sonrası aglomera yapısı şeklindedir. Ayrıca biyosorbentin gözeneklilik boyutunda azalma gözlenmiştir. Bu durum *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya AR97 boyarmaddesi, Ni(II) iyonları ve ikili karışımlarının biyosorbsiyonunda biyosorbentlerin gözenekli yapısının rolü olduğu söylenebilir [Akar vd, 2009].

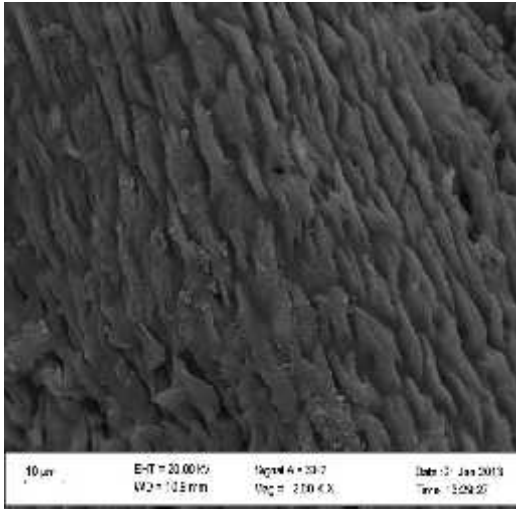
Gözeneklilik, biyosorbentte kütle transfer direncini azaltır ve düşük difüzyon direnciyle yüksek iç yüzey alanından dolayı boya moleküllerinin ve ağır metal iyonlarının difüzyonunu kolaylaştırır [Arıca ve Bayramoğlu, 2007].



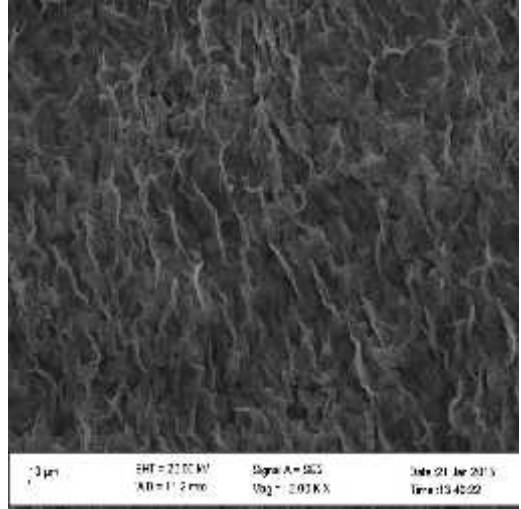
(a)



(b)

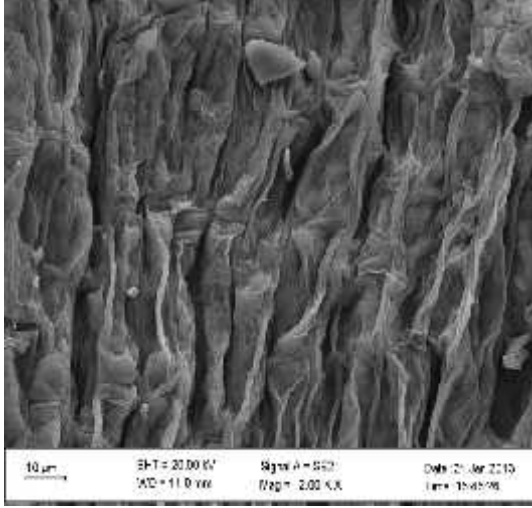


(c)

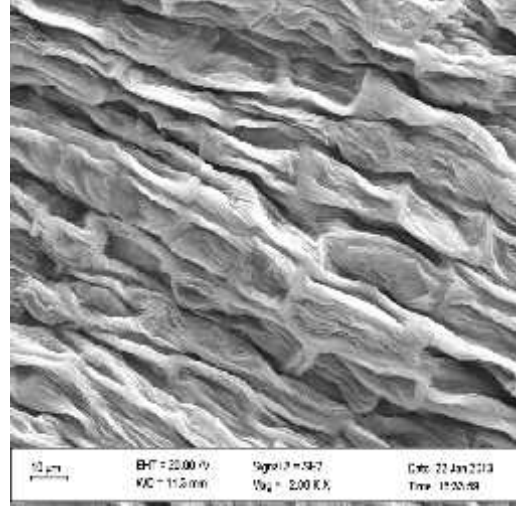


(d)

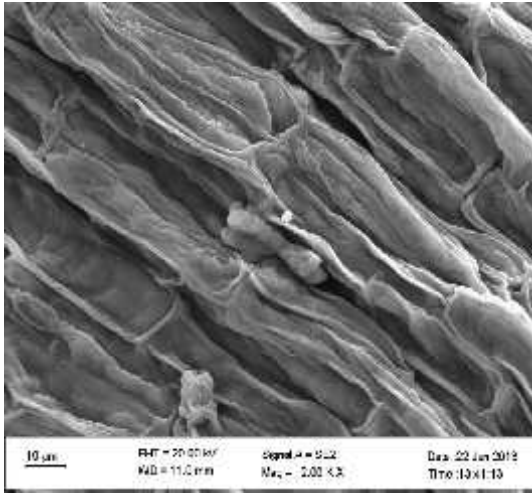
Şekil 4.90. *S. acinarum*'un SEM görüntüleri a) Biyosorbsiyon öncesi b) Ni(II) ile biyosorbsiyon sonrası c) AR97 ile biyosorbsiyon sonrası d) [AR97+Ni(II)] ikili karışımları ile biyosorbsiyon sonrası



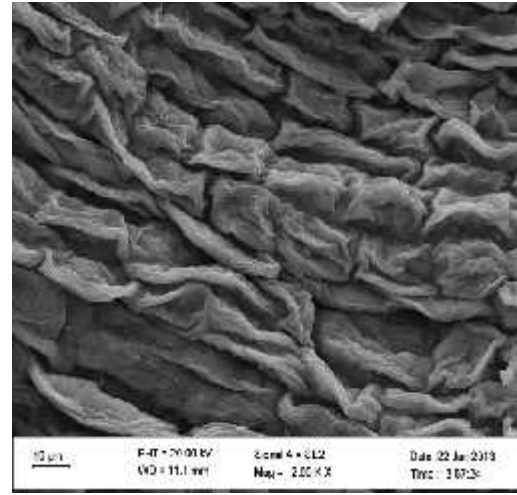
(a)



(b)

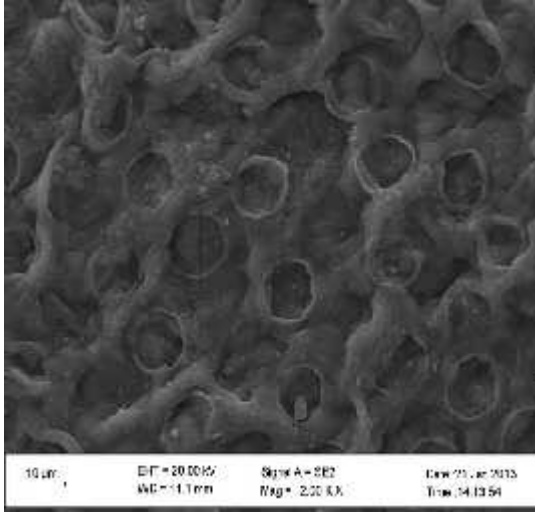


(c)

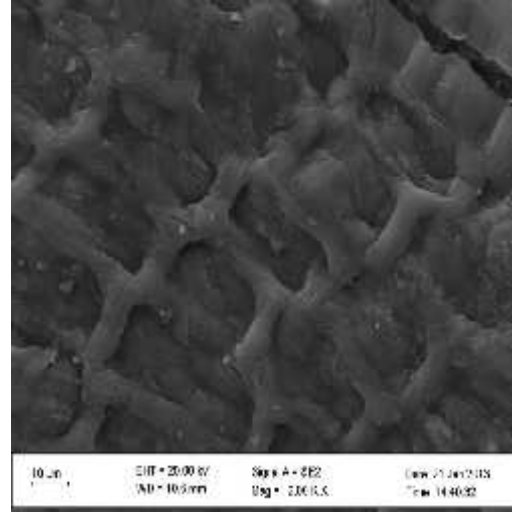


(d)

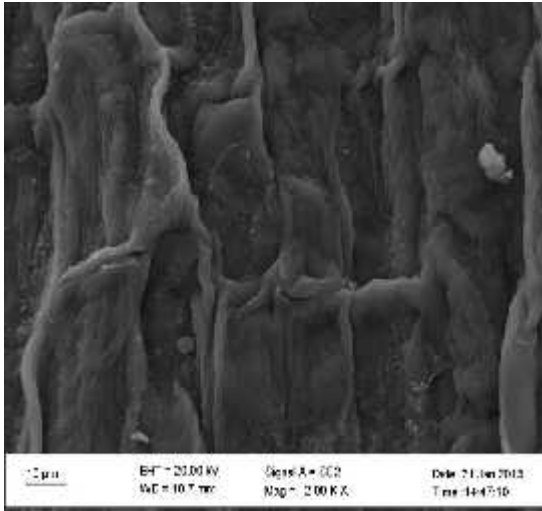
ekil 4.91. *D. dichotoma*'nın SEM görüntüleri a) Biyosorbsiyon öncesi b) Ni(II) ile biyosorbsiyon sonrası c) AR97 ile biyosorbsiyon sonrası d) [AR97+Ni(II)] ikili karışımları ile biyosorbsiyon sonrası



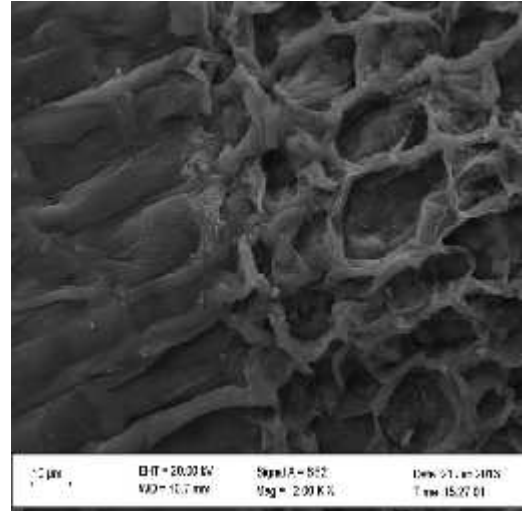
(a)



(b)



(c)



(d)

ekil 4.92. *P. pavonia*'nın SEM görüntüleri a) Biyosorpsiyon öncesi b) Ni(II) ile biyosorpsiyon sonrası c) AR97 ile biyosorpsiyon sonrası d) [AR97+Ni(II)] ikili karışımları ile biyosorpsiyon sonrası

AR97 boyarmaddesi, Ni(II) iyonları ve ikili karışımlarının *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonunda biyosorbsiyon öncesi ve sonrası biyosorbentlerin yüzeyindeki elementlerin yüzde bileşimleri EDAX dedektörü ile belirlenmiştir; sonuçlar Çizelge 4.27, Çizelge 4.28 ve Çizelge 4.29'da sunulmuştur.

Çizelge 4.27'de *S. acinarum*'un biyosorbsiyon öncesi yüzeyindeki Ni(II) iyonlarının yüzde bileşimi sıfırken Ni(II) ve [AR97+Ni(II)] ikili karışımının biyosorbsiyonu sonrasında yüzde bileşimi sırasıyla % 9.05 ve % 12.61 olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.27. AR97, Ni(II) ve [AR97+Ni(II)] ikili karışımının *S. acinarum*'a biyosorbsiyonu öncesi ve sonrası yüzeyindeki elementel yüzde bileşimi

Element	Biyosorbsiyon öncesi	Ni(II) ile biyosorbsiyon sonrası	AR97 ile biyosorbsiyon sonrası	[AR97+Ni(II)] karışımı biyosorbsiyon sonrası
C	42.25	43.67	47.39	39.52
O	22.44	24.87	22.62	22.62
Ca	15.60	9.43	13.16	11.13
S	5.62	5.35	5.35	6.01
N	3.79	4.29	3.81	3.84
Fe	2.62	0.97	1.99	1.58
Cl	2.41	-	2.39	-
Si	1.63	0.33	0.33	0.39
Na	1.30	0.83	1.51	0.97
Mg	1.27	0.68	0.87	0.66
Al	1.02	0.47	0.55	0.62
Ni	-	9.05	-	12.61

Çizelge 4.28'de *D. dichotoma*'nın biyosorbsiyon öncesi yüzeyindeki Ni(II) yüzde bileşimi sıfırken Ni(II) ve [AR97+Ni(II)] ikili karışımının biyosorbsiyonu sonrasında yüzde bileşimi sırasıyla % 10.22 ve % 5.63 olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.28. AR97, Ni(II) ve [AR97+Ni(II)] ikili karışımının *D. dichotoma*'ya biyosorbsiyonu öncesi ve sonrası yüzeyindeki elementel yüzde bileşimi

Element	Biyosorbsiyon öncesi	Ni(II) ile biyosorbsiyon sonrası	AR97 ile biyosorbsiyon sonrası	[AR97+Ni(II)] karışımı biyosorbsiyon sonrası
C	50.66	43.18	55.58	55.37
O	17.40	28.13	20.39	21.78
Ca	13.40	7.61	11.58	4.05
S	8.097	5.96	7.49	6.27
N	4.22	3.06	3.18	4.69
Cl	3.03	0.27	-	0.69
Si	0.52	0.11	0.08	0.11
Na	1.24	0.73	1.02	0.77
Mg	1.09	0.59	0.62	0.48
Al	0.32	0.10	0.03	0.16
Ni	-	10.22	-	5.63

Çizelge 4.29'da *P. pavonia*'nın biyosorpsiyon öncesi yüzeyindeki Ni(II) yüzde bileşimi sıfırken Ni(II) ve [AR97+Ni(II)] ikili karışımının biyosorpsiyonu sonrasında yüzde bileşimi sırasıyla % 8.89 ve % 6.07 olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.29. AR97, Ni(II) ve [AR97+Ni(II)] ikili karışımının *P. pavonia*'ya biyosorpsiyonu öncesi ve sonrası yüzeyindeki elementel yüzde bileşimi

Element	Biyosorpsiyon öncesi	Ni(II) ile biyosorpsiyon sonrası	AR97 ile biyosorpsiyon sonrası	[AR97+Ni(II)] karışımı biyosorpsiyon sonrası
C	40.64	42.83	60.71	48.03
O	16.71	22.91	20.16	23.13
Ca	15.30	13.89	5.03	13.34
S	3.91	2.99	4.68	3.16
N	4.24	3.89	4.24	3.05
Cl	15.87	3.79	3.84	1.46
Si	0.33	0.49	0.47	0.23
Na	1.97	0.69	0.58	0.79
Mg	0.59	0.46	0.20	0.52
Al	0.40	0.36	0.06	0.18
Ni	-	8.89	-	6.07

4.4.2. Aljinata Ait Analizler

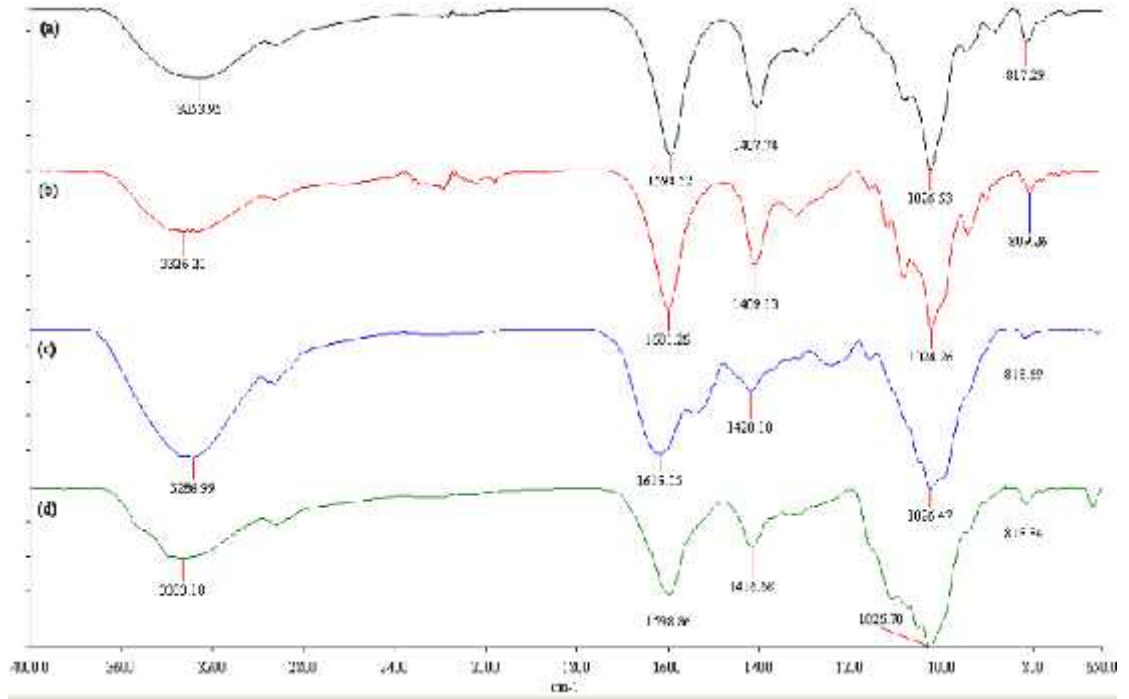
4.4.2.1. *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'dan Ekstrakte Edilen Aljinat Miktarı

AR97 boyarmaddesi, Ni(II) iyonları ve ikili karışımlarının biyosorpsiyonu için kullanılan *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'dan ekstrakte edilen aljinat miktarları sırasıyla 0.3095 g aljinat/g alg; 0.201 g aljinat/g alg; 0.1086 g aljinat/g alg olarak belirlenmiştir.

4.4.2.2. Aljinatın FTIR Analizi

Kahverengi alglerin hücre duvarlarında bulunan polisakkaritler ve organik polimerler sahip oldukları fonksiyonel grupları sayesinde algere biyosorbent özelliği kazandırmıştır. Algin bünyesindeki önemli polisakkaritlerden aljinatın yapısında bulunan fonksiyonel gruplar, algin yüzeyine boya ve metal iyonlarının bağlanması için etkin rol oynamaktadır. *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'dan ekstrakte edilen aljinatların yapısının aydınlatılması amacıyla FTIR spektrumları alınarak bünyelerinde bulunan fonksiyonel gruplar incelenmiştir.

S. acinarum, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'nın bünyesinde ekstrakte edilerek elde edilen aljinatlar ile saf aljinatın FTIR analizleri yapılarak karşılaştırılmış olarak ekil 4.93'de sunulmuştur. Ekil 4.93'de görüleceği gibi, FTIR spektrumunda 3286 – 3333 cm^{-1} 'de bir ($-\text{OH}$) bandı, 1598 – 1619 cm^{-1} ve 1409 – 1420 cm^{-1} 'de ise (COO^-) gerilmesine ait bandlar bulunmaktadır. Bu bulgulara göre izole edilen molekülün aljinat yapısına ait olduğu düşünülebilir. Literatürde verildiği üzere, aljinatın FTIR spektrumunda bulunan 1026 cm^{-1} ve 1100 cm^{-1} dalga boyundaki bandlar sırasıyla aljinat yapısındaki Guluronik (G) ve Manuronik (M) birimlerini temsil ettiği belirtilmektedir [Pereira vd, 2003]. Çalışmamızda *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'dan izole edilen aljinatların FTIR spektrumunda yaklaşık olarak 1026 cm^{-1} ve 1100 cm^{-1} dalga boyunda bulunan bandlar gözlenmiştir. Çalışılan alglerden elde edilen aljinat spektrumu saf aljinatdan elde edilen spektruma çok benzediği görülmektedir.



ekil 4.93. (a) Ticari sodyum aljinatın FTIR spektrumu (a) *S. acinarum*'dan ekstrakte edilen aljinatın FTIR spektrumu (b) *D. dichotoma*'dan ekstrakte edilen aljinatın FTIR spektrumu (c) *P. pavonia*'dan ekstrakte edilen aljinatın FTIR spektrumu

4.1.8. ¹H-NMR Analiz

Kahverengi alglerin hücre duvarlarında bol miktarda bulunan polisakkaritlerden biri olan aljinat, bazı alg türlerinin kuru a ırlı ının %40'ına kadar ula abilmektedir [Özer, 2003; Rinaudo, 2007; Draget vd, 2002]. Aljinat içeri i, alglerin buldukları ortam ko ullarına göre farklılık göstermektedir. Bu çalı mada *S. acinarum* 0.3095 g aljinat/g alg, *D. dichotoma* için 0.201 g aljinat/g alg, *P. pavonia* için 0.1086 g aljinat/g alg olarak belirlenmi tir. Algler aynı tür olmasına ra men farklı miktarlarda aljinat içeri ine sahiptir. Ni(II)'nin çalı ılan tüm alglere biyosorbsiyonunda optimum artlarda *S. acinarum* için 45.24 mg/g; *D. dichotoma* için 41.32 mg/g ve *P. pavonia* için 40.98 mg/g olarak belirlenen giderim miktarlarıyla kıyaslandı nda aljinat miktarının biyosorbsiyona etkisinin oldu u söylenebilir. Fakat metal iyonları biyosorbsiyonunda kahverengi alg polisakkaritlerinin rolünü belirlenebilmesi için aljinatın M ve G oranının belirlenmesi gerekmektedir.

Çift (+2) de erlikli metal iyonları aljinat polimerlerinin G bloklarınca zengin oldu u bölgelerde yüksek seçicilik sa lamaktadır. Ba ka bir ifadeyle guluronik asit gruplarının metal iyonlarını ba laması için sahip oldu u koordinasyon sayısı manuronik asit gruplarından fazladır [Davis vd, 2003].

S. acinarum, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'dan ekstrakte edilen aljinat örnekleri dötoryumoksit (D₂O) ile çözülerek ¹H-NMR spektrumları alınmıştır. Çözelti halindeki örnekler için alınan NMR spektrumları ekil 4.94, 4.95 ve 4.96'da verilmiştir.

ekil 4.94, 4.95 ve 4.96'da verilen ¹H-NMR spektrumu incelendi inde kopolimere ait pikler tespit edilmiştir. ¹H-NMR spektrumlarında anomerik bölgelerdeki pikler *S. acinarum* için (A(5.516ppm), B(5.126ppm) ve C(4.936ppm)); *D.dichotoma* için (A(5.522ppm), B(5.114ppm) ve C(4.906ppm)) ve *P.pavonia* için (A(5.505ppm), B(5.098ppm) ve C(4.892ppm)) olarak saptanmıştır ; bu veriler aljinat kompozisyonu hakkında önemli bilgiler vermektedir. Spektrumlarda G biriminin anomerik H-1 protonunu (A), M ve MG biriminin H-5 anomerik protonu (B) ve GG biriminin H-5 anomerik protonunu(C) vermektedir. Bu piklerden yararlanarak aljinat yapısına ait M ve G bile imlerinin oranını bulmak için H_G-1(I_A), H_M-1+ H_{MG}-5 (I_B) ve H_{GG}-5 (I_C)'nin pik alanları yardımıyla [Gradsalen vd, 1979] E itlik 4.4, 4.5 ve 4.6 kullanılmaktadır.

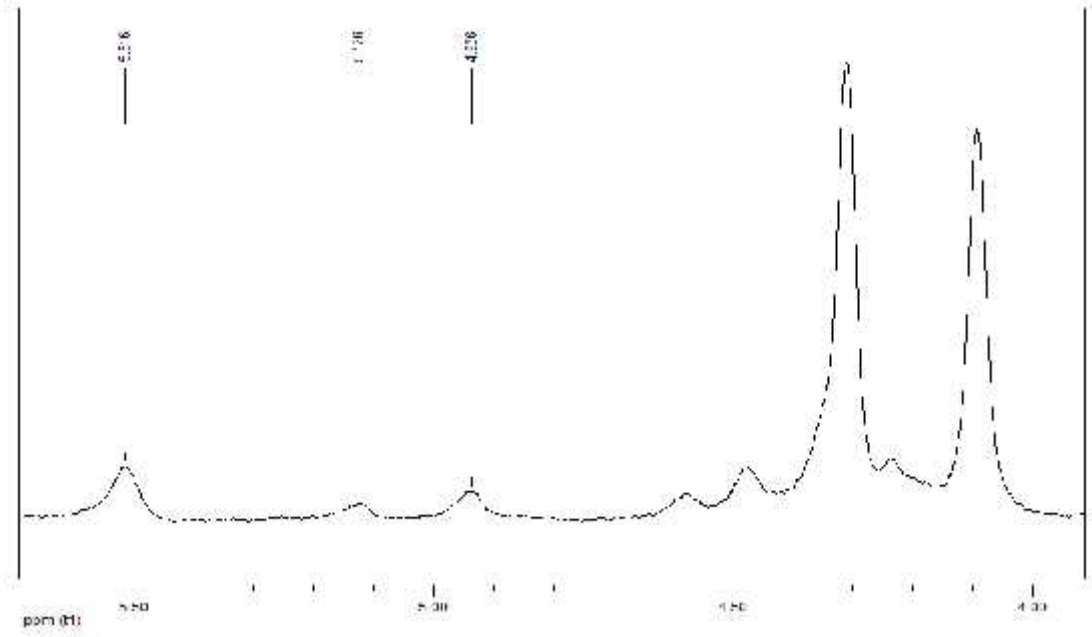
$$F_G = I_A / (I_B + I_C) \quad (4.4)$$

$$F_M = 1 - F_G \quad (4.5)$$

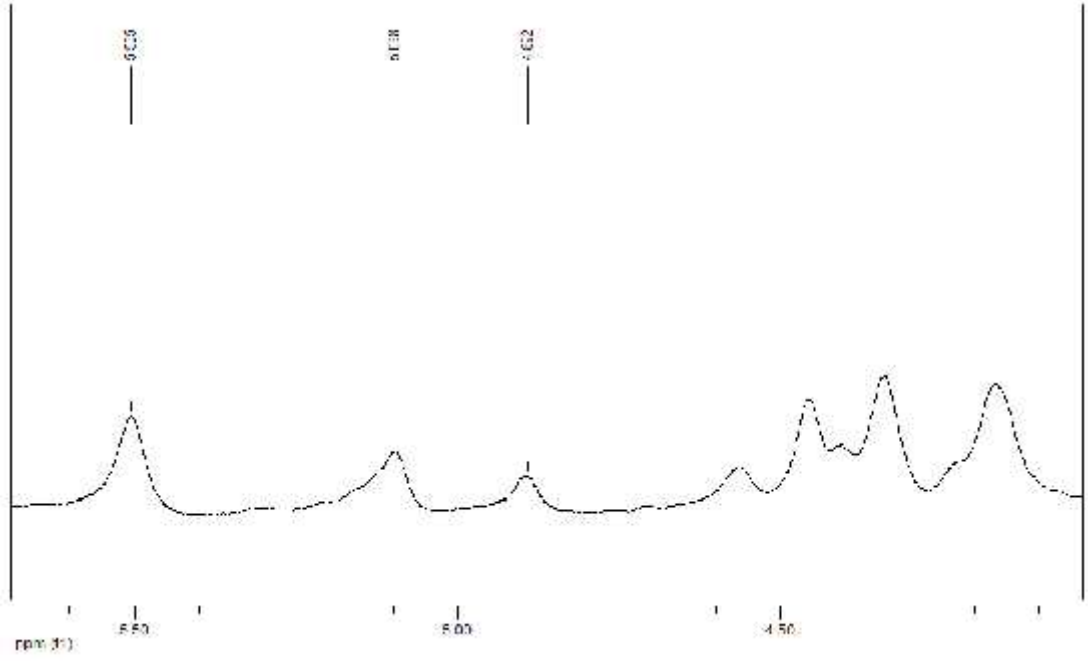
$$M/G = (1 - F_G) / F_G \quad (4.6)$$

Elde edilen ¹H-NMR spektrumlarından *S. acinarum* için M/G oranı 0.8241 *D.dichotoma* için M/G oranı 0.8145 ve *P.pavonia* için M/G oranı 0.8147 olarak belirlenmiştir. Ni(II)'nin *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya biyosorbsiyon mekanizmasını aydınlatabilmesi açısından M/G oranının alglerin Ni(II) iyonlarının

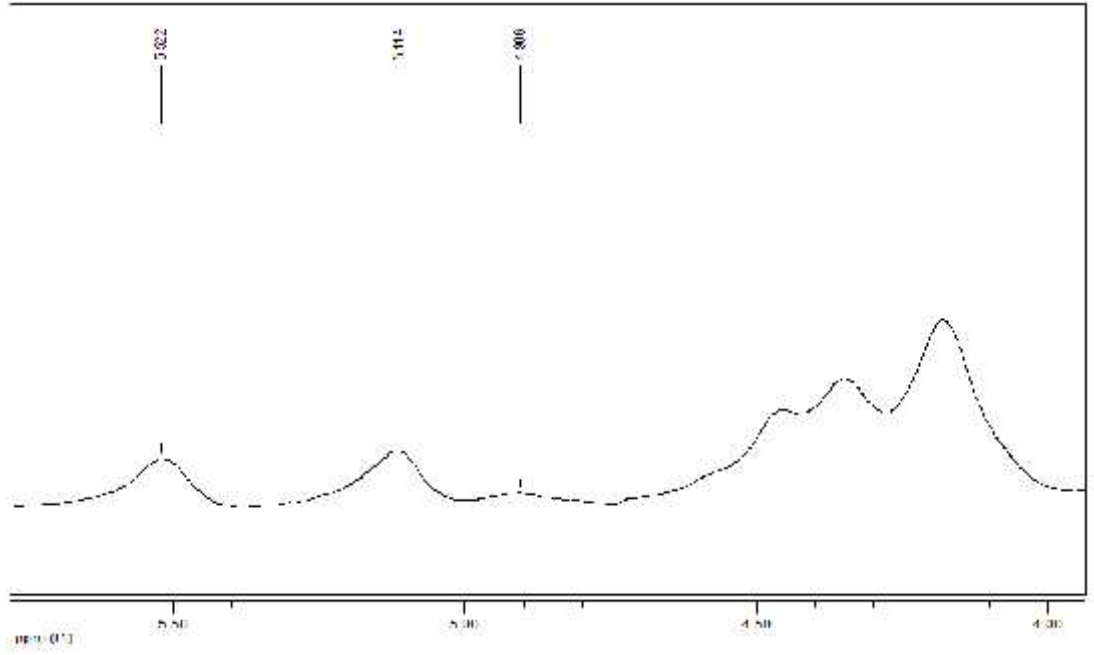
giderim kapasiteleri ile karşılaştırıldığında Algin G bloklarının zengin olmasının M/G oranının düşük olmasına ve adsorplama kapasitesinin daha yüksek olmasına neden olduğunu anlamaktadır.



ekil 4.94. *S. acinarum*'dan ekstrakte edilen aljinatın $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



ekil 4.95. *D. dichotoma*'dan ekstrakte edilen aljinatın $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



ekil 4.96. *P. pavonia*'dan ekstrakte edilen aljinatın $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışmada öncelikle Acid Red 97 asidik boyarmaddesi ile nikel(II) iyonlarının *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonu kesikli bir şekilde gerçekleştirilmiştir; sonuçları aşağıda özetlenmiştir:

AR97 boyarmaddesinin *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonunda optimum koşullar olarak başlangıç pH'ları sırasıyla 3.0, 3.0 ve 2.0; sıcaklık değerleri sırasıyla 25, 30 ve 25 °C; biyosorbent derinimleri sırasıyla 1, 0.25 ve 0.5 g/L; başlangıç AR97 derinimleri sırasıyla 800, 200 ve 200 mg/L olarak belirlenmiştir.

Ni(II) iyonlarının *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonunda optimum koşullar olarak başlangıç pH değerleri sırasıyla 4.5, 5.0 ve 4.5; sıcaklık 25°C, biyosorbent derinimi 0.25 g/L; başlangıç Ni(II) iyonları derinimleri 100 mg/L olarak belirlenmiştir.

AR97 boyarmaddesinin *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya optimum koşullardaki biyosorbsiyonunda biyosorblanan AR97 miktarları sırasıyla 48.91, 93.93 ve 87.86 mg/g olarak belirlenmiştir. Çalışılan alglere, optimum ortam koşullarında biyosorblanan Ni(II) miktarları ise sırasıyla 41.53, 39.75 ve 37.93 mg/g olarak saptanmıştır. AR97 ve Ni(II) iyonlarının optimum koşullardaki biyosorblanan miktarları karşılaştırıldığında, çalışılan alglerin seçici olarak AR97 boyarmaddesini daha iyi adsorbladığı gözlemlenmiştir.

AR97 ve Ni(II) iyonlarının *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonunda, farklı sıcaklık değerlerinde elde edilen denge verilerine Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri uygulanmış ; her iki çözünenin çalışılan alglere biyosorbsiyonunun Langmuir izotermine daha iyi uyum sağladığı gözlenmiştir.

AR97'nin *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonunda belirlenen optimum sıcaklık değerlerinde en yüksek giderimler elde edilmiştir ; AR97 için alglerin tek tabaka giderim kapasiteleri sırasıyla 277.77 mg/g Sa, 169.49 mg/g Dd ve 192.30 mg/g Pp olarak belirlenmiştir. Alglerin AR97 giderim kapasitelerinin karşılaştırılması ile en yüksek giderimin *S. acinarum* ile sağlandığı gözlenmiştir.

Ni(II) iyonlarının *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonunda farklı sıcaklıklarda hesaplanan Langmuir ve Freundlich sabitleri karşılaştırılmış ; en yüksek tek tabaka kapasitelerinin optimum sıcaklık değerlerinde elde edildiği gözlenmiştir. Ni(II) iyonlarının *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonunda tek tabaka Ni(II) giderim kapasitelerinin sırasıyla 45.24 mg/g Sa, 41.32 mg/g Dd ve 40.98 mg/g Pp olduğu belirlenmiştir. Çalışılan alglere Ni(II) biyosorbsiyonu en yüksek giderim kapasitesine *S. acinarum*'un sahip olduğu saptanmıştır.

AR97 ve Ni(II) iyonlarının *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonunda dengede birim biyosorbent kütlelerinde biyosorblanan AR97 ve Ni(II) miktarları hesaplanan Q° değerinden küçük olduğu belirlenmiştir ; AR97 ve Ni(II) iyonlarının çalışılan alglere biyosorbsiyonunun tek tabaka ekinde gerçekleştiği sonucuna varılmıştır.

AR97 ve Ni(II) iyonlarının *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonuna yalancı ikinci mertebeye kinetik model uygulanmıştır; çalınan alglere AR97 ve Ni(II) iyonlarının biyosorbsiyonu kinetiğinin yalancı ikinci mertebeye kinetik modele çok iyi uyduğunu belirlenmiştir.

AR97 ve Ni(II) iyonlarının *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonuna kütle aktarımının etkisi araştırılmıştır; biyosorbsiyona iç ve dış kütle aktarımının etkili olduğunu sonucuna varılmıştır.

AR97 ve Ni(II) iyonlarının *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonunda farklı sıcaklık değerlerinde elde edilen veriler kullanılarak termodinamik parametreler belirlenmiştir; AR97 boyarmaddesinin *S. acinarum*'a biyosorbsiyonunda G° değerinin pozitif, H° değerinin negatif; *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonunda ise G° değerinin negatif, H° değerinin *P. pavonia* için negatif, *D. dichotoma* için pozitif olduğunu gözlemlenmiştir. Ni(II)'nin *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonunda G° değerlerinin pozitif; H° değerlerinin negatif olduğunu belirlenmiştir. G° değerinin negatif olması biyosorbsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini, pozitif olması ise kendiliğinden gerçekleşmediğini; H° değerinin pozitif olması biyosorbsiyonun endotermik; negatif olması ise ekzotermik olduğunu bir göstergesidir.

AR97'nin *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonuna Ni(II) iyonlarının etkisi araştırılmıştır; Ni(II) iyonlarının AR97'nin *S. acinarum* ve *D. dichotoma*'ya biyosorbsiyonunda azaltıcı, *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonunda ise artırıcı etki gösterdiğini belirlenmiştir.

Ni(II) iyonlarının *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonuna AR97 deri iminin etkisi de araştırılmış ; AR97'nin Ni(II) iyonlarının *S. acinarum* ve *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonunda artırıcı, *D. dichotoma*'ya biyosorbsiyonunda ise azaltıcı etki gösterdiği saptanmıştır.

AR97 ve Ni(II) iyonlarının ikili karışımlarından AR97 ve Ni(II) iyonlarının *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonlarında denge verilerinin Langmuir izoterm modeline daha iyi uyduğu saptanmıştır ; biyosorbentlerin tek tabaka giderim kapasiteleri AR97 için sırasıyla 147.05 mg/g, 94.33 mg/g ve 263.15 mg/g; Ni(II) için sırasıyla 45.66, 58.82 ve 53.19 mg/g olarak belirlenmiştir.

AR97 ve Ni(II) iyonlarının alglere biyosorbsiyonuna çalışılan alglerin aljinat içeriklerinin etkisinin araştırılması amacıyla, alglerden aljinat ekstraksiyonu gerçekleştirilerek ticari aljinat ile ekstrakte edilen aljinat özellikleri karşılaştırılmıştır. *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'nın aljinat içerikleri sırasıyla 0.3905 aljinat/g Sa; 0.201 g aljinat/g Dd ve 0.1086 g aljinat/g Pp olarak belirlenmiştir ; elde edilen aljinatlar ile saf aljinatın FTIR analizleri yapılarak karşılaştırılmıştır. Çalışılan alglerden elde edilen alglere ait FTIR spektrumlarının saf aljinattan elde edilen FTIR spektrumları ile benzerlik gösterdiği belirlenmiştir.

AR97 ve Ni(II) iyonlarının *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonunda, biyosorbsiyon öncesi ve sonrası alglerin FTIR spektrumları alınarak karşılaştırılmış ; her iki çözünenin çalışılan alglere gideriminde biyosorbsiyonun etkin olduğu sonucuna varılmıştır.

AR97 ve Ni(II) iyonlarının tekli ve ikili karışımlarından *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya biyosorbsiyonunda, biyosorbsiyon öncesi ve sonrası SEM analizleri gerçekleştirilmiştir; çalılış alan alglere AR97 ve Ni(II) iyonlarının biyosorbları sonucuna varılmıştır.

AR97 ve Ni(II) iyonlarının *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia*'ya biyosorbsiyon mekanizmasının aydınlatılması amacıyla ile çalılış alan alg türlerinden ekstrakte edilen aljinat numunelerinin ¹H-NMR analizi yapılarak aljinatın yapısındaki M(manuronik asit) ve G(guluronik asit) bloklarının oranı belirlenmiştir. *S. acinarum*, *D. dichotoma* ve *P. pavonia* için M/G oranları sırasıyla 0.8241; 0.8145 ve 0.8147 olarak tespit edilmiştir.

Alıcı ortamlarda bol miktarda üreyerek bazen biyolojik kirlilik unsuru olabilen alglerin endüstriyel atık sularda bulunan ve kimyasal kirlilik olarak değerlendirilen boyar maddeler ile ağır metal iyonlarının gideriminde kullanılması proses ekonomisi için oldukça önemlidir. Ayrıca bir kirlilik ile diğer kirliliğin giderilmesi açısından çalılışmanın sonuçlarının çevre kirliliğine ve kontrolüne katkısı büyük olacaktır.

Akdenize kıyısı bulunan ve geniş tarımsal alanlara sahip, kimyasal endüstrisi bakımından gelişmiş Mersin ilinde böyle bir çalılışmanın yapılması endüstriyel atık sularda bulunan bileşenlerin alıcı ortamlarda bol miktarlarda üreyen alglere biyosorbsiyonundan elde edilecek bilgilerin atık suların çerişimli kullanım amacına göre yönlendirilmesi çalılışmalarına alt yapı oluşturulması açısından da önemlidir.

KAYNAKLAR

- Akar, S., Gorgulu, A., Kaynak Z., Anılan, B., T., Akar, “Biosorption of Reactive 49 dye under batch and continuous mode using a mixed biosorbent of macrofungus *Agaricus bisporus* and *Thuja orientalis* cones”, *Chemical Engineering Journal*, 148, 26–34, (2009).
- Akın, G., Akın, M., “Suyun önemi, Türkiye’de su potansiyeli, su havzaları ve su kirliliği”, *Dil ve Tarih-Coğrafya Fakültesi Dergisi*, Ankara Üniversitesi, 47, 105–118, (2007).
- Allen, S., J., McKay, G., Porter, J., F., “Adsorption isotherm Models For Basic Dye Adsorption By Peat in Single And Binary Component Systems”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 280, 322-333, (2004).
- Andriamanantoanina H., Rinaudo M., “Characterization of the alginates from five madagascan brown algae”, *Carbohydrate Polymers* 82, 555–560, (2010).
- Annadurai, G., Ling, L., Y., Lee J., F., “Adsorption of reaktif dye from an aqueous solution by chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis”, 152, 337–346, (2008).
- Arıca, M. Y., Bayramoğlu, G., “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, (2007).
- Azza, M., Aty, A., Ammar, N., S., Ghafar, H., A., Rizka, K., A., “Biosorption of cadmium and lead from aqueous solution by fresh water alga *Anabaena sphaerica* biomass”, *Journal of Advanced Research*, (2012).
- Baer, E., Çanacı, Y., “Boyarmadde kimyası”, *Marmara Üniversitesi Yayınları*, İstanbul, Türkiye, (1989).
- Baıbüyük, M., Yüceer, A., Yılmaz, T., “Tekstil atıksularında renk giderilmesinde kullanılan ileri teknolojiler”, *Atıksu Sempozyumu*, Kayseri, (1998).
- Bermúdez, Y., G., Rico, I., L., R., Bermúdez, O., G., Guibal, E., “Nickel biosorption using *Gracilaria caudata* and *Sargassum muticum*”, *Chemical Engineering Journal*, 166, 122-131, (2011).
- Chubar, N., Carvalho, J., R., Correia, M., J., N., “Heavy metals biosorption on cork biomass: effect of the pre-treatment”, *Physicochem. Eng. Aspects* 238, 51-58, (2004).
- Clark, R., M., Lykins, J., B., W., “Granul activated carbon desing operation and cost”, *Second edition*, Lewis Publo., Michigan, 31-256, (1989).
- Çiçek F., Özer D., Özer A., “Low cost removal of reactive dyes using wheat bran” *Journal of Hazardous Materials*, 146: 408–416, (2007).

- Dakiky, M., Khamis, M., Manassra, A., Mer'eb, M., "Selective adsorption of chromium(VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents", *Advances in Environmental Research*, 6, 533–540, (2002).
- Daneshvar, E., Kousha, M., Jokar, M., Koutahzadeh, N., Guibal, E., "Acidic dye biosorption onto marine brown macroalgae: Isotherms, kinetic and thermodynamic studies", *Chemical Engineering Journal*, 204-206, 225-234, (2012).
- Daneshvar, E., Kousha, M., Sohrabi, M., S., Khatatee, A., Converti, A., "Biosorption of three acid dyes by the brown macroalga *Stoechospermum marginatum*: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies", *Chemical Engineering Journal*, 195-196, 2997-306, (2012).
- Davis T.A., Volesky B., Mucci A., "A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae", *Water Research* 37, 4311– 4330, (2003).
- Demirbas, E., Kobya, M., Sentürk, E., Ozkan, T., "Adsorption Kinetics for the Removal of Chromium (VI) from Aqueous Solutions on the Activated Carbons Prepared from Agricultural Wastes", *Water SA*, 30, 533-539, (2004).
- Draget KI, Smidsrød O, Skjåk-Bræk G , "Alginates from Algae". In: De Baets S, Vandamme EJ, Steinbuchel A (eds) *Biopolymers, Polysaccharides II*. Wiley, Weinheim, Germany, 6, 215–244, (2002).
- Do an, M., Alkan, M., "Adsorption kinetices of methyl violet onto perlite", *Chemosphere*, 50, 517-528, (2003).
- Dönmez, R., "Do al kil mineralleri kullanarak atık sulardan kur un (II) iyonunun adsorpsiyonu", Yüksek Lisans Tezi, Celal Bayar Üniversitesi, Manisa, (2008).
- Eckenfelder, W., W., "Industrial Water Pollution Control", McGraw-Hill Inc., Singapore, (1989).
- Eltem, R., "Atık sular ve arıtım ders kitabı", Ege Üniversitesi, Fen Fakültesi Yayınları, No:172, zmir, (2002).
- Ertesvig, H., Valla S., "Biosynthesis and applications of alginates" , *Polymer Degradation and Stability*, 5, 85-91, (1998).
- Ertugrul S., San N.O., Dönmez G., "Treatment of dye (Remazol Blue) and heavy metals using yeast cells with the purpose of managing polluted textile wastewaters", *Ecological Engineering*, 35, 128–134, (2009).
- Febriantoa, J., B, Kosasiha, A., N., Sunarsob, J., Jua, Y., H., "Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies", *Journal of Hazardous Materials*, 165, 616–645, (2009).
- Freundlich, H., M., F., "Über Die Adsorption Lösungen", *International Journal of Research in Physical Chemistry and Chemical Physics*, 57, 385-470, (1906).

Geçgel, C., “Reactive Blue 4 ve Bakır(II) iyonlarının Tekli ve ikili karışımlarının *Ulva Rigida*'ya Biyosorpsiyonunun Araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Mersin, (2009).

Gündüz, T., “Çevre Sorunları”, A.Ü.Fen Fak.Kimya Bölümü, Ankara, 131-133, (1994).

Gündüz, T. “*nstrumental Analiz*”,9. Baskı, FT-IR: 321-399, AAS: 533-597, Gazi Kitabevi, Ankara, 2005.

<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/210390?lang=en®ion=TR>

Ho, Y., S., Chiu, W., T., Wang, C., C., “Regression Analysis For The Sorption isotherms Of Basic Dyes On Sugarcane Dust”, *Bioresource Technology*, 96, 1285-1291, (2005).

Ho, Y., S., McKay, G., “Pseudo-second order model for sorption processes”, *Process Biochemistry*, 34, 451-465, (1999).

Hua, F., JinShui, Y., TongGuo, G., HongLi, Y., ”Removal of a low-molecular basic dye (Azure Blue) from aqueous solutions by a native biomass of a newly isolated *Cladosporium* sp.: Kinetics, equilibrium and biosorption simulation”, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 43, 386-392, (2011).

John, R., P., Anisha G., S., Nampoothiri, K., M., and Pandey, A., “Micro and macroalgal biomass: A renewable source for bioethanol”, *Bioresource Technology*, 102, 186–193, (2011).

Jumasiah, A., Chuah, T., G., Gimbon, J., Choong T., S., Y., Azni, I., “Adsorption Of Basic Dye Onto Palm Kernel Shell Activated Carbon: Sorption Equilibrium And Kinetics Studies, *Desalination*”, 186, 57-64, (2005).

Karapınarkapdan, ., Kargı, F., “Atıksılardan tekstil boyar maddelerin adsorpsiyonu biyolojik arıtım ve giderimi”, Dokuz Eylül Üniversitesi, Çevre mühendisliği Tübitak, (1998).

Kayan, B., Gözmen, B., Demirel, M. and Gizir, M.A., “Degradation of acid red 97 dye in aqueous medium using wet oxidation and electro-fenton techniques”, *Journal of Hazardous Materials*, 177, 95–102, (2010).

Kaykıoğlu, G., Debik, E., “Color removal from textile wastewater with anaerobic treatment processes”, *Journal of Engineering and Natural Sciences*, Review Paper, (2006).

Kobya, M., Demirbas, E., Senturk, E., Ince, M., “Adsorption Of Heavy Metal ions From Aqueous Solutions By Activated Carbon Prepared From Apricot Stone”, *Bioresource Technology*, 96, 1518-1521, (2005).

Kodalak N. “Sinop kıyılarındaki “*cystoseira barbata*” deniz yosunundan alginat üretimi üzerine bir araştırma”, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans tezi, (2008).

- Langmuir, I., "The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids", Journal of American Chemical Society, 38, 2221-2232, (1916).
- Özcan, Y., "Tekstil Elyaf Boyama Tekniği", .Ü. Yayınları, Kimya Fakültesi Fatih Yayınevi Matbaası, İstanbul, (1978).
- Özer A., "Application of pseudo second order kinetic model to lead(II) biosorption on *Schizomeris leibleinii*", Fresenius Environmental Bulletin, 12(10), 1239-1245, (2003).
- Özer, A., "Atık sulardaki ağır metal iyonlarının *Rhizopus arrhizus* ve *Schizomeris leibleinii* Kültür'e adsorpsiyonunun farklı reaktör tiplerinde incelenmesi", Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Elazığ, (1994).
- Özer, A., Akkaya, G., Turabik, M., "Biosorption of Acid Red 274 (AR 274) on *Enteromorpha proliferans* in a batch system", Journal of Hazardous Materials, 126, 119-127, (2005).
- Özer, A., Akkaya, G. and Turabik M., "The removal of Acid Red 274 from wastewater: Combined biosorption and biocoagulation with *Spirogyra rhizopus*", Dyes and Pigments, 71, 83-89, (2006).
- Özer, D., "Atık sulardaki ağır metallerin yeşil alglerden *Cladophora crispata*'ya adsorpsiyonu", Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, (1991).
- Pahlavanzadeha, H., Keshtkarb, A., R., Safdarib, J., Abadia, Z., "Biosorption of nickel(II) from aqueous solution by brown algae: Equilibrium, dynamic and thermodynamic studies", Journal of Hazardous Materials, 175, 304-310, (2010).
- Pereira L., Sousa A., Coelho H., Amado A.M., Ribeiro-Calro P.J.A., "Use of FTIR, FT-Raman and ¹³C-NMR spectroscopy for identification of some seaweed Phycocolloids". Biomol. Eng. 20, 223-228, (2003).
- Philippe, C., Vandevivere, R., B., Verstraete, W., "Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: review of emerging technologies", Biomaterials, 21, 2347-2359, (2000).
- Rinaudo M., Seaweed polysaccharides. In: Kalmerling JP (ed) "Comprehensive glycoscience from chemistry to systems biology", Elsevier, London, 2, 691-735, (2007).
- Rinaudo, M., "Main properties and current applications of some polysaccharides as biomaterials", Polymer International, 57(3), 397-430, (2008).
- Sarı, Y., Açık, Ü., Aksu, Z., ve Kutsal, T., "Çiftli metal karışımlarından Krom (VI), Demir (III) ve Bakır (II) iyonlarının *R. arrhizus* ve *C. vulgaris*'e yarı malı biyosorpsiyonu", Hacettepe Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Beytepe, Ankara, (1993) .

- Salomonsen T., Jensen H.M., Larsen F.H., Steuernagel S., Engelsen S.B., “Alginate monomer composition studied by solution- and solid-state NMR – A comparative chemometric study”, *Food Hydrocolloids*, 23,1579–1586, (2009).
- Sarı, A., Tuzen, M., ”Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on aluminum biosorption from aqueous solution by brown algae (*Padina pavonica*) biomass”, *Journal of Hazardous Materials*, 171, 973-979, (2009).
- Sarıkaya, Y., ”Fizikokimya”, Gazi Kitabevi, 6. baskı, (2000).
- Satterfield, Charles, N., McGraw-Hill, “Heterogeneous catalysis”, New York, (1980).
- Schenk, H., J., Astheimer, L., Witte, E., G., and Schwochau, K., *Sep. Sci.Tech.*, 17, 1293, (1982).
- Sharma, O., P., “Text book of algae”, Mc Graw Hill, New York, (1986).
- Singha V., Sharma A.K., Tripathi D.N., Sanghib R., “Poly(methylmethacrylate) grafted chitosan: An efficient adsorbent for anionic azo dyes” *Journal of Hazardous Materials*, 161, 955–966, (2009).
- Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T. A., “Enstrümantal Analiz İnkeleri” 1. Baskı, Bilim yayıncılık, (2007).
- Sternberg, Dorn, “Cadmium removal using *Cladophora* in batch, semi batch and flow reactors”, *Biosource Technology*, 81, (2002).
- engül, F., Küçükgül, E., Y., “Çevre mühendisli inde fiziksel-kimyasal temel i lemler ve süreçler”, D.E.Ü. Mühendislik Fakültesi Basım Ünitesi, zmir, (1997).
- engül, F., Müezzino lu, A., “Çevre Kimyası 4. Baskı”, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Yayınları No: 228, zmir, 232-235, (2001).
- Tan, C., Li, G., Lu, X., Chen, Z., “Biosorption of Basic Orange using dried *A. filiculoides*”, *Ecological Engineering*, 36, 1333-1340, (2010).
- Tan, C., Li, M., Lin, Y., Lu, X., Chen, Z., “Biosorption of Basic Orange from aqueous solution onto dried *A. filiculoides* biomass:Equilibrium, kinetic and FTIR studies”, *Desalination* 266, 56–62, (2011).
- Tanyolaç, A., Çelebi, S., "Endüstriyel atıksu arıtımı", TMMOB Kimya Mühendisleri Odası, Ankara, 244-245, (1992).
- Tatlı, . A., “Çe itli tekstil boyarmaddelerin adsorpsiyon/biyosorpsiyonunun kar ıla tırılmalı olarak kesikli sistemde incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisli i Anabilim Dalı, Ankara, (2003).

- Torres M.R., Sousa A.P.A., Filho E.A.T.S., Dirce F. Melo D.F., Feitosa J.P.A., Paula R.C.M., Lima M.G.S. “Extraction and physicochemical characterization of *Sargassum vulgare* alginate from Brazil”, *Carbohydrate Research*, 342,(14): 2067–2074, (2007).
- Treybal, R.E., “*Mass-Transfer Operations*”, 3.Edt., McGraw-Hill International Editions, Singapore, 566-567, (1981).
- Tsezos, Volesky, “Biosorption of uranium and thorium”, *Biotechnology and Bioengineering* 23, 583-604, (1981).
- Uysal, M., “Endüstriyel atıksulardan Cr(VI)’nın adsorpsiyon yöntemiyle giderilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi F.B.E, (2004).
- Villarreal, I. A. A., Montoya, V. H. A., Petriciolet, B., Gómez, R. T., López, E. M. R., Morán, M. A. M., “Role of acid blue 25 dye as active site for the adsorption of Cd² and Zn² using activated carbons”, *Dyes and Pigments*, 96, 459-466, (2013).
- Volesky, B., Vieira, R., “Biosorption: a solution to pollution”, *Internal Microbiology* 3, 17-24, (2000).
- Zhang, M., Wu, F., Wei, Z., Xiao, Y., Gong, W., “Characterization and decolorization ability of a laccase from *panus rudis*”, *Enzyme and Microbial Technology*, (2005).
- Zollinger, H. “*Color Chemistry*”, VCH, Weinheim, Germany, 496, (1991).

ÖZGEÇM VE ESERLER LİSTESİ

Adı Soyadı: Öznur SARIKCI

Doğum Tarihi: 11/12/1986

Öğrenim Durumu: Yüksek Lisans

Derece	Bölüm/Program	Üniversite	Yıl
Lise	Fen	Ramazan Atıl Lisesi	2000-2003
Lisans	Kimya Mühendisliği	Selçuk Üniversitesi	2004-2009
Yüksek Lisans	Kimya Mühendisliği	Mersin Üniversitesi	2009-

Görev Unvanı	Görev Yeri	Yıl
Araştırma Görevlisi	Mersin Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü	2010-2013

ESERLER (Makaleler ve Bildiriler)

Sarıkcı, Ö., Özer A., Acid Red 97 Tekstil Boyar Maddesinin *Sargassum acinarum*'a Biyosorpsiyonu, Koç Üniversitesi, Onuncu Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, 3-6 Eylül İstanbul, Bildiri Özleri Kitabı, 83-84, (2012).