

**SUPRANOL RED 3BW (ACID RED 274) BOYASININ *Dicranella varia*'YA BİYOSORPSİYONUNA ORTAM KOŞULLARININ  
ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI**

**GÖNÜL AKKAYA**

**Mersin Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Kimya Mühendisliği  
Ana Bilim Dalı**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Tez Danışmanı  
Doç. Dr. Ayla Özer**

**MERSİN  
Temmuz- 2005**

## ÖZ

Bu çalışmada Supranol Red 3BW (C.I.Acid Red 274)' ün sulu çözeltilerinden *Dicranella varia*'ya biyosorpsiyonuna başlangıç pH'sı, başlangıç boyarmadde derişimi, sıcaklık, biyosorbent derişimi ve karıştırma hızının etkisi kesikli bir sistemde incelenmiştir. Optimum biyosorpsiyon koşulları başlangıç pH'sı 3.0, 700 mg/L başlangıç boyarmadde derişimi, 0.5 g/L biyosorbent derişimi ve sıcaklık 30°C olarak belirlenmiş, karıştırma hızının biyosorpsiyonda etkin olmadığı saptanmıştır. Farklı sıcaklık ve pH değerlerinde denge verilerine Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson ve Temkin izoterm modelleri uygulanmış ve izoterm sabitleri POLYMATH 4.1 yazılımı yardımıyla hesaplanmıştır. ERRSQ analizine göre denge verileri Langmuir modeline diğer izoterm modellerinden daha iyi uyum sağlamıştır. *D.varia*'nın maksimum tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi 2000 mg/g olarak bulunmuştur. AR 274'ün *D.varia*'ya biyosorpsiyonu mekanizmasını belirlemek amacıyla kütle aktarımı ve kinetik modelleme yapılmış, AR 274'ün *D.varia*'ya biyosorpsiyonu mekanizmasında hem dış kütle aktarımı hem de tanecik içi difüzyonun önemli rol oynadığı sonucuna varılmıştır. Çalışılan tüm parametreler için biyosorpsiyon kinetiğinin yalancı-ikinci mertebe kinetik modeli ile çok iyi şekilde tanımlandığı gözlenmiştir. Prosese ait aktivasyon enerjisi -50.14 kJ/mol olarak belirlenmiş, termodinamik parametreler AR 274'ün *D.varia*'ya biyosorpsiyonu prosesinin anlık ve ekzotermik olduğunu göstermiştir. Deneysel veriler istatistiksel açıdan incelenmiş; varyans analizine göre, AR 274'ün *D.varia*'ya biyosorpsiyonu prosesinde sıcaklık, başlangıç boya derişimi ve bu iki değişkenin birlikte oldukça etkin olduğu belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Biyosorpsiyon, İzoterm, Kinetik modelleme, Kütle aktarımı, *D.varia*

## ABSTRACT

In this study, the biosorption of Supranol Red 3BW (C.I. Acid Red 274) from aqueous solution on *Dicranella varia* was studied in a batch system with respect to initial pH and dye concentration, temperature, biosorbent concentration and stirring rate. The optimum biosorption conditions were determined to be initial pH 3.0, initial dye concentration 700 mg/L, biosorbent concentration 0.5 g/L and temperature 30°C. The Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson and Temkin isotherm models were applied to the experimental data and isotherm constants were calculated using POLYMATH 4.1 software at different initial pH and temperature values. Equilibrium data fitted well to the Langmuir model than the other models according to ERRSQ analysis. The maximum monolayer adsorption capacity of *D. varia* for AR 274 was found to be 2000 mg/g. Mass transfer and kinetic models applied to the experimental data indicated that both the external mass transfer and intraparticle diffusion played important roles in the adsorption mechanisms of the biosorption of AR 274 on *D. varia* and biosorption kinetics followed a pseudo - second order kinetic model with a good fit for all the parameters studied. The activation energy was determined as -50.14 kJ/mol. Thermodynamic studies indicated that this biosorption process of AR 274 on *D. varia* is spontaneous and exothermic in nature. Statistical analysis showed that temperature, initial dye concentration and both these two factors were effective on biosorption process.

**Key words:** Biosorption, Isotherm, Kinetic modelling, Mass Transfer, *D. varia*

## TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans çalışmam boyunca sağladığı bilimsel katkıları, titizliği, sabrı ve anlayışı ile her zaman yanımda olan danışmanım Doç.Dr.Ayla ÖZER'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tezimin yürütülmesinde sağladığı maddi katkılardan dolayı Mersin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne ve boyarmaddelerin temin edildiği DyStar firmasına teşekkür ederim.

Deneylerin yürütülmesi aşamasında imkanlarından yararlandığım Me.Ü. Gıda ve Çevre Mühendisliği Bölümleri ile MMYO'na ; ölçüm ve analizler sırasındaki yardımları için Yrd.Doç.Dr. Meral TURABİK'e, mikroorganizma kimliğinin belirlenmesindeki katkılarından dolayı Yrd.Doç.Dr.Ayşe EVEREST'e, istatistiksel değerlendirme konusundaki yardımlarından dolayı Yrd.Doç.Dr.Erşan KARABABA'ya teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca her konuda bana destek olan aileme sevgilerimi sunarım.

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
<b>ÖZ</b> .....	i
<b>ABSTRACT</b> .....	ii
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	iii
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	iv
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	vii
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	ix
<b>SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ</b> .....	xi
<b>1. GİRİŞ</b> .....	1
<b>2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI</b> .....	3
2.1. ATIKSULAR .....	3
2.1.1. Atıksuların Özellikleri ve Arıtım Yöntemleri .....	3
2.1.2. Boyarmadde Kimyası .....	4
2.1.2.1. Tarihçe .....	6
2.1.2.2. Boyarmaddelerin sınıflandırılması .....	7
2.1.2.3. Azo boyarmaddeleri .....	9
2.1.2.4. Anyonik azo boyarmaddeler .....	10
2.1.2.5. Asid boyarmaddeleri.....	11
2.1.3. Boyarmadde İçeren Atıksular ve Özellikleri.....	14
2.1.4. Boyarmadde İçeren Atıksuların Arıtım Yöntemleri.....	15
2.2. MİKROORGANİZMALARLA BOYARMADDE GİDERİMİ ÇALIŞMALARI .....	17
2.3. BİYOSORPSİYON .....	20
2.4. ADSORPSİYON .....	21
2.4.1. Adsorpsiyonu Ekileyen Faktörler.....	22
2.4.2. Adsorpsiyon Türleri.....	23
2.4.3. Adsorpsiyon Dengesi ve Adsorpsiyon İzotermi.....	25
2.5. BOYARMADDENİN BİYOSORPSİYON MEKANİZMASI.....	29

2.5.1. Sınır Tabaka Difüzyon Modeli.....	29
2.5.2. Weber-Morris Modeli.....	30
2.5.3. Yalancı-Birinci Mertebe Kinetik Modeli .....	31
2.5.4. Yalancı-İkinci Mertebe Kinetik Modeli .....	33
2.5.5. Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması.....	35
2.6. BOYARMADDENİN BİYOSORPSİYONUNUN TERMODİNAMIĞI.....	36
2.6.1. Boyarmadde Biyosorpsiyonu İçin Termodinamik Parametrelerin Hesaplanması.....	36
<b>3. MATERYAL ve METOT.....</b>	<b>40</b>
3.1. KESİKLİ SİSTEMDE DENEYLERİN YÜRÜTÜLMESİ.....	40
3.1.1. Biyosorbent Seçimi ve Biyosorpsiyona Hazırlanması .....	40
3.1.2. Stok Boya Çözeltisinin Hazırlanması.....	41
3.1.3. Kesikli Sistemde Biyosorpsiyon Çalışmaları .....	41
3.1.4. Kinetik Çalışmalar .....	41
3.1.5. Denge Çalışmaları .....	42
3.1.6. Analiz Yöntemi .....	42
3.2. VERİLERİN DEĞERLENDİRİLMESİ .....	43
3.2.1. Optimum Ortam Koşullarının Belirlenmesi .....	43
3.2.2. İzotermilerin Oluşturulması.....	43
3.2.3. Polymath 4.1 Programının Tanıtımı .....	44
3.2.4. Kinetik Sabitlerin Belirlenmesi .....	45
3.2.5. Termodinamik Sabitlerin Belirlenmesi .....	45
3.2.6. İstatistiksel Değerlendirme .....	45
<b>4. BULGULAR ve TARTIŞMASI.....</b>	<b>46</b>
4.1. OPTİMUM ORTAM KOŞULLARININ BELİRLENMESİ.....	46
4.1.1. Başlangıç pH'sının Etkisi .....	46
4.1.2. Başlangıç Biyosorbent Derişiminin Etkisi .....	48
4.1.3. Başlangıç AR 274 Derişiminin Etkisi .....	51
4.1.4. Sıcaklığın Etkisi.....	52
4.1.5. Karıştırma Hızının Etkisi.....	55
4.2. SICAKLIK ve pH'A GÖRE ADSORPSİYON	

DENGESİNİN MODELLENMESİ .....	57
4.3. KİNETİK PARAMETRELERİN BELİRLENMESİ	
4.3.1. Sınır Tabaka Difüzyon Modeli .....	62
4.3.2. Weber - Morris Modeli .....	62
4.3.3. Biyosorpsiyon Kinetiğinin Modellenmesi .....	66
4.3.4. Aktivasyon Enerjisinin Bulunması .....	68
4.4. TERMODİNAMİK PARAMETRELERİN BELİRLENMESİ .....	69
4.5. VERİLERİN İSTATİSTİKSEL DEĞERLENDİRMESİ .....	71
<b>5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....</b>	<b>76</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>78</b>
<b>EKLER .....</b>	<b>85</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>92</b>

## ÇİZELGELER DİZİNİ

ÇİZELGE	SAYFA
Çizelge 2.1. Türkiye’de 1996-1998 Yılları Arasında İthal Edilen Boyarmadde Tür ve Miktarları.....	8
Çizelge 2.2 Atıksulardan Boyarmadde Gideriminde Kullanılan Çeşitli Yöntemlerin Birbirleriyle Karşılaştırılması.....	16
Çizelge 2.3. Sık Kullanılan Adsorpsiyon İzoterm Modelleri .....	26
Çizelge 4.1. AR 274’ün <i>D.varia</i> ile Biyosorpsiyonunda Birim Biyosorbent Kütlesinde Adsorplanan ve % Miktarlarının Başlangıç pH’sı ile Değişimi.....	48
Çizelge 4.2. AR 274’ün <i>D.varia</i> ile Biyosorpsiyonunda Birim Biyosorbent Kütlesinde Adsorplanan ve % Miktarlarının <i>D.varia</i> Derişimi ile Değişimi .....	50
Çizelge 4.3. AR 274’ün <i>D.varia</i> ile Biyosorpsiyonunda Birim Biyosorbent Kütlesinde Adsorplanan ve % Miktarlarının Boyarmadde Derişimi ile Değişimi .....	52
Çizelge 4.4. AR 274’ün <i>D.varia</i> ile Biyosorpsiyonunda Birim Biyosorbent Kütlesinde Adsorplanan ve % Miktarlarının Sıcaklık ile Değişimi .....	54
Çizelge 4.5. AR 274’ün <i>D.varia</i> ile Biyosorpsiyonunda Birim Biyosorbent Kütlesinde Adsorplanan ve % Miktarlarının Karıştırma Hızı ile Değişimi .....	56
Çizelge 4.6. Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson ve Temkin İzotermlerine Ait Adsorpsiyon Sabitlerinin Farklı Sıcaklıklar İçin Karşılaştırılması .....	60
Çizelge 4.7. Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson ve Temkin İzotermlerine Ait Adsorpsiyon Sabitlerinin Farklı Başlangıç pH’sı Değerlerinde Karşılaştırılması.....	61
Çizelge 4.8 Farklı Sıcaklıklar İçin Boyutsuz Ayırma Sabiti Değerleri .....	59
Çizelge 4.9. Farklı Başlangıç Boyarmadde, Biyosorbent Derişimi ve Karıştırma Hızı Değerleri İçin Dış Kütle Aktarım Katsayıları ve İç Difüzyon Katsayılarının Karşılaştırılması.....	63
Çizelge 4.10. Farklı Sıcaklık ve pH Değerlerinde Elde Edilen Yalancı-İkinci Mertebe Hız Sabitleri, Deneysel ve Hesaplanan $q_d$ değerleri	



	ve Lineer Regrasyon Katsayıları .....	68
Çizelge 4.11.	AR 274'ün <i>D.varia</i> ile Biyosorpsiyonu İçin Hesaplanan Termodinamik Parametreler .....	70
Çizelge 4.12.	AR 274'ün <i>D.varia</i> ile Biyosorpsiyonu Prosesi İçin İstatistiksel Deneme Deseninin Oluşturulması .....	72
Çizelge 4.13	2 <sup>3</sup> Deseni İçin İstatistiksel Parametreler .....	72
Çizelge 4.14	STATİSTİCA Programı Kullanılarak Elde Edilen Regrasyon Katsayıları, Bunlara Bağlı Standart Sapma Değerleri ve Etkileri .....	73
Çizelge Ek 1.	Farkların Kareleri Toplamının Minimize Edilmesi .....	86

## ŞEKİLLER DİZİNİ

ŞEKİL	SAYFA
Şekil 2.1.	Örnek Asidik Boyarmadde Formülü ..... 12
Şekil 2.2.	Sıcaklığın Fiziksel ve Aktifleştirilmiş Adsorpsiyona Etkisi ..... 22
Şekil 3.1.	AR 274 İçin Spektrofotometrik Kalibrasyon Grafiği..... 42
Şekil 3.2.	Başlangıç Adsorpsiyon Hızının Tayini ..... 43
Şekil 4.1.	Farklı Başlangıç pH Değerlerinde Adsorplanan AR 274 Derişiminin Zamanla Değişimi ..... 47
Şekil 4.2.	Başlangıç pH'sının Dengede Birim Biyosorbent Kütlesi Başına Adsorplanan Boyarmadde Miktarı Üzerine Etkisi ..... 47
Şekil 4.3.	Başlangıç pH'sının AR 274'ün <i>D.varia</i> 'ya Biyosorpsiyonunda Başlangıç Hızına Etkisi ..... 48
Şekil 4.4.	Farklı Biyosorbent Derişimi Değerlerinde Adsorplanan AR 274 Derişiminin Zamanla Değişimi ..... 49
Şekil 4.5.	Biyosorbent Derişiminin Adsorplanan AR 274 Derişimi ve Denge Giderimi Üzerine Etkisi ..... 49
Şekil 4.6.	Biyosorbent Derişiminin AR 274 'ün <i>D.varia</i> 'ya Adsorpsiyonu Hızına Etkisi ..... 50
Şekil 4.7.	Farklı Başlangıç Boyarmadde Derişimlerinde AR 274'ün <i>D.varia</i> 'ya Adsorpsiyonunun Zamanla Değişimi..... 51
Şekil 4.8.	Başlangıç AR 274 Derişiminin Dengede Birim Biyosorbent Kütlesinde Adsorplanan AR 274 Miktarı ile değişimi ..... 52
Şekil 4.9.	Başlangıç Boyarmadde Derişiminin Başlangıç Adsorpsiyon Hızına Etkisi ..... 52
Şekil 4.10.	Farklı Sıcaklık Değerlerinde Adsorplanan AR 274 Derişiminin Zamanla Değişimi ..... 53
Şekil 4.11.	Sıcaklığın Dengede Adsorplanan Boyarmadde Miktarı Üzerine Etkisi ..... 54
Şekil 4.12.	Sıcaklığın Adsorpsiyon Hızına Etkisi ..... 54

Şekil 4.13.	Farklı Karıştırma Hızlarında Adsorplanan AR 274 Derişiminin Zamanla Değişimi .....	55
Şekil 4.14.	Karıştırma Hızının Denge de Birim Biyosorbent Başına Adsorplanan Boyarmadde Miktarı (mg/g) Üzerine Etkisi .....	56
Şekil 4.15.	Karıştırma Hızının Adsorpsiyon Hızına Etkisi.....	56
Şekil 4.16.	AR 274 'ün <i>D.varia</i> 'ya Adsorpsiyonu için Adsorpsiyon İzotermi a) Sıcaklık b) Başlangıç pH'sı .....	57
Şekil 4.17.	Sınır Tabaka Difüzyon Modeli a) Başlangıç AR 274 derişimi b) Biyosorbent Derişimi c) Karıştırma Hızı .....	64
Şekil 4.18.	Weber-Morris Modeli a) Başlangıç AR 274 derişimi b) Biyosorbent Derişimi c) Karıştırma Hızı .....	65
Şekil 4.19.	Farklı Sıcaklık Değerleri İçin Lagergren'in Yalancı-Birinci Mertebe Kinetik Modeli .....	66
Şekil 4.20.	Yalancı -İkinci Mertebe Kinetik Modeli a) Sıcaklık b) Başlangıç pH'sı c) Biyosorbent Derişimi d) Karıştırma Hızı .....	67
Şekil 4.21.	Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması.....	68
Şekil 4.22.	Van't Hoff Grafiği.....	70
Şekil 4.23.	$q_d$ 'nin Sıcaklık ve Başlangıç Boya Derişimine Göre Değişimi.....	75
Şekil Ek 1.1.	Farklı Kareleri Toplamının $\alpha$ ve $k$ 'nin Fonksiyonu Olarak Gösterilmesi.....	86
Şekil Ek 2.1.	Farklı İzoterm Modelleri için POLYMATH 4.1 Programından Elde Edilen Örnek Denge Eğrileri a) Langmuir b) Freundlich c) R-P d) Temkin .....	87
Şekil Ek 3.1.	a) İnaktive Edilmiş <i>D.varia</i> b) AR 274 Stok Çözeltisi (1000 ppm)...	91

## SİMGE ve KISALTMALAR DİZİNİ

$a_{RP}$	Redlich-Peterson izoterm sabiti (L/mg)
BOD	Biyolojik Oksijen İhtiyacı
C	Herhangi bir t anında boyarmadde derişimi (mg/L)
COD	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
$C_d$	Dengede çözültide adsorplanmadan kalan boyarmadde derişimi (mg/L)
$C_o$	Başlangıç boyarmadde derişimi (mg/L)
E	Aktivasyon enerjisi (kJ/mol)
ERRSQ	Doğrusal olmayan en küçük kareler metoduna ait korelasyon katsayısı
$\Delta G^\circ$	Standart serbest enerji değişimi (kJ/mol)
$\Delta H^\circ$	Standart entalpi değişimi (kJ/mol)
$k_{2ad}$	Yalancı-ikinci merteye hız sabiti (g/mg.min)
b	Biyosorbent üzerindeki aktif merkezlerin afinitesiyle ilgili sabit (L/mg).
$K_c$	Reaksiyon denge sabiti
$K_F$	Adsorpsiyon kapasitesi
K	Tanecik içi difüzyon hız sabiti (mg /g.min <sup>1/2</sup> )
$k_o$	Sıcaklıktan bağınsız faktör (g /mg.min)
$K_{RP}$	Redlich-Peterson izoterm sabiti (L/mg)
n	Adsorpsiyon şiddeti ile ilgili sabit
$q_{cal}$	Yalancı-ikinci merteye kinetik modelinden hesaplanan dengede birim biyosorbent kütlelerinde adsorplanan boyarmadde miktarı (mg/g)
$q_d$	Dengede birim biyosorbent kütlelerinde adsorplanan boyarmadde miktarı (mg/g)
q	Herhangi bir t anında dengede birim biyosorbent kütlelerinde adsorplanan boyarmadde miktarı (mg/g)
$Q^\circ$	Maksimum tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
R	Evrensel gaz sabiti, 8.314 Jmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
$R_L$	Boyutsuz ayırma faktörü
$R^2$	Korelasyon katsayısı
S	Kütle aktarımının gerçekleştiği spesifik yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g)
$\Delta S^\circ$	Standart entropi değişimi (kJ/mol)
T	Mutlak sıcaklık (K)
$X_o$	Biyosorbent derişimi (g/L)
$\beta$	Redlich-Peterson izotermine ait üs.
$\beta_L$	Sınır tabaka diüzyon katsayısı (m <sup>2</sup> .min/g)

## 1. GİRİŞ

Hızla gelişen sanayileşmeyle birlikte su kaynaklarından ve atıksulardan kirleticilerin uzaklaştırılması problemi gittikçe önem kazanmaktadır. Ağır metaller, boyarmaddeler, yağ ve tuzlar gibi canlı sistemlerine zarar veren maddeler çeşitli endüstriyel proseslerin atıksularından kaynaklanmaktadır. Bu kirleticilerden sentetik boyar maddeler benzen, naftalin, antrasen, toluen, ksilen gibi hidrokarbonlardan elde edilmekte ve kullanım kolaylıkları, düşük maliyetle sentezlenebilmesi, kimyasal kararlılıkları ve doğal boyarmaddelere oranla renk çeşitliliğinin fazla olması nedeniyle tekstil, kağıt, plastik, kozmetik, ilaç ve gıda endüstrilerinde kullanımı hızla yaygınlaşmaktadır. Bu endüstriler arasında büyük miktarlarda kimyasal ve su kullanan tekstil endüstrisi boyarmadde kullanımında ilk sıradadır. Günümüzde kompleks aromatik yapıları ve sentetik kökenleri nedeniyle biyobozunurluğu çok güç olan 100.000'i aşkın boyarmadde ticari olarak kullanılmaktadır ve yılda  $7 \times 10^5$  tonun üzerinde üretilmektedir. Boyarmaddelerin sentezinde kullanılan kimyasallar, yapısal olarak çok çeşitlidir ve herbiri ışık, ısı, su, yükseltgeyici ajanlar gibi etkilere karşı dirençli olarak üretildiklerinden atıksulardan giderimi oldukça zordur. Tekstil endüstrisi atık sularındaki boyaların etkin ve ucuz materyallerle giderimi konusu son yıllarda büyük önem kazanmıştır. Birçok Avrupa ülkesinde renk, başlıca kirlilik kaynağı olarak kabul edilmiş ve Avrupa Birliği'nce EU 91/271 maddesiyle alıcı ortama verilmesine önemli kısıtlamalar getirilmiştir. Eser miktarda boyarmadde bile büyük su birikintilerini boyar ve fotosentezi olumsuz yönde etkiler. Ayrıca bazı boyarmaddeler benzidin ve diğer aromatik bileşikler gibi kanserojen olarak bilinen maddeleri içerirler. Bu nedenle tekstil endüstrisi atık sularının alıcı ortama verilmeden önce arıtılması gerekmektedir. Kullanılan boyarmaddeler genel olarak anyonik (direkt, asid ve reaktif), katyonik (bazik) ve noniyonik (dispers) boyarmaddeler olarak sınıflandırılabilir. Anyonik ve noniyonik boyarmaddelerde bulunan kromoforlar çoğunlukla azo grubu veya antrakinin tipindedir. Atıksudaki toksik aminlerin oluşumu azo bağlarının parçalanmasından kaynaklanır.

Endüstriyel tekstil atıkları, farklı işletme maliyeti ve verime sahip çeşitli fiziksel ve kimyasal metodlarla arıtılabilir. Aktif karbonla adsorpsiyon sıkça

uygulanan etkin bir yöntemdir ancak oldukça pahalı oluşu, işletme giderlerinin fazlalığı ve rejenerasyonundaki problemler büyük ölçekli çalışılmasını güçleştirmektedir. Bu nedenle düşük maliyetli, yenilenebilir, doğal ortamında bol bulunabilen, aktif karbona alternatif olabilecek yeni sorbentlere duyulan ihtiyaç artmıştır. Bu amaçlarla kömür, talaş, kül, bentonit, Çin kili, silika jel, mısır koçanı, melas, pamuk sapları gibi çok çeşitli materyallerle çalışmalar yapılmıştır.

Sınırlı sayıdaki çalışma mikroorganizmaların renk gideriminde kullanılabilmesi ile ilgilidir. Bilimsel literatür bu konuya iki farklı yaklaşım getirmektedir: birincisi fungus, maya, alg ve bakteri türü mikroorganizmaların canlı hücreleri ile boyanın biyolojik olarak parçalanması, ikincisi ise inaktif (ölü) mikrobiyal kütle ile boyanın adsorbsiyonla giderimi yani biyosorpsiyonudur. Canlı hücrelerle boya gideriminde önemli kısıtlamalar vardır. Bunlar, mikroorganizmanın üreme ve sürekliliğinin sağlandığı çevresel koşulların, giderim koşulları ile aynı olmaması, mikroorganizma üremesinin sürekliliği için besi ihtiyacı, yüksek boya derişimlerinde mikroorganizma üremesinin inhibe oluşu ve tam giderim için uzun zaman istemi gibi faktörleri içerirler. İnaktif (ölü) hücreler canlı hücrelerine göre daha yüksek biyosorpsiyon kapasitesine sahiptirler; depolanma ve rejenerasyon özelliklerinin yanısıra oldukça kısa sürede tam giderim sağlayabilirler. Ayrıca ölü biyokütle, herhangi bir fermentasyon prosesinin atığı olarak endüstriyel bir kaynaktan da sağlanabilir.

Bu çalışmada, Mersin, Tömük mevkiindeki sulama kanaletlerinde üreyen yosunlardan *Dicranella varia*'ya Acid Red 274 boyasının biyosorpsiyonla giderimine başlangıç pH'sı, başlangıç boyarmadde derişimi, biyosorbent derişimi, karıştırma hızı ve sıcaklığın etkisi kesikli bir kaptan araştırılmıştır. Prosesle ait denge, kinetik, termodinamik parametreler belirlenmiş ve sunulmuştur.

## 2.KAYNAK ARAŞTIRMALARI

### 2.1. ATIKSULAR

#### 2.1.1. Atıksuların Özellikleri ve Arıtım Yöntemleri

Su kirliliği, su kaynağının kimyasal, fiziksel, bakteriyolojik, radyoaktif ve ekolojik özelliklerinin olumsuz yönde değişmesi şeklinde gözlenen ve doğrudan veya dolaylı yollarla biyolojik kaynaklarda, insan sağlığında, balışçılıkta, su kalitesinde ve suyun diğer amaçlarla kullanılmasında engelleyici bozunmalar yaratacak madde veya enerji atıklarının boşaltılmasını ifade etmektedir [1].

Atıksulardaki kirleticilerin çeşitleri ve derişimleri su kaynağına bağlıdır. Endüstriyel ve evsel atıksular olmak üzere iki tür atıksu kaynağı vardır. Yüzeysel suların, kullanılmış sular ve diğer atıklar için bir alıcı ve uzaklaştırıcı ortam olarak kullanılması ile doğal dengelere getirebilecekleri kirlilik türleri, bakteriler, virüsler ve diğer hastalık yapıcı canlıların sebep olduğu hijyenik kirlenme, boyarmaddelerin de içinde bulunduğu endüstri atıkları, organik maddelerden kaynaklanan kirlenme, yağlar petrol ve türevlerinden kaynaklanan kirlenme, radyoaktif kirlilik, zirai kimya endüstrileri ve atık ısıdan kaynaklanan kirlenme olarak sınıflandırılabilir.

Atıksu arıtımında temel amaç, kent ve endüstride atılan suların kirlilik derecelerinin kullanım yerlerine göre istenilen düzeye indirilmesidir. Bu amaca yönelik atıksuların arıtılmasında kullanılan yöntemler üç grupta incelenebilir:

1. Mekanik yöntemler: Bu yöntemler çöktürme (sedimentasyon), yüzdürme (flotasyon) gibi fiziksel işlemleri içerir.
2. Biyolojik yöntemler: Doğal ve yapay biyolojik tesislerde, kendi ağırlığı ile çökmeyen, asılı ya da kolloidal taneciklerle çözünmüş organik maddelerin atık sulardan uzaklaştırılması mikroorganizmalar tarafından sağlanır.

Mikroorganizmalar bu maddelerin bir kısmını enerjiye dönüştürürken, diğer kısmını da yeni hücrelerin biyosentezinde kullanırlar.

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

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.

### 2.1.2. Boyarmadde Kimyası

Cisimlerin renklendirilmesi boyamak kelimesiyle ifade edilir. Cisimlerin yüzeyinin ya dış tesirlerden korunması ya da güzel bir görünüm kazanması için renkli hale getirilmesinde kullanılan maddelere 'boya' denir. Konuşma dilinde çoğu kez boya ve boyarmadde kelimelerini birbirine yerine kullanırız. Bu iki sözcük eşanlamlı değildir. Boyalar bir bağlayıcı ile karışmış fakat çözünmemiş karışımlardır. Boya bir yüzeye kuruyan yağ ile birlikte fırça veya boyama tabancaları ile uygulanır. Boyanan yüzey, yağın kuruması ile oldukça kalın yeni bir tabaka ile kaplanır. Bu işlem gerçekte bir boyama değil bir örtmedir. Genellikle boyalar anorganik yapıdadır (örn.sülyen,ultramin vb.). Ancak organik yapıda da olabilirler (örn.ftalosiyanınlar vb.). Uygulandıkları yüzeyde hiçbir değişiklik yapmazlar. Kazımakla yüzeyden büyük parçalar halinde uzaklaştırılabilirler.

Cisimlerin (kumaş, elyaf vb.) kendilerini renkli hale getirmede uygulanan maddelere ise 'boyarmadde' denir. Ancak her renk veren veya renkli olan madde boyarmadde değildir. Boyarmaddelerle yapılan renklendirme boyalarla yapılan renklendirme işlemine benzemez. Genellikle çözeltiler veya süspansiyonlar halinde çeşitli boyama yöntemleriyle uygulanırlar. Bütün boyarmaddeler organik bileşiklerdir. Boyanacak cisimler boyarmadde ile devamlı ve dayanıklı bir şekilde birleşerek cismin yüzeyini yapı bakımından değiştirirler. Genellikle



boyarmadde,cismin yüzeyi ile kimyasal veya fizikokimyasal bir ilişkiye girerek birleşmiştir. Boyanan yüzey kazıma, silme, yıkama gibi fiziksel işlemlerle başlangıçtaki renksiz durumunu alamaz.

Organik boyarmadde endüstrisi, ürünler için gerekli hammaddelerin çokluğu nedeniyle, kimya endüstrisinin her bölümü ile yakından ilişkilidir. Hammadde sırasının omurgası aşağıdaki gibidir:

Petrol ve kömür → hidrokarbonlar → ara maddeler → organik boyarmaddeler

Bunun yanısıra boyarmadde endüstrisi genel olarak aşağıdaki kimyasal maddeleri fazla miktarda kullanır:

*Asidler:* Nitrik, sülfürik, hidroklorik, hidrosiyamik, asetik, formik vb.

*Alkaliler:* Sud kostik ,soda, amonyak, kireç, potasyum hidroksit, alkilaminler.

*Tuzlar:* Sodyum klorür, sodyum sülfat, sodyum siyanür, bakır sülfat, potasyum klorür, alüminyum klorür, sodyum hidrosülfid vb.

*Diğer kimyasallar:* Klor, brom, iyot, hidrojen, alkol, metanol, formaldehit, asetilen, demir, kükürt vb.

Organik boyarmadde molekülünde, belirli bir miktar doymamışlık bulunur ve bunun bir kısmı aromatik halka şeklindedir. Kimyasal yapı ile renk arasında çok sayıda bağıntı kurulmuştur. Genel olarak:

Boyarmadde = kromojen + oksokrom

yazılabilir. Kromojen, kromofor olarak adlandırılan bir grup bulduran aromatik bir yapıdır. Kromofor renk veren anlamındadır ve aşağıdaki kimyasal gruplar tarafından gösterilir:

1. Nitroso grubu: -NO (veya =N-OH)
2. Nitro grubu: -NO<sub>2</sub> (veya =NO.OH)

3. Azo grubu:  $-N=N-$
4. Etilen grubu:  $C=C$
5. Karbonil grubu:  $C=O$
6. Karbon-azot grubu:  $C=NH$  ve  $-CH=N-$
7. Kükürt grubu:  $C=S$  ve  $C-S-S-C$

Bu gibi gruplar görünür spektrumda adsorbent bantların ortaya çıkmasına neden olarak, basit aromatik yapıya renk kazandırır. Bu kromofor gruplar indirgenme özelliğine sahiptir ve eğer bu gerçekleşirse, elektron rezonansının ortadan kaldırılması nedeniyle renk çok kez kaybolur.

Barış zamanında organik boyarmaddelere dönüştürülecek ara maddeler yapımında kullanılan hammaddeler, savaş zamanında kimyasal patlayıcı maddelerin esasını oluştururlar. Pikrik asid, tetril ve TNT gibi organik boyarmaddeler veya patlayıcı maddeler sağlayan benzen ve toluen için bu husus doğrudur [2].

#### 2.1.2.1 Tarihçe

İnsan, ilk çağlardan beri çevresinden faydalanmış, onu güzelleştirmeye ve korumaya çalışmıştır. Süslenme içgüdüğü nedeniyle doğadan birçok boya ve boyarmadde elde etmiştir. Bunu taş devri zamanlarında bile görmek mümkündür. Milattan yüzlerce yıl öncesine ait Dordogne (Fransa) ve Altamiria (İspanya)'da bulunan mağara duvarlarındaki resimler ve eşyalar bunların kanıtıdır. Buralarda bulunan ölü kemiklerinin kırmızı renkli olması çok ilgi çekicidir. Bu rengin dini bir gelenek olarak ceset üzerine sürülen demiroksitten ileri geldiği sanılmaktadır. Böylece boyaların o zamanlar bile kullanılmış olduğunu düşünebiliriz. Ancak boyaların ilk kullanılış şekilleri, resimde nerede kullanıldıkları hakkında henüz kesin bir bilgi yoktur.

İlk kullanılan boyalar metaloksit karışımı, killi toprak ve bazı bitki özsuvarıdır. Bunların su ile karıştırılarak boyanacak yere sürüldüğü sanılmaktadır. Eski mısırlılar boyalara sağlamlık ve parlaklık vermek için zamk karıştırmışlardır.

Bu tip boyalara Mısır mumyalarında rastlanmıştır. Boyaların hava tesirinden ve nemden korunması için de üzerlerini mum tabakasıyla kaplamışlardır.

Genellikle boya olarak isimlendirdiğimiz maddeler anorganik, tekstilde kullanılan boyarmaddeler ise organik yapıdadır. Anorganik doğal boyalara örnek olarak  $Fe_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $Pb_3O_4$ , HgS, grafit vb. maddeleri gösterebiliriz. Boyarmaddeler ise doğal kökenli olanların yanında büyük çoğunlukla sentetiktir. Doğal boyarmaddeler genellikle hayvanların salgı bezlerinden, bitkilerin kök, kabuk, tohum, meyva gibi kısımlarından ve maya bakterileri gibi mikroorganizmalardan basit kimyasal işlemler sonucu elde edilirler.

Dünya üzerinde yeni yerlerin keşfinden sonra renk veren yeni bileşiklerin bulunmasıyla renk dizisine daha birçok boyarmadde katılmıştır. Ancak sentetik boyarmaddelerin keşfiyle çok daha çeşitli renk olanağına ve ucuz boyarmaddelere kavuşulmuştur. Doğal kökenli boyarmaddelerin elde edilmesi zor ve pahalıydı. Örneğin mor renk elde edilmesi için kullanılan *Purpura* adlı deniz hayvanından 8000 kadarından 1 gram boyarmadde çıkartılabiliyordu. Bu durum 19.yy. başında anilin esaslı boyarmaddelerin sentetik olarak elde edilmesiyle değişti. Gerçekte ilk sentetik organik boyarmaddeyi P.Woulfe'nin elde etmesine rağmen, W.H.Perkin'in mauvein sentezi organik boyarmadde endüstrisinin başlangıcı olarak kabul edilir. Bu durum hem o zamanlarda ilkel maddelerle teknik açıdan ilgi çekici bir ürünün saf elde edilebilmesi hem de işletme olgunluğuna kadar geliştirilebilmesi açısından doğrudur. P.Griess'in azo boyarmaddelerinin sentezine ise 1862 yılında başlanmıştır [3].

Boyarmaddelerin elyafa kimyasal bağlanması deneyleri geçen yüzyıldan beri başlamıştı. Fakat ilk olarak II.Dünya savaşıdan sonra reaktif boyarmaddeleriyle bu konu önem kazandı. Daha sonraki yıllarda boyarmadde endüstrisi hızla ilerleyerek sayısız madde sentez edildi. Günümüzde dünyanın boyarmadde ve pigment ihtiyacını karşılayan belli başlı firmalar Bayer, Hoechst (Almanya); Du Pont, Calco (Amerika); Sandoz (İsviçre); Francolor (Fransa) dır. Ülkemizde boyarmadde üretimi ilk kez 1943 yılında Karabük Demir Çelik Fabrikasında başlatılmış, bu tarihten sonra diğer üretim tesisleri de faaliyete geçmiştir. Kurulu tesislerin %16 kapasite ile

çalışmakta oldukları ve bu nedenle boyarmadde gereksiniminin büyük bir kısmının yurt dışından karşılandığı belirtilmektedir. Dış Ticaret Müsteşarlığı'nın verilerine göre Türkiye'de 1996-1998 yılları arasında ithal edilen boyarmaddelerin tür ve miktarları Çizelge 2.1'de verilmiştir [4].

#### 2.1.2.2. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

Boyarmaddeler birkaç şekilde sınıflandırılabilir. Sınıflandırmada çözünürlük, kimyasal yapı, boyama özellikleri, kullanış yerleri gibi çeşitli karakteristikler gözönüne alınabilir. Boyarmaddeleri yapısal olarak sınıflandırırken, molekülün temel yapısı esas alınabildiği gibi, molekülün kromojen ve renk verici özellikteki kısmı da esas kabul edilebilir. Aşağıda boyarmaddelerin sentez ve pratik uygulamalarının gözönüne alındığı bir kimyasal sınıflandırma verilmiştir. Buna göre boyarmaddeler:

1. Azo boyarmaddeleri
2. Nitro ve nitrozo boyarmaddeleri
3. Polimetin boyarmaddeleri
4. Arilmetin boyarmaddeleri
5. Aza annulen boyarmaddeleri
6. Karbonil boyarmaddeleri
7. Kükürt boyarmaddeleri olmak üzere yedi gruba ayrılır [64].

**Çizelge 2.1:** Türkiye’de 1996-1998 Yılları Arasında İthal Edilen Boyarmadde Tür ve Miktarları

<b>G.T.İ.P</b>	<b>Madde ismi</b>	<b>1996 (ton)</b>	<b>1997 (ton)</b>	<b>1998 (ton)</b>
3204.11.00.00.00	Dağılan boyar maddeler	2 031 528	2 650 892	2 797 935
3204.12.00.00.11	Asid boyar maddeler	3 322 024	3 685 534	2 211 128
3204.12.00.00.12	Mordant boyar maddeler	116 965	164 888	112 518
3204.13.00.00.00	Bazık boyar maddeler	2 187 430	2 558 119	1 968 489
3204.14.00.00.00	Direkt boyar maddeler	874 095	989 758	721 815
3204.15.00.00.00	Vatboyarmaddeler	2 040 477	2 283 561	1 598 627
3204.16.00.00.00	Reaktif boyar maddeler	11 395 816	17 066 755	14 622 269
3204.17.00.00.11	Pigment boyar maddeler	2 211 276	2 318 464	2 278 947
3204.17.00.00.12	Esası pigment olan müstahzarlar	1 138 227	1 459 426	1 351 049
3204.19.00.00.11	Kükürtlü boyar maddeler	5 138 672	4 955 330	4 504 662
3204.19.00.00.12	Solvent boyar maddeler	140 708	377 272	211 575
3204.20.00.00.00	Fluoresanlı aydınlatma maddeleri	1 850 983	2 382 042	2 712 683

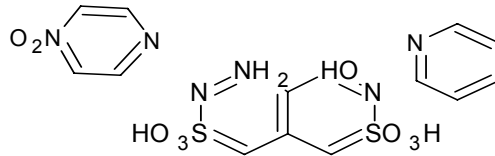
### 2.1.2.3. Azo Boyarmaddeleri

Organik boyarmaddelerin en önemli sınıfını oluşturan azo boyarmaddelerinin sayısı diğer bütün sınıflardakinin toplamına eşittir. Küpe ve kükürt boyarmaddeleri dışında, diğer tüm boyama yöntemlerinde kullanılan boyarmaddelerin yapısında azo grubuna rastlanır. Bunlar, yapılarındaki kromofor grup olan azo (-N = N-) grubu ile karakterize edilir. Bu gruptaki azot atomları,  $sp^2$  hibritleşmesi ile karbon atomlarına bağlanır. Azo grubuna bağlanan karbon atomlarından biri aromatik (benzen, naftalen ve türevleri) veya heterosiklik halka, diğeri ise enolleşebilen alifatik zincire bağlı bir grup olabilir. Bu nedenle molekülde en az bir aril grubu bulunur. Azo boyarmaddelerini genel olarak şu şekilde formüllendirebiliriz: Ar-N=N-R. Burada R: Aril, heteroaril veya enolleşebilen alkildir.

Alifatik grup içeren azo boyarmaddelerinin renk şiddetleri düşüktür. Renk tonları geniş bir spektruma sahiptir. Doğal boyarmaddelerin hiçbirinde azo grubuna rastlanmaz. Bu sınıf boyarmaddelerin hepsi sentetik olarak elde edilirler. Sentezlerinin sulu çözelti içinde ve basit olarak yapılması yanında, başlangıç maddelerinin sınırsız olarak değiştirilebilmesi çok sayıda azo boyarmaddesinin elde edilebilmesini mümkün kılar.

Moleküldeki azo grubuna göre mono-, dis-, tris-, tetrakis...azo boyarmaddeleri olarak tanımlanırlar. Azo grubunu üç veya daha fazla içerenlere poliazoz boyarmaddesi de denir. Bir azo boyarmaddesi a) formülü, b) sistematik adı ve c) pratik tanımlama yöntemi olmak üzere üç şekilde belirtilebilir. Bunları aşağıdaki örnekle açıklayabiliriz:

a) formülü



b) sistematik adı: 1-hidroksi 2-fenilazo-7-(1'-nitrofenilazo)-8-amino-naftalin-3,6-disülfonik asid.

c) pratik tanımlama yöntemi:

A: diazo bileşeni, E: kenetleme bileşeni olmak üzere aşağıdaki gibi bir genel formüllendirme yapılıır.

$A \rightarrow 1 \ E \ 2 \leftarrow A$  veya

p-Nitroanilin  $\rightarrow$  1a H-asidi 2b'  $\leftarrow$  Anilin

b şikkında gösterilen sistematik adlandırma çok az kullanılır. İlk bakışta anlamlandırılmadığı gibi çok uzun bir söyleniş tarzı vardır.

Pratik tanımlama yöntemi genellikle çok kullanılır. Bu yöntemde uygulanan genel sentezin bir şeması verilmektedir. Başlangıç maddeleri ve bağlanma yönlerinin yerleri genel hatları ile hemen göze çarpmaktadır. Bu tanımlama hem teknikte hemde literatürde yerleşmiştir. Dis- ve poliazo boyarmaddelerde oklar kenetlenme yönünü, ok üstündeki rakamlar reaksiyon sırasını, harfler ise ortamın hangi şartlarda olması gerektiğini gösterir; a: asit, b: bazik gibi. Bütün önemli boyarmaddeler için pratik tanımlamanın yanısıra Color Index'de ayrıca bir sınıflandırma yapılmıştır.

Uygulama için taşıdığı etkin grup ve özelliğine bağlı olarak azoboyarmaddeleri aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilirler:

1. Anyonik azo boyarmaddeler
2. Katyonik azo boyarmaddeler
3. Azoik (inkişaf) boyarmaddeleri
4. Dispersiyon azo boyarmaddeleri
5. Pigment azo boyarmaddeleri
6. a) Hidrofob çözücülerde çözünen azo boyarmaddeleri

## b) Yağlarda çözünen azo boyarmaddeleri

Bunlardan en fazla üyesi olan anyonik yapıda azo boyarmaddeleridir.

### 2.1.2.4. Anyonik azo boyarmaddeler

Molekülüne bağlı olarak bir anyonik grup taşıyan tüm boyarmaddelere ‘anyonik boyarmaddeler’ adı verilir. Çok sayıda boyarmadde içeren bu sınıfta renklilik veren grup olarak azo-, antrakinon, trifenilmetan- ve nitro-gruplarına rastlanır. Çoğunlukla boyarmadde molekülüne anyonik karakter sağlayan hidrofil sübstitüent, sülfonik asid grubudur. Nadiren karboksilik asit grubu da olabilir. Bu gruplar boyama işlemi sırasında kuvvetli elektrolit özelliği nedeni ile dissosie olur ve asidik ortam meydana getirir.

Anyonik yapıdaki azo boyarmaddeler boyadığı materyalin türüne ve boyama yöntemine göre değişik sınıflara ayrılabilir. Örneğin protein ve poliamid elyafi asidik ortamda boyayanlara ‘asid boyarmaddeler’, selülozik elyafa karşı süstantivitesi yüksek olanlara ‘direkt boyarmaddeler’ adı verilir. Ayrıca asid boyarmaddeler yapısında olup da metal katyonları ile kompleks oluşturabilenleri ‘krom boyarmaddeleri’ ve ‘metal-kompleks boyarmaddeleri’ olarak bilinir. Boyarmadde molekülünde anyonik grup yanında elyaf ile kimyasal bir bağ oluşturabilen bir reaktif grup taşıyanları ise ‘reaktif boyarmaddeler’ adını alır.

Yukarıdaki açıklamalara göre azo grubu içeren anyonik yapıdaki boyarmaddeler beş alt sınıfa ayrılır:

1. Asid boyarmaddeleri
2. Krom boyarmaddeleri
3. Metal-kompleks boyarmaddeleri
4. Direkt boyarmaddeler
5. Reaktif boyarmaddeler

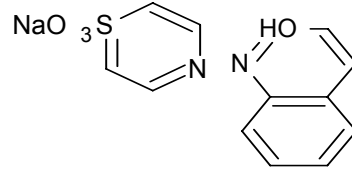


#### 2.1.2.5. Asid boyarmaddeleri

Asid boyarmaddeleri suda çözünen, bir veya daha fazla anyonik grup içeren (genellikle  $-\text{SO}_3\text{H}$ ), özellikle yün ve poliamidlere uygulanan boyalardır. bir çok asidik boya azo grupları içerir, ancak birkaçı antrakinon ve trifenilmetan kimyasal sınıfındadır. Asid boyaların yün ve poliamid fiberler tarafından adsorpsiyonu farklı pH değerlerinde bulunan polimerik fonksiyonel grupların türüne ve boyanın hidrofobik olma özelliğine bağlıdır. Nötr bir çözeltide amino ve karboksil fonksiyonel grupları zwitterion halde bulunurlar:  $^+\text{NH}_3\text{--F--COO}^-$ , burada F : yün veya poliamiddir. Asidik şartlar altında, karboksil grubu hidrojen kazanır ve fiber  $^+\text{NH}_3\text{--F--COOH}$  şeklindedir. Aksi durumda, bazik çözeltide pozitif yüklü amino grubu proton verir ve fiber  $\text{NH}_2\text{--F--COO}^-$  durumundadır. Asidik boyaların sorpsiyonunu karakterize etmek için Langmuir tipi izotermler uygundur ancak Donnan eşitliği de katı ve çözelti fazlarındaki iyonların dağılımını açıklamak için kullanılabilir.

Başlıca  $\text{NH}_2$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{CONH}$  fonksiyonel gruplarını içeren yün, ipek, naylon 6.6, poliamid elyaf ile katyonik modifiye poliakrilonitril elyafı boyamada kullanılan asid boyarmaddelerinin ayrıca deri, kürk, kağıt ve besin boyarmaddesi olarak da uygulama imkanı vardır. Yüksek miktarda polar gruplar içeren iplikler daha çok su absorplar. Hidrofobik ipliklerin suda yüksek çözünürlüğe sahip boyalarla renklendirilmesi çok zordur. Bu boyalar genellikle anyonik karakterli olduklarından, suyla temas ettiğinde negatif yüzey yüküne sahip olan iplikler tarafından itilirler [3].

Boyama işleminin asidik (  $\text{pH} = 2-6$  ) banyoda gerçekleştirilebilmesi nedeniyle bu ismi alan asid boyarmaddelerinin çoğu, molekül ağırlıkları 300-500 arasında olan sülfonik asidlerin sodyum tuzlarıdır. Moleküllerinde dörde kadar sülfonik asid grubu bulunur. Bu grubun pK değeri 1-2 arasında olup kuvvetli asidiktir ve tuzları hidroliz olmaz. Anyonunun büyüklüğünden dolayı sulu çözeltide bir kısmı agregat halinde bulunur ve bir koloidal elektrolit gibi davranır.



**Şekil 2.1:** Örnek Asidik Boyarmadde Formülü

Şekil 2.1’de bir örnek formül ile verilen basit azo sülfonik asitler bilinen ilk asid boyarmaddelerdir ve sülfürik asid gibi bir anorganik asidle asidlendirilmiş banyoda, yünü renklendirmek için kullanılmışlardır. Ancak, bunun gibi basit boyarmaddelerin yıkama ve dinkleme haslıkları istenilen haslık değerinden daha düşüktür. Bu güçlükleri yenmek için daha has boyarmaddelerin sentezi düşünülmüş ve dink boyarmaddeleri elde edilmiştir. Bu boyarmaddeler, daha az sayıda çözündürücü gruba sahiptir ve daha karmaşık büyük moleküldür. Yüne kuvvetle adsorplanır, daha düzgün bir adsorpsiyon için sülfürik asit yerine asetik asit kullanılır. Çeşitli uygulamalar gözönüne alınarak asid boyarmaddeleri üç grupta toplanabilir:

1. *Egalize asid boyarmaddeleri:* Molekül ağırlıkları küçük olan asid boyarmaddeleri bu sınıfı oluştururlar. Molekülün küçüklüğü nedeni ile hem oluşturdukları iyonik bağ zayıftır, kolayca kopabilir; hem de afiniteleri azdır. Bunun sonucu olarak boyarmadde anyonunun ‘migrasyon’ (göç etme) yeteneği vardır. Migrasyon boyarmadde moleküllerinin, elyaf üzerindeki yüksek konsantrasyonlu bölgelerden düşük konsantrasyonlu bölgelere göç etme yeteneğidir. Bu özelliğe sahip boyarmaddelerle düzgün (egal) boyama yapılır. Bu yüzden ‘egalize asid boyarmaddeleri’ de dediğimiz bu sınıfın boyama işleminde afiniteyi artırmak ve iyonik bağ oluşumunu güçlendirmek için, protein zinciri üzerindeki (+) yüklü merkezler artırılır. Bu nedenle, pH’ın 2-3,5 değerlerinde olduğu kuvvetli asidik ortamda çalışılır.

2. *Asid dink boyarmaddeleri:* Molekül ağırlıkları daha yüksek ve çözündürücü grup sayısı daha az olan boyarmaddelerdir. Boyarmadde molekülü büyüdükçe agregasyon ve elyafa karşı afinite artar, migrasyon güçleşir, daha büyük

olan boyarmadde anyonunun elyafa bağlanması kolaylaşır. Bu nedenle daha yüksek pH alanlarında çalışılabilir (pH=3,5-5,5). Boyarmaddenin sentezinde molekülü büyütme işlemi, kromofor grupların eklenmesi ile yapılır. Bu sınıf boyarmaddelerde daha çok koyu renkler gözlenir.

3. *Asid süper dink boyarmaddeler*: Molekül ağırlıkları ve dolayısıyla afiniteleri en yüksek olan boyarmaddelerdir. Elyafa bağlanabilmesi için çok zayıf asidik ortam yeterlidir. Bu da  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  veya  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  ile sağlanır. Bu tuzların sıcakta hidrolizi ile az miktarda asit oluşur.



Molekül büyüdükçe kromofor grup sayısı artacağından, bu sınıfa ait boyarmaddelerin renkleri koyu ve donuktur. Parlak renkli olanlarının sentezi, moleküle kromojen olmayan grupların katılması ile gerçekleşir [3].

### 2.1.3. Boyarmadde İçeren Atıksular ve Özellikleri

Sentetik boya içeren atık sular tekstil, kağıt, gıda, kozmetik ve ilaç endüstrilerinden kaynaklanmaktadır [5-8]. Tekstil endüstrisi boya kullanımında ilk sırada olup, üretilen boyanın %60'ı ipliklerin renklendirilmesinde kullanılır ve kullanılan boyanın yaklaşık %10-15'i atık sularla çevreye verilir [9-11]. Colour Index'de kayıtlı 9000 boya bulunmasına karşılık günümüzde 100 000'den fazla boyanın ticari olarak kullanılması atık sulardan renk giderimini güçleştirmektedir [12].

Boya içeren atıksular BOİ (Biyolojik Oksijen İhtiyacı) değeri düşük, KOİ (Kimyasal Oksijen İhtiyacı) değeri yüksek, oldukça renkli, yüksek ya da düşük pH karakterli sulardır [13,14]. Boya atıkları, alıcı suyun renginin değişmesine, boyalı hale gelmesine neden olurlar. Amerikan Boya Üreticileri Enstitüsü, karsinojenik ve

mutagenik olan bazı katyonik boyalar (özellikle trifenil-metan tipleri) ile benzidin dışındaki boya ve pigmentlerin tehlikeli kimyasallar olarak sınıflandırılmayacağını bildirmiştir. Burada asıl tehlike boya renginin sudaki ışık geçirgenliğini ve sudaki gaz çözünürlüğünü azaltması sonucu fotosentezin engellenmesi ile ekolojik dengenin olumsuz yönde değişmesidir [11,15]. Ayrıca tekstil atıkları ile renklendirilmiş atıksular diğer sanayiler için (kağıt, bira gibi) su temininde kullanılamazlar.

Gerek üretim, gerekse kullanım sırasında arta kalan boya miktarı gözönünde bulundurulduğunda renkli atıksuların çevresel açıdan ne kadar önemli olduğu gerçeği ortaya çıkmaktadır. Renkli atıksuların doğrudan alıcı ortama deşarj edilmesinin kontrolsüz anaerobik şartlarda toksik-karsinojenik aromatik aminlerin oluşması gibi birincil çevresel etkilerinin yanı sıra, estetik açıdan çevreye zarar vermesi gibi ikincil bir etkisi de vardır [9,16]. Boyalar, sentetik kaynaklı ve kompleks aromatik moleküler yapıdan oluşmuş renklendiricileri içermesi ve özel olarak ışık, su, yükseltgeyici ajanlar ve ısıtmaya karşı dayanıklı olarak üretildiklerinden çok kalıcıdır ve bozunmaları zordur [5,17]. Boyaların düşük derişimleri bile sucul yaşamı, dolayısıyla besin zinciri yoluyla insan sağlığını etkilediğinden, atıksulardan giderimi gerekmektedir [18,19].

#### 2.1.4 Boyarmadde İçeren Atıksuların Arıtım Yöntemleri

Atıksulardan renk giderimi için biyolojik, fiziksel ve kimyasal esaslı çok sayıda proses geliştirilmiştir: Fizikokimyasal flokülasyon, elektroyüzdürme,  $Fe^{2+}/Ca(OH)_2$  ile flokülasyon, membran filtrasyonu, elektrokinetik koagülasyon, elektrokimyasal yıkım, iyon değışimi, irradiasyon, çöktürme, ozonlama ve adsorpsiyon bunların başlıcalarıdır [4,14,20]. Bu yöntemler başlıca avantaj ve dezavantajları ile birlikte Çizelge 2.2'de sunulmuştur. Bu yöntemlerle elde edilen renk giderim veriminin atıksudaki boya türüne bağılı olarak değışiklik göstermesi, atıksulardan renk giderimi için en uygun metodun seçimini daha da zorlaştırmaktadır.

Boyarmaddelerin biyolojik parçalanmaya karşı dayanıklı olarak üretilmeleri nedeniyle biyolojik yöntemler renk gideriminde tek başına yetersiz olarak bilinmektedir. Tekstil endüstrisi atık sularının BOİ/KOİ oranının düşük olması, klasik biyolojik yöntemlerle atıksuyun bileşenlerinin bozundurulmasının oldukça güç olduğunun bir göstergesidir [21,22]. Bu durumda biyolojik ve fizikokimyasal işlemlerin birlikte uygulanması daha iyi giderim sağlayabilir fakat yöntemin işlem maliyeti ve zararlı atık çamurların oluşumu artar.

Koagülasyonla renk gideriminde özellikle alüminyum,  $FeCl_3$  ve  $CaCl_2$  kullanılmaktadır. Arıtma sonrasında, su içeriği yüksek bir çamurun önemli miktarda oluşması bu yöntemin dezavantajıdır. Ozon ( $O_3$ ) [23], hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ ), Fenton reagent [24], UV/  $H_2O_2$  [25], klorlama, ultrafiltrasyon [26] gibi yöntemlerle çok yüksek renk giderim verimi elde edilmesine karşın, bunlar pahalı yöntemlerdir.

Adsorpsiyonla renk giderimi oldukça etkin bir yöntemdir. En yaygın olarak kullanılan adsorban madde aktif karbon olmakla birlikte, zeolit, bentonit, odun külü gibi bazı üretimi kolay ve ucuz adsorbentler de adsorpsiyonla renk giderimine uygundur. Ancak adsorpsiyonda ilk yatırım maliyetinin yüksek olması adsorbentlerin periyodik olarak yenilenmesini gerektirmektedir. Bu da işletim maliyetini artırır [13]. İşlem maliyetini azaltmak ve verimli renk giderimi sağlamak amacıyla bir çok araştırmacı aktif karbon yerine geçebilecek ucuz adsorbentlerle boya giderimi ile ilgili çalışmalar yapmıştır [ 12, 15, 18, 20, 27-29 ]. Atıksulardan boyarmaddelerin gideriminde etkin olarak kullanılacak ucuz adsorbentlerin geliştirilmesi için çok sayıda araştırma yapılmıştır. Khattri ve Singh [30] sulu çözeltilerden farklı derişimlerde farklı boya renklerinin giderimini incelemiş ve artan boyarmadde konsantrasyonu ile adsorplanan miktarın azaldığını gözlemişlerdir. Denge verileri Langmuir modeline uygunluk göstermiştir. Ho ve McKay [31] boya renklerinin turba ve sünger gibi ucuz adsorbentlere sorpsiyonu kinetiğini incelemiş; pseudo-ikinci mertebe kinetik modeli uygun bulunmuş, sıcaklık, boya derişimi ve parçacık boyutunun adsorpsiyon hızı üzerine etkileri araştırılmıştır.

**Çizelge 2.2:** Atıksulardan boyarmadde gideriminde kullanılan çeşitli yöntemlerin birbirleriyle karşılaştırılması

<i>Fiziksel / Kimyasal Metodlar</i>	<i>Avantajlar</i>	<i>Dezavantajlar</i>
Fenton reagents	Çözünebilir ve çözünemeyen boyalarda etkin giderim	Çamur oluşumu
Ozonlama	Gaz fazında uygulanabilir	Düşük yarı ömür
Fotokimyasal metod	Çamur oluşumu yok	Yan ürün oluşumu
NaOCl	Azo-bağları oluşumunu başlatır ve hızlandırır	Aromatik aminlerin oluşumu
Elektrokimyasal yıkım	Kırılma bileşikleri zararlı değil	Elektrik enerjisinin fazla kullanımı
Aktif Karbon	Çeşitli boyaların etkin giderimi	Çok pahalı
İyon değişimi	Regenerasyon: adsorbent kaybı yok	Tüm boyalarda etkin değil
İrradiasyon	Lab. ölçeğinde etkin oksidasyon	Çok fazla çözülmüş O <sub>2</sub> ihtiyacı
Elektrokinetik koagülasyon	Ekonomik açıdan uygun	Yüksek çamur oluşumu

## 2.2. MİKROORGANİZMALARLA BOYARMADDE GİDERİMİ ÇALIŞMALARI

Tekstil endüstrisi atıksularındaki boyarmaddenin, etkin ve ucuz materyallerle giderimi konusu son yıllarda büyük önem kazanmıştır. Boya giderimi ile ilgili araştırmalar özellikle aktif karbon yerine kullanılabilen bol ve ucuz adsorbentlerle etkin giderimin sağlanabileceği yöntemler üzerinde yoğunlaşmıştır. Ancak sınırlı sayıdaki çalışma mikroorganizmaların renk gideriminde kullanılabilmesi ile ilgilidir. Bilimsel literatür bu konuya iki farklı yaklaşım getirmektedir: Birincisi fungus, maya, alg ve bakteri türü mikroorganizmaların canlı hücreleri ile boyanın biyolojik olarak parçalanması, ikincisi ise inaktif (ölü) mikrobiyal kütle ile boyanın

adsorpsiyonla giderimi, yani biyosorpsiyonudur. Boyar maddelerin biyolojik parçalanmaya karşı dayanıklı olması gerçeği biyolojik yöntemlerle renk giderim çalışmalarına hız kazandırmıştır. Özellikle boyar maddeleri parçalayabilen aerobik-anaerobik bakteri ve ‘white-rot’ fungi türlerinin izole edilmesiyle biyolojik yöntemlerle renk giderimi tekrar önem kazanmıştır [32]. Mikrobiyal renk gideriminin etkinliği seçilen mikroorganizmanın uyumuna ve aktivitesine bağlıdır [10]. Banat ve ark. [32] farklı fermantasyon sistemleri içindeki çeşitli saf ve karışık bakteriyel ve fungal kültürler ile renk giderimi çalışmalarında; aerobik koşullarda renk gideriminin olumlu, anaerobik koşullarda toksik aromatik aminlerin oluşması ile renk gideriminin olumsuz olduğunu gözlemişlerdir. Chen ve ark. [10] yüksek derişimdeki RED RBN boyasının *A.hydrophila*'nın 8 saatlik inkübasyonu süresinde % 90'dan daha fazlasının giderildiğini belirtmişlerdir. Canlı yeşil algle sentetik azo boyasının giderimi çalışmasında, algal hücrelerin boya renginin giderim kapasitelerinin boya derişimi ile algal biyokütleye bağlı olduğu sonucuna varılmıştır [9]. Farklı azo boyar maddelerinin white rot fungus ile giderimi çalışmalarında canlı fungusun seçici olarak boyaları giderdiği gözlenmiştir [5]. Fu ve Viraraghavan canlı funguslarla boya giderim mekanizması üzerinde sadece biyolojik parçalanmanın etkin olmadığını, biyosorpsiyonun da etkin olduğunu belirtmişlerdir [33]. Mohan ve ark. [9] doğal bir gölde üreyen yeşil alglerden *Spirogyra sp.*'yi Reactive Yellow 22 gideriminde kullanmışlar; giderim mekanizması üzerinde biyosorpsiyon, biyodönüşüm ve biyokoagülasyon proseslerinin etkin olduğunu belirtmişlerdir. Çeşitli azo, diazo ve reaktif boyaların toplam renk giderimi birçok mikrobiyal kültür kullanılarak gerçekleştirilmiştir [34,35]. Chen ve ark. [10] reaktif azo boyalarının *Pseudomonas luteola* ile giderimi kinetiği üzerine çalışmış ve en az zararlı boyanın daha kolay metabolize olduğunu bildirmiştir. Ayrıca biyo-giderime neden olan azoredüktaz aktivitenin mikrobiyal metabolizmaya özgü olduğu belirlenmiştir. Fu ve Viraraghavan [33] dört farklı boyarmadde Basic blue, Acid blue, Congo red ve Disperse red *Aspergillus niger* ile gideriminde karboksil, amino ve fosfat gruplarının rolü üzerine çalışmışlar, fungal biyokütleye ve boyarmadde yapısında bulunan fonksiyonel grupların biyosorpsiyon miktarını etkilediği sonucuna varmışlardır. Reaktif tekstil boyalarının (Remazol blue, Reactive black ve Reactive red) *Candida tropicalis* tarafından biyoakümüülasyonu başlangıç pH'sı ve boyarmadde

konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak Dönmez tarafından çalışılmıştır [36]. Optimum pH, denenen tüm boyalar için 3.0 bulunmuş ve biyoakümülyasyon yüzdesinin azalan boyarmadde konsantrasyonu ile arttığı gözlenmiştir. Yüksek boyarmadde konsantrasyonları lag (uyum) fazının uzamasına dolayısıyla mayanın büyümesinin inhiye olmasına neden olmuştur. Diazo reaktif tekstil boyalarının *Saccharomyces cerevisiae* ile biyoakümülyasyonu üzerine benzer bir çalışma Aksu tarafından [37] yürütülmüş Remazol Black-B'nin biyoakümülyasyonu diğer boyalardan daha yüksek bulunmuştur.

Acid yellow 17 ve Maxillon Red BL-N boyarmaddelerinin aktif çamur organizmalarına adsorpsiyonu Başbüyük ve Forster [38] tarafından çalışılmıştır. Çalışma sonucunda Maxillon Red'in çok iyi adsorplandığı, adsorpsiyon dengesinin Langmuir izotermi ve kinetiğinin yalancı-ikinci merteye kinetik modeli ile ifade edilebileceği bulunmuştur. Chu ve Chen atıksulardan bazik boyarmaddelerin gideriminde aktif çamur organizmalarının yeniden kullanımı üzerine çalışmışlar, adsorpsiyon kinetiğinin film difüzyonu tarafından kontrol edilen birinci merteye bir proses olduğu sonucuna varmışlardır [39]. Rozada ve ark. Methylene blue ve Safranine boyalarının kesikli ve sabit yatak sistemlerinde kanalizasyon atıklarının pirolizi ve kimyasal aktivasyonu ile elde edilen aktif karbona adsorpsiyonu araştırılmış, Methylene blue'nun Safranin'den daha hızlı adsorplandığını bildirmişlerdir [40]. Otero ve ark. [29] Methylene Blue'nun kanalizasyon atıklarından elde edilen çeşitli adsorbentlerle giderimi üzerine çalışmışlardır. Kurutulmuş, piroliz edilmiş ve kimyasal olarak aktive/ piroliz edilmiş atıklar bu amaçla kullanılmış, denge ve kinetik çalışmalar sonucunda kurutulmuş atıkların etkin giderimi sağladığı belirlenmiştir. *Coriolus versicolor*, aktif çamur bakterisi ve odun külünün adsorbent olarak kullanıldığı bir aktif çamur ünitesinde Everzol Turquoise Blue-G'nin simültane adsorpsiyonu ve biodegradasyonu Kapdan ve Kargı [16] tarafından araştırılmış, 20 günlük çamur yaşı, 200 mg/L boyarmadde, 150 mg/L adsorbent konsantrasyonlarında maksimum yüzde giderim % 82 olarak belirlenmiştir.



Canlı hücrelerde boya gideriminde mikroorganizmanın sürekliliği için besi sağlanması, yüksek boya derişimlerinde mikroorganizma üremesinin inhibe olması ve tam giderim için uzun zaman istemi gibi önemli dezavantajları vardır [33]. Diğer taraftan inaktif (ölü) hücrelerin canlı hücreleri ile karşılaştırıldığında biyosorpsiyon kapasitelerinin daha yüksek olması, işletmelerinin basit ve rejenerasyonlarının kolay olması ve tam giderim sağlanması için oldukça kısa süre istemi gibi önemli avantajları vardır [33]. Ayrıca ölü biyokütle herhangi bir fermentasyon prosesinin atığı olarak endüstriyel bir kaynaktan sağlanabilir; biyosorpsiyon sonunda elde edilen kompleks yapı yakıt ve yüksek protein içeriği ile hayvan yemi olarak değerlendirilebilir [5].

### 2.3 BİYOSORPSİYON

Isısal veya kimyasal yöntemlerle inaktive edilmiş biyokütlelerle yapılan adsorpsiyon işlemi, biyosorpsiyon olarak tanımlanmaktadır [41]. Biyosorpsiyon boyarmadde molekülünün mikrobiyal hücre yüzeyine difüzyonu ile başlayan aktif ve pasif taşınım mekanizmalarını içeren doğal veya kontrolsüz bir süreçtir. Boyarmadde molekülü hücre yüzeyine ulaştığında, kendisine karşı kimyasal afiniteye sahip bölgelere bağlanır. Bu basamak adsorpsiyon, iyon değişimi, koordinasyon, kompleksleşme, şelatlaşma ve mikroçökeltme gibi pasif birikim proseslerinden ibarettir. Genellikle böyle bir adsorplama prosesi hızlı ve tersinirdir. Biyosorpsiyonu çoğunlukla moleküllerin tersinmez olarak bağlandığı daha yavaş bir proses takip eder. Bu yavaş giderim basamağında kovalent bağlanma, redoks tepkimeleri, hücre yüzeyinde kristalizasyon veya hücre içi proteinlerine bağlanma gibi bir seri mekanizma etkindir. [42,43]. Biyosorpsiyon terimi biyosorbent ile çözünen arasındaki direkt etkileşimle ilgilidir. Bu etkileşimde mikroorganizma yüzeyi hayati önem taşır.

Literatürde ağır metal iyonlarının biyosorpsiyonla giderimi konusunda çok sayıda çalışma olmasına karşılık boyarmadde ve renk giderimine biyosorpsiyonun uygulanması ile ilgili sınırlı sayıda çalışma vardır. Aksu ve Tezer (2000), inaktif *R. arrhizus*'a Remazol Black B'nin biyosorpsiyonunu ilk kez çalışmışlar; fungusun

en yüksek boya giderimini pH=2.0, 35°C sıcaklık ve 800 mg/L boya derişiminde sağladığını gözlemişlerdir [44]. O'Mohany ve ark.(2002) reaktif boyanın kurutulmuş *R.arrhizus*'la pH=2.0'de maksimum kapasite ile giderildiğini gözlemişlerdir [6]. Robinson ve ark. (2002) ise buğday sapı ve elma posasını biyosorbent olarak kullanmışlar; sentetik boya karışımlarından boya biyosorpsiyonunda elma posasının buğday sapından daha iyi adsorplayıcı olduğunu belirtmişlerdir [5]. Aksu ve Dönmez (2003) Remazol Blue reaktif boyasının birçok maya türü ile biyosorpsiyonunda inaktif maya hücrelerinin boya gideriminde seçici davrandığını gözlemişler, en yüksek boya giderimine *C.lipolytica* ile ulaşmışlardır [8]. Waranusantigul ve ark. (2003), sulu çözeltiden bazik Metilen Mavisi'nin kurutulmuş *Spirodela polyrrhiza*'ya biyosorpsiyonu çalışmalarında, biyokütle artışı ile giderim yüzdelерinin arttığını gözlemişlerdir [7]. Ayrıca literatürde *A.niger* ile Acid Blue 29 boyasının gideriminde maksimum kapasite 6.63 mg/g [33], dört farklı asidik boyanın *P.luteola* ile gideriminde *P.luteola*'nın maksimum boya giderim kapasitesinin 18.6 mg/g [45] ve Reactive orange 16 boyasının inaktif *R.arrhizus*'a adsorpsiyonunda maksimum kapasite 200 mg/g [6] olarak verilmiştir.

Boyaların biyosorpsiyon mekanizmaları, boya molekülündeki fonksiyonel gruplara ve biyosorbentin yüzey özelliklerine bağlıdır. Hücrenin çevresi ile olan etkileşiminde mikroorganizmanın yüzeyi hayati bir rol oynar. Fizyolojik durumda mikrobiyal biyokütlenin hücre duvarları temel olarak polisakkarit, protein ve lipid gibi metal bağlayıcı negatif yüklü fonksiyonel grupları (karboksilat, hidroksil, sülfat, fosfat ve amino grupları) içeren yapılardan oluşur [42,43]. Fu ve Viraraghavan (2002) *A.niger*'a Basic Blue 9'un biyosorpsiyon mekanizmasının ağır metal iyonlarına benzediğini, Acid Blue 29'un fungal biyokütleyle elektrostatik etkileşimle bağlandığını belirtmişlerdir [33]. Boyama işlemi sırasında meydana gelen kayıplar akrilik ipliklerde bazik boyalar için %5'den daha azken, anyonik (reaktif, direkt, asidik) boyalar için %50'ye ulaşabilmektedir. Mersin Üniversitesi'nde yapılan bir doktora tez çalışmasında katyonik (bazik) ve anyonik (reaktif ve asidik) boyaların bentonite adsorpsiyonu araştırılmış, bentonitin katyonik yapılu boyalar için iyi bir adsorbent olduğu, asidik boyaları ise adsorplamadığı saptanmıştır [46]. Benzer sonuç Metivier-Pignon ve ark. (2003) tarafından da kaydedilmiştir [47].

## 2.4 ADSORPSİYON

Adsorpsiyon, akışkan fazdaki belirli bileşenlerin bir katı adsorbent yüzeyine transferine dayanan ve genellikle faz yüzeylerinde oluşan bir ayırma işlemidir [48,49,50]. Adsorpsiyon, katı yüzeyi ile çözücüde çözülmüş gaz veya çözünen maddenin teması ile gerçekleşir. Herhangi bir katı örgüsü içindeki iyonlar, atomlar ve moleküllerarası çekim kuvvetleri etrafındaki diğer kuvvetler tarafından sarıldıkları için dengelenmiştir. Fakat katı yüzeyindeki bir molekül dengelenmemiş bir kuvvetin etkisindedir. Katı yüzeyindeki atomların dengelenmemiş kuvvetleri tarafından çözültide çözülmüş maddeler katı yüzeyine doğru çekilerek bu kuvvetleri dengelemiş olur. Böylece çözültide çözülmüş maddenin katı yüzeyine adsorpsiyonu gerçekleşir. Yani katı maddenin yüzey gerilimi çözünen moleküllerinin adsorpsiyonu ile küçültülmüş olur. Sonuçta bu olay sistemin yüzey enerjisini azaltır. Çözülmüş maddenin katı yüzeye tutunabilmesi için:

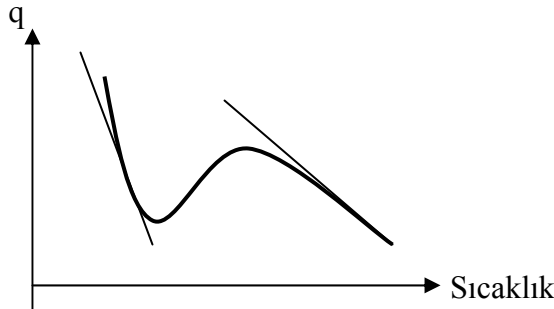
- i. çözülmüş maddenin çözültiden alınması,
- ii. çözücünün katı yüzeyden uzaklaşması,
- iii. çözülmüş maddenin yüzeye bağlanması gerekir. Bu bağlanmada yüzeye tutunan maddeye adsorplanan, yüzeyine çeken maddeye adsorplayan denir.

### 2.4.1. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyonu etkileyen başlıca faktörler ortam sıcaklığı ve pH'sı, adsorbent ve adsorplananın başlangıç derişimi, karıştırma hızı, adsorplanan ve adsorbentin özellikleridir [1].

i) Ortam sıcaklığının etkisi: Adsorpsiyon işlemi genellikle ekzotermiktir ve azalan sıcaklık ile adsorpsiyon büyüklüğü artar. Şekil 2.2'de adsorplanan miktar (fiziksel ve kimyasal) ile sıcaklık arasındaki nicel ilişki gösterilmektedir. Kritik sıcaklık aşıldığında, fiziksel adsorpsiyon çok düşük bir denge değerine ulaşır. Sıcaklık arttığında, aktifleştirilmiş adsorpsiyon miktarı önem kazanır çünkü belirli

zaman aralıklarında önemli miktarda adsorpsiyonun gerçekleşmesi için hız yeterince büyüktür. Belirlenmiş zaman aralıklarıyla çalışılan bir adsorpsiyon deneyinde adsorpsiyon eğrisi bir minimuma ulaştıktan sonra sıcaklık artışıyla yükselir (şekildeki kalın çizgi). Sıcaklık daha da arttırılırsa, aktifleştirilmiş adsorpsiyon için azalan denge değeri prosesi yavaşlatır ve adsorplanan miktar bir minimumdan geçer. Bu yüksek sıcaklıklarda, aktifleştirilmiş prosesin hızı yavaşlamış bile olsa, denge değerine yakın bir değere ulaşması için yeterlidir [51].



**Şekil 2.2:** Sıcaklığın fiziksel ve aktifleştirilmiş adsorpsiyona etkisi

ii) pH: Ortam pH'ı birkaç nedenden dolayı adsorpsiyon büyüklüğünü etkileyebilir; Hidronyum ve hidroksil iyonları kuvvetle adsorplandıklarından diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH'ından etkilenir. Ayrıca asidik veya bazik bileşiklerin iyonizasyon derecesi de adsorpsiyonu etkiler. Mikroorganizmalar tarafından boyarmadde adsorpsiyonunun genelde asidik pH değerlerinde gerçekleştiği gözlenmiştir. Buna neden olarak artan hidronyum iyonu derişimi ile mikroorganizma yüzeyi üzerindeki negatif yüklerin nötralizasyonu gösterilebilir. Diğer taraftan mikroorganizma hücre duvarındaki proteinlerin izoelektrik pH'ları da ortamın pH değişimiyle yakından ilgilidir.

iii) Adsorplayıcının özellikleri: Adsorpsiyonun büyüklüğü, toplam yüzey alanının adsorpsiyon için uygun olan kısmı olarak tanımlanan spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Gözenekli veya parçacıklı bir yapının sonucu olarak adsorplayıcının geniş bir yüzey alanına sahip olması tercih sebebidir.

iv) Adsorplanan madde ve çözücü özellikleri: Genellikle hidrofobik yapıdaki sorbentlerde, çözünenin sudaki çözünürlüğü ile adsorpsiyon arasında ters orantı

vardır. Çözünürlük arttıkça çözücü-çözünen bağı kuvvetlenir, adsorpsiyon derecesi düşer. İnorganik bileşikler hidrofilik yapılarından dolayı az, hidrofob maddeler tercihli olarak adsorplanırlar.

v) Polarite: Adsorpsiyonda polaritenin etkisini açıklayan genel kural polar bir çözünenin daha polar olan bir evreyi tercih edeceğidir. Yani polar bir çözünen polar bir adsorbent tarafından, polar olmayan bir çözücünden daha çok adsorplanacaktır.

#### 2.4.2. Adsorpsiyon Türleri

Dikkatle cilalanmış yüzeyler bile mikroskopla bakıldığında düz değildir; yüzey boyunca değişen bölgelerde çukur ve tümsekler içerirler. Bu düzensizlikten yüzeyde tek başına kalan kuvvet alanları sorumludur. Adsorplanacak maddenin çözücünden katı yüzeye adsorpsiyonu genellikle katı yüzeye olan yüksek afinitesinden ileri gelir. Afinité fiziksel, kimyasal ve iyonik kuvvetlere bağlıdır. Bu nedenle, çözülmüş parçacıklar ile adsorplayan yüzey arasındaki çekim kuvvetlerinin türüne bağlı olarak üç tip adsorpsiyon tanımlanmaktadır [47].

1. *Fiziksel Adsorpsiyon*: Adsorplanan madde ve katı molekülleri arasında moleküllerarası çekim kuvvetlerinin sonucu kendiliğinden oluşan bir olaydır. Fiziksel adsorpsiyonun oluşabilmesi için düşük sıcaklık aralığı yeterlidir. Adsorpsiyon sonucu, yoğuşma enerjisinden biraz fazla ısı açığa çıkar ve aktivasyon enerjisi düşüktür ( $E_A < 1$  kcal/mol). Etkin kuvvetler Van der Waals kuvvetleri olduğu için bağlar zayıf ve tersinirdir. Adsorplanan madde katının kristal örgüsü içine girmez ve çözünmez, fakat yüzeyi tamamen kaplar. Fiziksel adsorpsiyonun miktarı sıcaklık artışıyla hızla azalır, adsorplananın kritik sıcaklığının üstüne çıkıldığında ise genellikle çok küçüktür. Adsorpsiyon çok tabakalı ve rejenerasyonu kolaydır. Sıcaklık biraz yükselince adsorplanan madde geri alınır. Katı katalizörlerin yüzey alanını, gözenek-boyut dağılımı gibi fiziksel özelliklerini belirlemek açısından önem taşır.

2. *Kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon)*: Adsorplanan madde ile katı arasındaki kimyasal etkileşimin sonucudur. Kimyasal adsorpsiyondaki adesif kuvvet fiziksel adsorpsiyondakinden daha büyüktür. Adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı kimyasal reaksiyon ısısı mertebesinde (E<sub>A</sub>, 5-100 kcal/mol aralığında) ve aktivasyon enerjisi fiziksel adsorpsiyonunkinden büyük, gaz-faz molekülleri içeren bir reaksiyonunkinden düşüktür. Adsorpsiyon tek tabakalı ve tersinmezdir. İki çeşit kemisorpsiyon tanımlanır. 'Aktifleştirilmiş' kemisorpsiyonda hız sıcaklıkla Arrhenius eşitliğine benzer bir şekilde değişir. 'Aktifleştirilmemiş' kemisorpsiyon ise o kadar hızlı oluşur ki, E<sub>A</sub> ≈ 0 olarak düşünülebilir. Herhangi bir gaz ile katı arasında önceleri aktifleştirilmemiş, prosesin ilerleyen basamaklarında ise aktifleştirilmiş kemisorpsiyonun görülmesi sık karşılaşılan bir durumdur. Kemisorpsiyon yüzeydeki aktif bölgelerin belirlenmesi ve yüzey reaksiyon kinetiği çalışmalarında önem kazanır. Kemisorpsiyonun bir önemli özelliği de tek tabakadan sonra etkisini yitirmesidir. Bu kısıtlamanın nedeni molekülleri yüzeyde tutan değerlik kuvvetlerinin uzaklıkla azalmasıdır [1].

3. *İyonik adsorpsiyon*: Seçimli olarak bir iyonun katı yüzeyine tutunmasında elektrostatik çekim kuvvetlerinin etken olması ile açıklanır. Belirli katılar ve elektrolit bir çözelti arasındaki iyonların tersinir değişimine iyon değişimi adı verilir. İyon değişimi olayı adsorpsiyondan daha karmaşık olsa da, genel teknikler ve elde edilen sonuçlar çok benzerdir. İyon değişimi kapasite bakımından adsorpsiyona en yakın rakip olarak gösterilmektedir. Her iki durumda da çözünen iyonlar katı tarafından tutulurlar. İyon değişimi ile adsorpsiyon arasındaki temel fark şudur: adsorpsiyonun tersine iyon değişimi stokiometrik bir işlemdir. Çözeltiden uzaklaşan her iyon aynı işaretli diğer iyonik türlerin eşdeğer miktarıyla yer değiştirir. Adsorpsiyonda ise elektrolit veya elektrolit olmayan çözünen diğer iyon türleri ile yer değiştirmeksizin tutulur. Bu fark oldukça açık olmasına rağmen pratikte bunu uygulamak zordur. Çünkü hemen her iyon değişim işlemine elektrolit sorpsiyon veya desorpsiyonu eşlik eder.

### 2.4.3. Adsorpsiyon Dengesi ve Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon bir denge reaksiyonuna benzerdir. Çözelti belirli miktardaki adsorplayıcı ile temas ettirildiğinde hem çözücü hem de çözünenin adsorpsiyonu gerçekleşir. Toplam adsorpsiyon ölçülemediğinden çözünenin relatif veya görünen adsorpsiyonu tayin edilir. Çözünenin seçici adsorpsiyonunun bir sonucu olarak sıvının çözünen derişimi başlangıç değerinden belli bir derişimine kadar azalır. Adsorpsiyon dengesi kurulduktan sonra adsorplanan maddenin çözelti fazındaki derişiminde bir değişiklik olmaz [48].

Bir adsorplayıcıda adsorplanan madde miktarı, adsorplanan derişimi ve sıcaklığa bağlıdır. Genellikle sabit sıcaklıkta adsorplanan madde miktarı, derişimin fonksiyonu olarak saptanır. Sabit sıcaklıkta, denge durumunda çözeltide adsorplanmadan kalan çözünen derişimine ( $C_d$ ) karşı birim adsorplayıcı ağırlığında çözünenin adsorplanan miktarı ( $q_d$ ) grafiğe geçirilerek adsorpsiyon izotermi adı verilen sonuç fonksiyonu elde edilir. Hazırlanan izoterm eğrileri sayesinde etkin ayırma sağlanıp sağlanmadığı; hangi adsorbentin daha verimli olduğu anlaşılır. Adsorpsiyon izotermelerini tanımlamak için birçok matematiksel ifade geliştirilmiştir. Çizelge 2.3’de en sık kullanılan izoterm modellerinin bir özeti sunulmuştur.

1. *Langmuir izotermi*: Tek tabaka adsorpsiyonu için en basit teorik modeldir ve aşağıdaki varsayımları içerir:

- Adsorbentin tüm yüzeyi adsorpsiyon için aynı aktiviteye sahiptir, yani enerji eş dağılımlıdır. Eş dağılımlı olmayan aktif bölgeler içeren yüzey yaklaşımı aktif bölgelerin tümünün adsorpsiyon için aynı aktiviteye sahip olduğu ve yüzeyin geri kalanının ortalama bir aktivitesi olduğu kabul edilirse kullanılabilir.
- Adsorplanmış moleküller arasında etkileşim yoktur. Bu yüzden adsorplanmış madde miktarının birim yüzeye olan adsorpsiyon hızına herhangi bir etkisi yoktur.

- Tüm adsorpsiyon işlemi aynı mekanizmaya göre oluşur ve her bir adsorplanmış kompleks aynı yapıya sahiptir.
- Adsorpsiyon büyüklüğü yüzeyin tamamen tek tabaka halinde kaplanmasından daha azdır.

Bu varsayımlara göre yapılan model Eşitlik 2.1 ile verilir:

$$q_d = (Q^0 K_a C_d) / (1 + K_a C_d) \quad (2.3)$$

**Çizelge 2.3:** Sık kullanılan adsorpsiyon izoterm modelleri [52].

İzoterm	Denklem	Avantaj	Dezavantaj	Kaynak
Langmuir	$q_d = (Q^0 b C_d) / (1 + b C_d)$	yorumlanabilir parametreler	Tek tabakalı adsorpsiyon için geçerli	Langmuir (1918)
Freundlich	$q_d = K_F C_d^{1/n}$	basit ifade	geniş bir derişim aralığında sabitleri için birden fazla değer bulunabilir.	Freundlich (1915)
Birleşik (Langmuir-Freundlich)	$q_d = (Q^0 b C_d^{1/n}) / (1 + b C_d^{1/n})$	yukarıdakilerin birleşimi	karmaşık ifade	Sips (1948)
Radke ve Prausnitz	$1/q_d = 1/a C_d + 1/b C_d^\beta$	basit ifade	Amprık, üç parametre kullanıyor	Radke ve Prausnitz (1972)
Redlich-Peterson	$q_d = K_R C_d / (1 + a_R C_d^\beta)$	geniş bir derişim aralığında kullanılabilir	Linearizasyonu zor	Redlich-Peterson (1959)
BET (Brauner-Emmet-Teller)	$q_d = (B C Q^0) / (C_s - C) [1 + (B+1) C / C_s]$	çok tabakalı adsorpsiyon için geçerli	karmaşık ifade	Brauner (1938)
Temkin	$q_d = RT / b (\ln A C_d)$	adsorpsiyon ısısı hakkında fikir verebilir		Temkin ve Pyzhev (1940)



Bu eşitlikte  $q_d$ , dengede birim adsorplayıcı ağırlığında adsorplanan madde miktarı (mg/g),  $C_d$  dengede çözeltide adsorplanmadan kalan madde derişimi (mg/L),  $K_a$  adsorpsiyon entalpisi ile ilgili bir sabit,  $Q^0$  yüzeyde tam bir tabaka oluşturmak için adsorplayıcının birim ağırlığında adsorplanan madde miktarı (mg/g) dır. Langmuir denkleminin iki doğrusal şekli vardır:

$$C_d/q_d = 1/(K_a Q^0) + C_d/Q^0 \quad (2.4)$$

$$1/q_d = 1/Q^0 + 1/(K_a Q^0) \cdot 1/C_d \quad (2.5)$$

Eşitlik 2.3'den de anlaşıldığı gibi  $K_a C_d \ll 1$  ise özgül adsorpsiyon çözeltideki adsorpsiyonun son derişimi ile orantılı,  $K_a C_d \gg 1$  ise  $q_d = Q^0$  dır. Son yıllarda esas olarak gaz moleküllerinin katı yüzeylere adsorpsiyonu için türetilen bu eşitliğin sulu çözeltilerden katıya adsorpsiyonu sistemlerinde kullanılmasının getirdiği hataları minimize etmek amacıyla 'Modifiye Langmuir Modeli' üzerinde durulmaktadır [50].

*2.Freundlich izotermi:* Freundlich denklemi üslü bir ifade içermektedir ve adsorplanan derişimindeki artışla adsorbent yüzeyinde adsorplanmış madde derişiminin de arttığı varsayımına dayanır. Teorik olarak bu ifade kullanılırsa sonsuz miktarda adsorpsiyona ulaşılabilir.

$$q_d = K_F C_d^{1/n} \quad (2.6)$$

Bu eşitlikte  $K_F$  ve  $n$  Freundlich sabitleridir. Freundlich izoterminin karakteristiği olan  $1/n$  terimi heterojenlik faktörü olarak adlandırılır. Bu izoterm heterojen sistemlerin tanımlanmasında başarıyla kullanılabilir [15].

Ortalama derişim aralığında Freundlich ifadesi Langmuir'le oldukça iyi uyum içerisindedir ancak Langmuir'den farklı olarak tek tabaka sorpsiyonu için doğrusal eşitliğe (Henry yasası) dönüşmez.  $K_F$  ve  $n$  sabitlerini belirlemek amacıyla aşağıdaki eşitliğe göre çizilen  $\ln C_d$ 'ye karşı  $\ln q_d$  grafiğinden yararlanılabilir:

$$\ln q_d = \ln K_F + 1/n (\ln C_d) \quad (2.7)$$

3. *Redlich –Peterson izotermi*: Redlich ve Peterson'un 1959'da sundukları üç parametrelili denklem olarak bilinen ampirik eşitlik, geniş derişim aralıklarında adsorpsiyon dengesini ifade etmekte kullanılabilir.

$$q_d = K_{RP} C_d / (1 + a_{RP} C_d^\beta) \quad (2.8)$$

Burada  $K_R(L/g)$  ve  $a_R(L/mg)$  Redlich-Peterson izoterm sabitleri ve  $\beta$ , 0 ile 1 arasında değer alan üs olarak tanımlanır. Bu eşitlik düşük yüzey tabaka sayısı için doğrusal bir izoterme, yüksek adsorplanan derişimlerinde Freundlich izotermine ve  $\beta = 1$  olması durumunda Langmuir izotermine yaklaşır. Eşitlik 2.8'in doğrusal hale getirilmesiyle aşağıdaki ifade elde edilir:

$$\ln [K_R C_d / q_d - 1] = \ln a_R + \beta \ln C_d \quad (2.9)$$

$\ln [K_R C_d / q_d - 1]$ ,  $\ln C_d$ 'ye karşı grafiğe geçirildiğinde eğimi  $\beta$  ve kesim noktası  $a_R$  olan bir doğru elde edilir [53-56].

4. *Temkin izotermi*: Temkin ve Pyzhev (1940) bazı dolaylı adsorplanan / adsorplanan etkileşimlerinin adsorpsiyon izotermine etkilerini gözönünde bulundurmuşlar ve bu etkileşimlerden dolayı tabakadaki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısının, yüzeyin kaplanmasıyla doğrusal olarak azalacağını öne sürmüşlerdir. Temkin izotermi aşağıdaki şekilde ifade edilebilir:

$$q_d = RT / b (\ln A C_d) \quad (2.10)$$

Eşitlik 2.10, doğrusal olarak ifade edilmek istenirse;

$$q_d = B \ln A + B \ln C_d \quad (2.11)$$

$$\text{Burada } B = RT / b \quad (2.12)$$

Adsorpsiyon verileri Eşitlik 2.11'e göre analiz edilebilir.  $\ln C_d$ 'ye karşı çizilen  $q_d$  grafiği A ve B sabitlerinin belirlenmesini sağlar. B sabiti adsorpsiyon ısısı ile ilgilidir [57,58].

## 2.5. BOYARMADDENİN BİYOSORPSİYON MEKANİZMASI

Herhangi bir çözünenin sulu çözeltilerden biyosorpsiyonu prosesinde sırasıyla şu basamaklar gözlenebilir: Çözünenin biyosorbenti çevreleyen film tabakasından biyosorbentin dış yüzeyine taşınımı; çözünenin yüzeyden biyosorbent yüzeyindeki aktif bölgelere taşınımı ve sorpsiyonu. Biyosorpsiyon üzerinde etkin mekanizmayı araştırmak ve dış kütle aktarımı, tanecik içi difüzyon ve sorpsiyon basamaklarından hangisinin hız sınırlayıcı basamak olduğunu belirlemek amacıyla geliştirilen kütle aktarım ve kinetik modeller dört bölüm halinde incelenmiş ve sunulmuştur.

### 2.5.1. Sınır Tabaka Difüzyon Modeli (Dış Kütle Aktarımı)

Sınır tabaka difüzyon modeli, boyanın yüzeydeki derişimi  $C_s$ 'in ve dolayısıyla  $t = 0$  anında tanecik içi difüzyonun ihmal edilebilir olduğu kabulüne dayanır. Boya derişiminin zamana bağlı değişimi sıvı-katı kütle aktarım katsayısı  $\beta_L$ 'ye şu eşitlikle bağlıdır:

$$dC/dt = -\beta_L S (C-C_s) \quad (2.13)$$

Burada C herhangi bir t anında çözünen derişimidir ve  $t=0$  anında  $C = C_o$ 'dır;  $C_s$  tanecik yüzeyindeki sıvı faz çözünen derişimi ve S kütle aktarımı spesifik yüzey alanıdır. Yukarıda belirtilen kabuller yapıldığında Eşitlik 2.13 şu şekilde sadeleştirilebilir:

$$[d(C/C_o) / dt]_{t \rightarrow 0} = -\beta_L S \quad (2.14)$$

### 2.5.2. Weber-Morris Modeli (Tanecik İçi Difüzyon)

Dış kütle aktarımı yüksek çalkalama hızları için dahi ihmal edilemez, ancak iyi karıştırılan kesikli bir sistemde taneciği çevreleyen sınır tabakası oldukça küçülmüş veya bu biyosorpsiyon sisteminde olduğu gibi, çalkalama hızı denge üzerinde etkin bir parametre değilse dış kütle aktarımı oldukça azalır. Bu durumda tanecik içi difüzyon hız belirleyici olabilir. Bu fikri açıklayan Weber-Morris eşitliği aşağıdaki şekilde yazılabilir:

$$q = Kt^{1/2} \quad (2.15)$$

Burada  $q$  (mg/g)  $t$  anında adsorplanan boya miktarı,  $K$  tanecik içi difüzyon hız sabitidir (mg/g.min<sup>1/2</sup>). Bu modele göre zamanın kareköküne karşı biyosorbent kütlesi başına giderim ( $q$ ) miktarı grafiğe geçirildiğinde bir doğru elde edilcek ve bu doğrular orijinden geçiyorsa tanecik içi difüzyon hız sınırlayıcı basamak olarak kabul edilecektir [59]. Tanecik içine difüzyon aslında yatışkın olmayan bir süreçtir ve  $K_i$ 'nin değeri çözünen molekülleri tanecik içindeki adsorpsiyon bölgelerine ilerledikçe zamanla azalır. Etkin difüzyon katsayısı  $D_e$ , tanecik gözenekliliğine, gözenek çapına, bulanıklılığa ve çözünenin özelliklerine göre değişir. Gaz ile dolu gözenekler için yukarıdaki faktörler gaz fazındaki etkin difüzyon hızının tahminine olanak sağlar. Ancak yüzey difüzyonu adı verilen adsorplanan moleküllerin gözenek duvarına difüzyonu daha ziyade toplam akıya katkıda bulunur. Bu durum özellikle su buharının silika jelle ve hidrokarbon buharlarının karbona adsorpsiyonunda olduğu gibi iç ve dış kütle aktarım katsayılarının sayısal değerinin karşılaştırılabilir hatta dış film direncinin kontrolü durumunda geçerlidir. Sulu çözeltilerden çözünenin adsorpsiyonu için, yüzey göçü daha az önemlidir ve iç difüzyon direnci genellikle kütle aktarım prosesinde daha etkindir.

Bir çok durumda, dış kütle aktarımını gösteren eğimli kısmın ardından tanecik içi difüzyona ait doğrusal kısım ve bunu takip eden denge platosu gözlenmiştir [60-63]. Özellikle son 15 yıldır pek çok sorpsiyon sistemi araştırılmış ve bunların büyük bir kısmı 1. mertebe kinetik prosesler olarak rapor edilmiştir.

Bhattacharya ve Venkobachar (1989) Cd(II)'nin sıvı fazdan Giridh kömürü ve fındık kabuğuna sorpsiyonu için çözelti derişimine bağılı basit 1. mertebe tersinir bir kinetik model sunmuşlardır [62]. Bu model farklı sorpsiyon sistemlerine de uygulanmıştır.

### 2.5.3. Yalancı-birinci Mertebe Kinetik Model

Kinetik çalışmalar katı – çözelti arayüzeyindeki adsorplananın alıkonma süresini de kontrol eden, adsorpsiyon hızını tanımlamak amacıyla yapılır. O halde kirleticinin sulu fazdan hangi hızla alındığını öngörebilmek, uygun arıtım tesisini kurmak açısından önemlidir. Sorpsiyon kinetiğini geliştirmek için, sorpsiyon sistemini tanımlayan bir hız eşitliğinin bilinmesi gerekir. Bir hız eşitliğinin türetilmesinde üç temel bilgiye ihtiyaç vardır. Bunlar:

1. Reaksiyonun moleküler düzeyde ayrıntılı olarak bilinmesi (enerjetik ve stereokimya da dahil)
2. Reaksiyon süresince atomlar arası uzaklıkların ve açıların bilinmesi
3. Moleküler düzeyde herbir mekanizma basamağının bilinmesidir.

Çözünmüş maddenin sorplayıcıya tutunması mekanizmasını ifade etmek amacıyla çeşitli modeller kullanılabilir. Lagergren'in yalancı-birinci mertebe hız eşitliği ilk olarak Trivedi ve ark. (1942) tarafından selüloz triasetatin kloroformdan kalsiyum silikata sorpsiyonu prosesi için uygulanmıştır. Bu çalışmayı hematit ile sulu çözeltilerden arsenit(III) ve çin kili ile Ni(II) sorpsiyonu izlemiştir. Sonraları bu model 1:1 oranında odun külü ve kömür kullanılarak Omega Chrome Red ME boyasında olduğu gibi boyaların sorpsiyonu kinetiğini tanımlamak için de kullanılmıştır. Ek olarak, Seki ve Suzuki (1945), aljinik ve hümik asit kompozit biyopolimerine kurşun(II)'nin sorpsiyonu kinetiğinin yalancı-birinci mertebe Lagergren eşitliğine uygunluğunu göstermişlerdir [63]. Lagergren'in pseudo-birinci mertebe hız eşitliği yaygın olarak kullanılmaktadır. Boyd ve ark. (1947) sıvı çözeltiden organik zeolitlere yapılan iyon değışim adsorpsiyon hızlarını gözönüne alan bir hız eşitliği geliştirerek, kimyasal bir olay olarak adsorpsiyon hız eşitliği ile sıvı film tabakasından difüzyon için yazılan difüzyon eşitliğinin Lagergren'in yalancı-birinci mertebe hız eşitliğine benzer olduğu sonucuna vardılar. Ayrıca, film

difüzyonu hızı kontrol ediyorsa hız sabitinin tanecik boyutu ve film kalınlığı ile ters orantılı; kimyasal reaksiyon hızı kontrol ediyorsa hız sabitinin tanecik çapı ve akış hızından bağımsız olduğu, sadece çözeltideki iyonların derişimleri ve sıcaklığa göre deęiőeceğini gösterdiler [63].

Lagergren'in (1898) katı kapasitesine bağlı 1.derece hız eşitliği genellikle Şu Şekilde ifade edilir:

$$dq/dt = k_{1,ad} (q_d - q) \quad (2.16)$$

Burada  $q_d$  ve  $q$  biyosorbent miktarı başına dengede ve  $t$  anında adsorplanan boya miktarı (mg/g) ve  $k_{1,ad}$  birinci merteye biyosorpsiyon hız sabitidir (1/min). İntegral alınır ve  $t=0$ 'dan  $t=t$  ve  $q=0$ 'dan  $q=q$  sınır koşulları uygulanırsa:

$$\ln (q_d - q) = \ln q_d - k_{1,ad} t \quad (2.17)$$

$t$ 'ye karşı çizilen  $\ln (q_d - q)$  grafiğinden hız sabiti bulunabilir. Eşitlik 2.17'nin deneysel veriye uygulanabilmesi için,  $q_d$ , denge sorpsiyon kapasitesi bilinmelidir. Birçok durumda  $q_d$  bilinmez ve adsorpsiyon ölçülemeyecek kadar yavaőladıęında bile adsorplanan miktar denge değerinden oldukça düşüktür. Bu nedenle gerçek denge sorpsiyon kapasitesi  $q_d$ 'nin  $t = \infty$ 'da deneme-yanılma metodu ile ekstrapole edilerek bulunması gerekir. Bununla beraber birçok durumda Lagergren'in yalancı birinci merteye eşitliği tüm adsorpsiyon süresine değil yalnızca ilk 20-30 dakikaya uygulanabilmektedir [64].

#### 2.5.4. Yalancı-ikinci Merteye Kinetik Model (Pseudo-second Order Kinetic Model)

Singh ve ark. (2004) yaptıkları bir literatür çalışmasında 1984 yılından bu yana rapor edilen 70 sorpsiyon sisteminden 43'ünün mekanizmasının yalancı-birinci merteye olduğunu belirtmişlerdir [59]. Daha sonra çalışmalar ilerlemiő ve sorpsiyon reaksiyonları için pseudo-ikinci merteye kinetiği tanımlanmıştır. Gosset

vd. kesikli sistemde turba ile metal adsorpsiyonu, Ho vd. turba ile Cu(II) ve Ni(II) adsorpsiyonu sistemlerinin yalancı-ikinci merteye reaksiyon mekanizmasına çok iyi uyduğunu bildirmişlerdir. Ho ve McKay (1999) boya, organik madde ve metal iyonları gibi kirleticilerle kirlenmiş atıksuların arıtımı için kullanılan sorbent ve biosorbentler için bir literatür taraması yapmışlar ve literatürden elde ettikleri 11 farklı sistem için aslında yalancı-ikinci merteye kinetik modelin yüksek korelasyon katsayılarıyla ( $R^2 > 0.982$ ) daha uygulanabilir olduğu sunucuna varmışlardır [59].

Katı yüzeylerin kullanıldığı sorpsiyon proseslerine birinci veya ikinci merteye gibi basit kinetik modellerinin uygulanması genellikle doğru değildir. Çünkü katı yüzey bulunduran bu tip prosesler nadiren homojendir ve deneysel olarak taşınım olayları ile kimyasal tepkimelerin etkilerinin ayırılması güçtür. Bu nedenle son yıllarda boya veya metal sorpsiyonunun kinetiğini belirlemek amacıyla yapılan çalışmalar yalancı-ikinci merteye hız eşitliği üzerinde yoğunlaşmıştır. Sorpsiyon mekanizmasını araştırmak amacıyla; katı kapasitesine dayanan yalancı-birinci merteye Lagergren hız eşitliği, çözelti derişimine dayanan birinci merteye hız eşitliği ve katı faz sorpsiyonuna dayanan yalancı-ikinci merteye denklemi kullanılarak karakteristik sorpsiyon sabitleri belirlenir.

Yalancı-ikinci merteye sorpsiyon mekanizması için hız ifadesi geliştirilmek istenirse; örneğin biyokütle- boyarmadde arasındaki tepkime iki şekilde gösterilebilir [65]:



Burada  $P^+$  ve  $HP$  adsorbent yüzeyindeki polar bölgelerdir. Denge sorpsiyon kapasitesine dayanan yalancı-ikinci merteye hız ifadesi bu iki eşitlikten türetilir. Yalancı-ikinci merteye kinetik modeli uygunsa, Eşitlik 2.16 ve 2.17'ye göre hız eşitliği:

$$d(P)_t/dt = k[(P)_0 - (P)_t]^2 \quad (2.20)$$

veya

$$d(HP)_t/dt = k[(HP)_0 - (HP)_t]^2 \quad (2.21)$$

olacaktır. Burada;

$(P)_t$  ve  $(HP)_t$  : t anında adsorbent üzerinde işgal edilen aktif merkezlerin sayısı

$(P)_0$  ve  $(HP)_0$  : adsorbent yüzeyindeki toplam boş aktif merkezlerin sayısını gösterir. Sorpsiyon kapasitesinin sorbent üzerinde işgal edilen aktif bölge sayısı ile orantılı olduğu kabul edildiğinden, kinetik hız eşitliği yeniden yazılırsa:

$$dq_t/dt = k_{2ad}(q_e - q_t)^2 \quad (2.22)$$

$k_{2ad}$  = adsorpsiyon hız sabiti (mg/g.dak)

$q_d$  = dengede adsorplanan madde miktarı (mg/g)

$q_t$  = t anında adsorplanan madde miktarı (mg/g)

$$\begin{aligned} dq_t/(q_d - q_t)^2 = k_{2ad} dt \quad \text{Sınır koşulları} \quad t=0 \quad q_t=0 \\ t=t \quad q_t=q_t \end{aligned} \quad (2.23)$$

$$1/(q_d - q_t) = 1/q_d + k_{2ad} t \quad (2.24)$$

$$t/q_t = (1/k_{2ad}) q_d^2 + (1/q_d) \cdot t \quad (2.25)$$

Yalancı-ikinci merteye kinetik model için temel varsayım, hız belirleyici basamağın, sorbent ile çözünen arasında değerlik elektronu alış-verişi veya ortak kullanımı sonucunda oluşan kuvvetleri içeren, kimyasal sorpsiyon (kemisorpsiyon) olduğudur. Hız sabitleri t'ye karşı çizilen t/q<sub>t</sub> grafiklerinden bulunabilir.



### 2.5.5. Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması

Kimyasal reaksiyonlara ait hesaplamalarda A gibi bir sınırlayıcı reaktant temel olarak alınır. A'nın harcanma hızı,  $-r_A$ , sıcaklık ve bileşenlere bağlıdır. Bir çok reaksiyon için  $-r_A$ , reaksiyon hız sabiti k ile derişimlerin (veya aktivitelerin) bir fonksiyonu cinsinden ifade edilebilir:

$$-r_A = [k_A(T)] [f(C_A C_B \dots)] \quad (2.26)$$

$-r_A$ 'yı bileşenlerin derişimlerine bağlayan cebirsel eşitlik 'kinetik ifade' veya 'hız yasası' olarak bilinir. Reaksiyon hız sabiti  $k_A$ , aslında sabit bir sayı değildir ancak reaksiyon bileşenlerinin derişimlerinden bağımsızdır. Sıcaklıkla önemli ölçüde değişir. Gaz-faz reaksiyonlarında katalizöre bağlı ve toplam basıncın bir fonksiyonudur. Sıvı sistemlerinde toplam basıncın bir fonksiyonu olabileceği gibi iyonik kuvvet ve çözücü seçimine göre de değişir. Ancak bu değişkenler  $k_A$  üzerinde sıcaklık kadar etkin değildir [66].

Reaksiyon hız sabitinin sıcaklıkla olan ilişkisi ilk olarak İsviçre'li kimyacı Arrhenius tarafından ortaya konmuştur:

$$k(T) = k_0 e^{[-E/RT]} \quad (2.27)$$

Burada  $k_0$  frekans faktörü olarak bilinen bir sabit, E aktivasyon enerjisi (J/mol), R evrensel gaz sabiti (8.314 J/mol K) ve T mutlak sıcaklıktır (K).

Aktivasyon enerjisi bir reaksiyonun başlaması için moleküllerin sahip olması gereken minimum enerji olarak tanımlanabilir. **Tolman**'a göre ise aktivasyon enerjisi, reaksiyonu gerçekleştiren moleküllerin ortalama enerjisi ile ortamdaki tüm moleküllerin ortalama enerjisi arasındaki farktır. Gazların kinetik teorisinden,  $e^{[-E/RT]}$  faktörü toplam olarak bu minimum E enerjisine sahip ve çarpışan moleküllerin tüm moleküllere oranıdır. E değeri bir çok kez farklı sıcaklıklarda reaksiyon yürütülerek tayin edilebilir. Eşitlik 2.27'nin her iki tarafının ln'i alınırsa:

$$\ln k = \ln k_0 - E/R (1/T) \quad (2.28)$$

1/T'ye karşı çizilen ln k grafiğinden elde edilen doğrunun eğimi aktivasyon enerjisi ile orantılıdır.

## 2.6. BOYARMADDE BİYOSORPSİYONUNUN TERMODİNAMİĞİ

### 2.6.1. Boyarmadde Biyosorpsiyonu İçin Termodinamik Parametrelerin Tanımlanması

Boyarmadde adsorpsiyonuna ait termodinamik çalışmalar dengedeki tersinir sistemlere tamamiyle uygulanabilir. Termodinamik uygulamaları için bir diğer önemli kabul tüm ölçümlerin sistem dengede yapılığdır. Boya içeren bir çözelti uygun bir katı adsorbent ile temasa getirildiğinde boya önce hızla adsorplanır sonra bu hız yavaşlar ve sonunda sabitleşir. Bu noktada sistemin durgun olduğunu söylemek doğru değildir. Boya moleküllerinin çözücü ile adsorbent arasındaki yer değişimi halen sürmekte ancak adsorpsiyon hızıyla desorpsiyon hızı eşit olmaktadır ki bu durumda adsorbentteki boya derişiminin çözeltideki boya derişimi ile **dengede** olduğu söylenir.

Termodinamiğin I. yasası bir durumdan başka bir duruma geçişteki enerji değişimi ve enerji değişiminin gerçekleşebileceği iki mekanizma : ısı ve işi ifade eder. Enerjinin korunumu olarak bilinen bu yasa şu şekilde gösterilebilir:

$$\Delta U = Q-w \quad (2.29)$$

Eşitlik 2.29'dan görüldüğü gibi net enerji değişimi kazanılan ısı ile kaybedilen iş arasındaki farka eşittir.

Anlık bir prosesin özelliklerini incelemek için öncelikle *düzensizlik* kavramı düşünülmelidir. Bir prosesin oluştuğu sistem izole edilirse (enerji ve kütle alış-verişine izin verilmezse) anlık bir proses düzensizliğin artışıyla karakterize edilebilir.

Düzensizliğin direkt ölçütü olan termodinamik fonksiyon entropidir (S). İzole bir sistemdeki anlık proses için entropi değişimi ( $\Delta S$ ) pozitiftir. Kapalı fakat izole olmayan sistemler için (çevre ile enerji aktarımının olduğu, kütle aktarımının olmadığı durum), anlık proses için  $\Delta S$ 'nin pozitif olması sınırlaması geçerli değildir. Burada entropi değişimi pozitif, negatif veya sıfır olabilir. Bu nedenle boyama prosesleri gibi kimyasal reaksiyonlar için II. yasa'yı yorumlamak zordur. Bu güçlüğe rağmen,  $\Delta S$ 'i hesaplamak ve prosesin meydana gelip gelmeyeceğini öngörmek yararlı olacaktır. Termodinamik olarak tersinir bir proses için Eşitlik 2.29'da verilen I.yasa şu şekilde yazılabilir:

$$\Delta U = Q_{\text{rev}} - W_{\text{max}} \quad (2.30)$$

Sabit sıcaklıkta  $q_{\text{rev}}$ 'in entropiyle ilişkisi:

$$T dS = dq_{\text{rev}} \quad \text{veya} \quad dS = dq_{\text{rev}} / T \quad (2.31)$$

Başlangıç ve bitiş arasındaki sonlu bir değişim için

$$\Delta S = q_{\text{rev}} / T \quad (2.32)$$

yazılabilir. Eşitlikten de görüldüğü gibi, entropi birimi (J/mol K) dir. İzole bir sistem için anlık bir prosesin  $\Delta S > 0$  olduğunda gerçekleşir. İzole edilmemiş kimyasal reaksiyonlar için çevrenin entropi değişimi de gözönüne alınmalıdır.

$$\Delta S (\text{izole olmayan sistem}) + \Delta S (\text{çevre}) = \Delta S (\text{toplam sistem}) > 0$$

Reaksiyonun anlık olması için artması gereken toplam entropidir. Bir kimyasal reaksiyonun yönünü tayin etmek için başka bir kritere daha ihtiyaç vardır. Bu termodinamik fonksiyon serbest enerji değişimidir ve şu şekilde tanımlanır:

$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS) \quad (2.33)$$

$\Delta G$ 'nin birimi J/mol'dür. Sabit sıcaklıktaki bir proses için

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.34)$$

$\Delta G$  sistemin kimyasal potansiyelinin bir ölçütü olarak alınabilir. Reaksiyon esnasında, sistem yüksek potansiyelden düşük potansiyele yönelir.  $\Delta G$ 'nin pozitif değer alması termodinamik açıdan imkansızdır.  $\Delta G = 0$  ise proses tersinir ve dengededir. Bir kimyasal reaksiyon için  $\Delta H$  belirleyici bir faktör gibi görünmektedir; ısı veren bir reaksiyonun 'anlık (spontaneous)' olması gerektiği düşünülebilir. Entalpi değişiminin büyük olduğu durumlar için bu doğrudur. Ancak  $\Delta H$ 'ın küçük olduğu pek çok ekzotermik reaksiyon için anlık değildir [67].

Ürünler  $\longrightarrow$  Girenler

reaksiyonu için  $\Delta G$  negatif bir değerdir ve anlık reaksiyonun gerçekleşeceğine işaret eder. O halde reaksiyon kimyasal olarak tersinir ise:

girenler  $\Leftrightarrow$  ürünler

Pozitif  $\Delta G$  değeri hiçbir değişikliğin olmadığını değil, reaksiyonun ters yönde ilerleyeceğini gösterir.  $\Delta G$ 'nin sıfırdan farklı değerleri sistemin ürünler veya girenler lehinde daha düşük serbest enerji durumuna ulaşabileceğine işaret eder.  $\Delta G$  sıfır ise her iki reaksiyon için de itici güç yoktur; sistem denge durumundadır ve  $\Delta G$  ile denge sabiti  $K$ 'nın nicel ilişkisi belirlenebilir.



$G$  (ürünler)  $-G$  (girenler) olarak da tanımlanan prosesin serbest enerjisi:

$$\Delta G = mG_M + n G_N - aG_A - bG_B \quad (2.35)$$

$$G = G^{\circ} + RT \ln C \quad (2.36)$$

Burada C reaksiyon bileşenlerinden herhangi birinin molaritesidir.

$$\begin{aligned} \Delta G = & m(G_M^{\circ} + RT \ln C_M) + n(G_N^{\circ} + RT \ln C_N) - a(G_A^{\circ} + RT \ln C_A) \\ & - b(G_B^{\circ} + RT \ln C_B) \end{aligned} \quad (2.37)$$

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln (C_M^m C_N^n) / (C_A^a C_B^b) \quad (2.38)$$

$$(C_M^m C_N^n) / (C_A^a C_B^b) = Q \quad \text{ise} \quad \Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln Q \quad (2.39)$$

dengede  $\Delta G = 0$  olduğundan;

$$-\Delta G^{\circ} = RT \ln Q_d \quad (2.40)$$

Sabit sıcaklıkta bu eşitliğin sağlanacağı sadece bir  $Q_d$  değeri vardır.  $Q_d = K_c$  olmalıdır. Görüldüğü gibi  $\Delta G$  bir prosesin oluşma olasılığı ve dengeye ulaşmasını gösterirken,  $\Delta G^{\circ}$  prosesin dengedeki durumu hakkında bilgi verir [62,68].

### 3. MATERYAL ve METOT

#### 3.1 KESİKLİ SİSTEMDE DENEYLERİN YÜRÜTÜLMESİ

##### 3.1.1. Biyosorbent Seçimi ve Biyosorbsiyona Hazırlanması

Supranol Red 3BW (Acid Red 274) boyasının biyosorpsiyonla gideriminde Mersin-Tömük mevkiindeki sulama kanaletlerinde üreyen bir yosun türü adsorblayıcı olarak seçilmiştir. Bu yosunun kimliği Me. Ü. Biyoloji Bölümü'nde *Dicranella varia* olarak belirlenmiştir. *Dicranella varia*, kırmızı setası ile *Dicranella* biriminin çok bilinen bir türüdür. Başlıca killi veya kalkerli bölgelerde rastlanır, boyu 1 cm'den küçüktür. Sürgünler genellikle bir tarafa doğru eğik, yapraklar (1-2 mm) kısa, parlak yeşil renkleri ve ipeksi dokuya sahiptir. Nemli bölgelerde rastlanan tek dar yapraklı *Dicranella* türüdür. Lanceolate olan yaprakları kıvrımlıdır ve 3 mm'ye kadar uzanır. Sinir yaprak eninin 1/6'sını kapsar. Hücreler (yaprağın üst kısmında bulunanlar dahil) uzun ve dar dikdörtgenler şeklindedir. *Dicranella*'nın bir çok türü gibi *D.varia* da eşeyli üreme yapar ancak kavuniçi-kırmızı setae ve kapsülleriyle hassas erkek bitkiler çıplak gözle çok dikkat çekmezler. Mikroskopla bakıldığında ise bu küçük yosun ilgi çekici bir cisim haline gelir. Kırmızı setası ile ailenin sadece birkaç nadir türü ile karıştırılabilir. Nemli, kalkerli, killi bölgelerde ve bu bölgelerin yakınlarında sıkça rastlanır. Dr. F. Rose *D.varia*'nın özellikle kireç yönünden zengin ortamlarda bulunacağını belirtmiştir [69].

Kendi doğal ortamında üreyen yosunlar toplanarak, önce musluk suyu ile yıkanmış, yosun kum vs kirleticilerden temizlenmesi sağlanmıştır. Daha sonra distile su ile birkaç kez yıkanarak; 105 °C'de 24 saat süreyle etüvde bekletilerek inaktive edilmiştir. İnaktif yosunun stok çözeltisini hazırlamak için 10 g kuru yosun tartılıp 1000 mL saf suda 24 saat bekletilerek yosun hücrelerinin şişmesi sağlanmıştır. Daha sonra blenderde parçalanarak homojen stok çözeltisi (10 g/L derişiminde) hazırlanmıştır. Biyosorbsiyon çalışmalarında farklı biyosorbent derişimleri elde etmek için stok yosun çözeltisinden gerekli seyreltmeler yapılmıştır.

### 3.1.2. Stok Boya Çözeltisinin Biyosorbsiyona Hazırlanması

1 g Acid Red 274 boyasından 1 g tartılıp 1000 mL saf suda çözülerek 1 g/L (1000 ppm) derişiminde stok boya çözeltisi hazırlanmıştır. Farklı başlangıç boya derişimindeki boya çözeltileri stok boya çözeltisinden gerekli seyreltmeler yapılarak elde edilmiştir.

### 3.1.3. Kesikli Sistemde Biyosorbsiyon Çalışmaları

Kesikli sistem biyosorbsiyon çalışmaları sabit sıcaklık ve çalkalama hızında çalışabilen çalkalayıcıda gerçekleştirilmiş, bunun için 100 mL çalışma hacimli 250 mL'lik erlenler kullanılmıştır. Çalışmanın başlangıcında istenilen derişimde boya çözeltisi ile istenilen derişimde yosun çözeltisi hazırlanarak; her bir çözeltinin başlangıç pH'sı derişik ve seyreltik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve NaOH ile istenilen değere ayrı ayrı ayarlanmıştır. Daha sonra t=0 anında yosun çözeltisi boya içeren erlenlere aktarılarak sabit hızda ve sıcaklıkta çalışan çalkalayıcıda çalkalanmıştır. Deney sırasında belli zaman aralıklarında örnekler alınarak; santrifüjleme ile katı kısım sıvı kısımdan ayrılmış; sıvı kısımda ortamda adsorblanmadan kalan boya derişimi tayin edilmiştir.

### 3.1.4. Kinetik Çalışmalar

Deneyler çeşitli parametrelerin boya biyosorbsiyonuna etkisini araştırmak için farklı pH, sıcaklık, başlangıç boya derişimi, başlangıç yosun derişimi ve karıştırma hızlarında tekrarlanarak; ortamda adsorblanmadan kalan boya derişiminin zamanla değışimi belirlenmiştir.

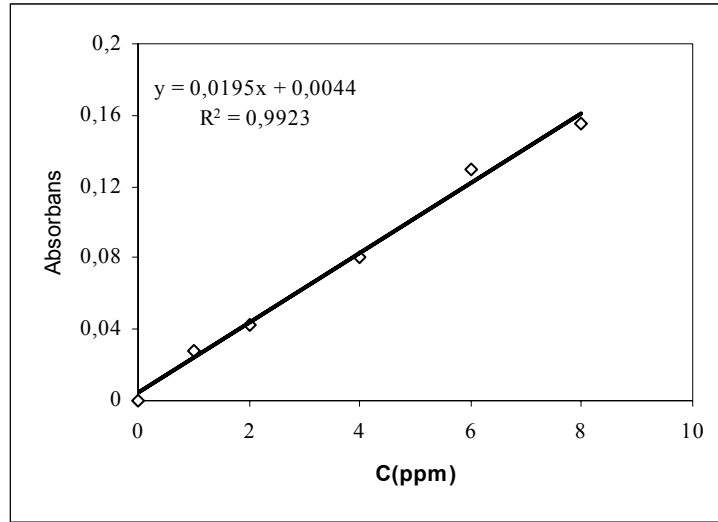
### 3.1.5. Denge Çalışmaları

Deneyler farklı pH ve sıcaklıklarda olmak üzere 20-1000 mg/L başlangıç boya derişimlerinde tekrarlanarak; dengede adsorblanmış boya miktarı ile ortamda

kalan boya derişimi belirlenmiştir. Deneyin yapılışı, örnekleme ve analiz yöntemi kesikli yöntemle aynıdır.

### 3.1.6. Analiz Yöntemi

Ortamdaki Acid Red 274 boyası Spektrofotometrik yöntemle 597 nm dalga boyunda absorbans okunarak tayin edilmiş ve boya derişimi Şekil 3.1’de verilen kalibrasyon doğrusu yardımıyla hesaplanmıştır. Biyosorbent derişiminin değişmesiyle yosun çözeltisinin ortama olan renk katkısı değiştiiğinden; farklı yosun derişimlerindeki çalışmalarda, çalışılan yosun derişimindeki çözelti santrifüjlenerek sıvı kısım spektrofotometrik ölçüm için kör çözelti olarak kullanılmıştır.



Şekil 3.1: AR 274 için spektrofotometrik kalibrasyon grafiği

## 3.2. VERİLERİN DEğERLENDİRİLMESİ

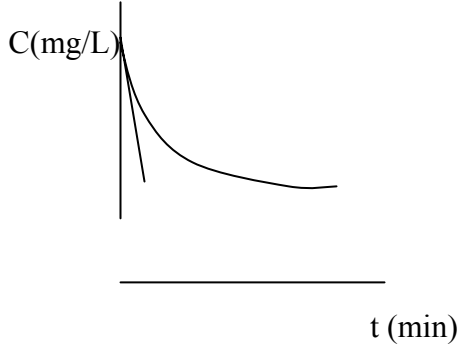
### 3.2.1 Optimum Ortam Koşullarının Belirlenmesi

Farklı başlangıç pH, sıcaklık, başlangıç boya derişimi, başlangıç biyosorbent derişimi ve karıştırma hızlarında elde edilen veriler değerlendirilerek, inaktif yosunun başlangıç boya adsorplama hızı, giderim %’leri ve biyosorpsiyon kapasiteleri belirlenmiş, biyosorpsiyon için en uygun ortam koşulları saptanmıştır.



Adsorpsiyon prosesi çok hızlı geliştiğinden hız ölçümlerinde t=0 anı referans olarak kabul edilmiş ve başlangıç boya adsorplama hızları Eşitlik 3.1 kullanılarak tayin edilmiştir.

$$\left[ \frac{dC}{dt} \right]_{t=0} = \text{mg adsorplanan} / (\text{g adsorplayıcı} \cdot \text{dakika}) \quad (3.1)$$



**Şekil 3.2:** Başlangıç adsorpsiyon hızının belirlenmesi.

### 3.2.2. İzotermlerin oluşturulması

Farklı başlangıç pH ve sıcaklık değerlerinde Freundlich, Langmuir, Redlich-Peterson ve Temkin izotermleri oluşturularak, Acid Red 274 boyasının *D.varia*'ya biyosorpsiyonunun adsorpsiyon izotermlerine uygunluğu belirlenmiştir.

AR 274 boyasının *D.varia*'ya biyosorpsiyonunun denge modellenmesi için uygulanan her bir denge izotermine ait katsayılar Polymath 4.1 paket programı kullanılarak bulunmuştur.

### 3.2.3. Polymath 4.1 Programının Tanıtımı

Polymath profesyonel ve eğitim amaçlı kullanılmak üzere tasarlanmış uygulaması kolay ve oldukça etkin bir hesaplama sistemidir. Polymath serilerindeki çeşitli programlar kullanıcının nümerik analiz tekniklerini kullanarak problem çözmesine olanak sağlar. Polymath'de bulunan programlar şunlardır:

- ✓ Eşzamanlı Diferansiyel Denklem Çözücü
- ✓ Eşzamanlı Cebirsel Denklem Çözücü
- ✓ Eşzamanlı Doğrusal Denklem Çözücü
- ✓ Polinom, Çoklu-doğrusal ve doğrusal olmayan Regrasyon

Çoklu Doğrusal Olmayan Regrasyon programı, hataların farkları karelerinin toplamını minimum yapan parametre değerlerini (ERRSQ) bulmak için '**Levenberg-Marquardt**' algoritmasını kullanır. Levenberg-Marquardt tekniği Hess matrisi'ni yaklaşık teke düşmediği sürece çok hızlı sonuca ulaşan iteratif bir çözüm metodudur. Yaklaşımın yavaşlaması iterasyonlar sırasında ekranda görülen karelerin toplamının logaritması eğrisinden gözlenebilir. Yaklaşık tek Hess matrisi genellikle modelde verilerle doğrulanandan daha çok parametre olduğuna işaret eder. Yaklaşımın yavaşlaması durumunda iterasyonları durdurarak model parametrelerinin sayısının doğruluğu ' istatistiksel analiz' kısmından kontrol edilmelidir. Eğer gerekenden fazla parametre varsa parametrelerin bir çoğu için %95'lik güvenilirlik aralığı, parametrelerin kendi değerinden daha yüksek olacaktır.

Yaklaşım sonuçları için grafiksel ve istatistiksel bilgiler uyumun niteliğini doğrulamak amacıyla kullanılabilir. Hesaplanan değerlere karşı çizilen regrasyon verileri model denklemin niteliğinin görsel bir yansımasıdır. Ayrıca 'görünüm' menüsünden  $y$ 'nin hesaplanan ve ölçülen değerleri arasındaki farkı gösteren '**Residual Plot**' istenebilir. İyi bir uyum, noktaların  $err = 0$  doğrusuna yakınlığı ile ölçülür [70].

#### 3.2.4. Kinetik Sabitlerin Belirlenmesi

*D.varia*'ya Acid Red 274 boyasının biyosorpsiyonu mekanizmasının 'Sınır Tabaka Difüzyon Modeli', 'Weber-Morris Modeli' ve 'Yalancı-ikinci mertebeye kinetik model'lerine uygunluğu araştırılarak, her bir model için kinetik parametreler belirlenmiştir.

### 3.2.5. Termodinamik parametrelerin belirlenmesi

Acid Red 274 boyasının *D.varia*'ya biyosorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen denge verileri değerlendirilerek prosese ait entalpi değişimi ( $\Delta H$ ), serbest enerji değişimi ( $\Delta G$ ) ve entropi değişimi ( $\Delta S$ ) gibi termodinamik parametreler hesaplanmıştır.

### 3.2.6. İstatistiksel değerlendirme

Acid Red 274 boyasının *D.varia*'ya biyosorpsiyonu için elde edilen deneysel veriler STATİSTİCA 5.0 yazılımı kullanılarak üç farklı değişken (sıcaklık, pH ve başlangıç AR 274 derişimi) değerleri için varyans analizi yapılmıştır.

## 4. BULGULAR ve TARTIŞMASI

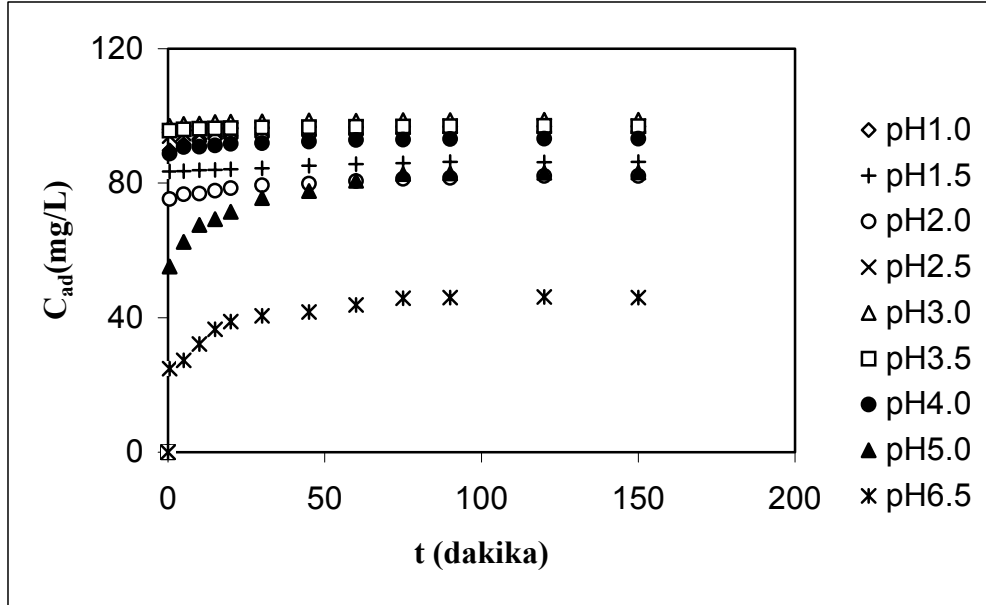
### 4.1 OPTİMUM ORTAM KOŞULLARININ BELİRLENMESİ

#### 4.1.1 Başlangıç pH'sının etkisi

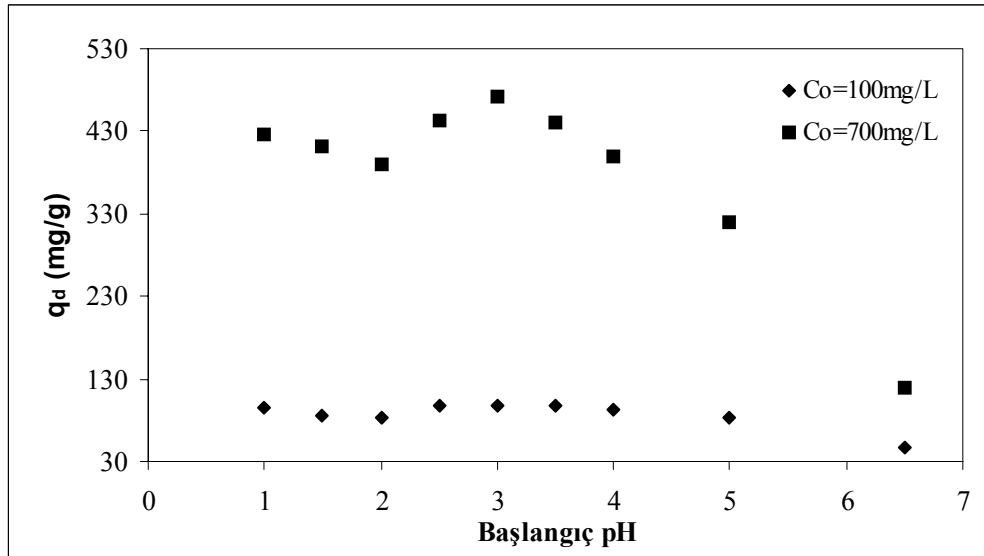
Başlangıç pH'sı sadece biyosorbentin sorpsiyon kapasitesini değil, bazı boyaların çözünebilirliğini ve yapısını da etkileyen önemli bir faktördür [2,5,14,21,22,41]. Farklı pH değerlerinde adsorplanan AR 274 derişiminin zamanla değişimi Şekil 4.1'de, başlangıç pH'sının *D.varia*'nın denge giderim kapasitesi ve başlangıç adsorpsiyon hızı üzerine etkisi, 25°C'de, 100 mg/L başlangıç boya derişimi, 150 rpm karıştırma hızı ve 1g/L biyosorbent derişimi için sırasıyla Şekil 4.2'de verilmiştir. Başlangıç pH'sı *D.varia*'nın boya biyosorpsiyon özelliklerini önemli ölçüde etkilemiş, bu etki yüksek boya derişimleri için sürücü gücün artışıyla daha da belirgin hale gelmiştir. Şekil 4.2'den görüldüğü gibi AR 274'ün *D.varia*'ya biyosorpsiyonu pH=3.0'de maksimum değerine ulaşmış, pH=4.0 değerinden sonra hızla azalmıştır.

Atıksularda bulunan boyaların yaklaşık yarısı en genel sentetik renklendiricileri oluşturan azo boyarmaddelerdir [6]. Azo boyarmaddeler bir veya daha fazla azo bağı [-N=N-] ile karakterize edilen bileşiklerdir. Genellikle sarı, orange ve asidik boyalar azo bileşikleri ile -SO<sub>3</sub>, -COO, -OH, -Cl gibi negatif yüklü grupları içeren anyonik karakterli boyalardır. Diğer taraftan fizyolojik durumda *D.varia*'nın hücre duvarları temel olarak karboksilat, hidroksil, sülfat, fosfat ve amino grupları gibi negatif yüklü fonksiyonel grupları içermektedir. Biyosorpsiyon ortamının başlangıç pH'sının azalışı ile hücre yüzey yükü pozitifleşmektedir. Böylece pozitif yüklü biyosorbent yüzeyi ile anyonik yapı AR 274 boyası arasındaki elektrostatik etkileşimlere bağlı olarak düşük başlangıç pH değerlerinde yüksek giderim gözlenmiştir (Çizelge 4.1). Başlangıç pH'sının 3'ten daha düşük değerlerinde dengede birim biyosorbent kütlesi başına adsorplanan AR 274 derişiminde gözlenen azalış hücre yüzeyinin [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] iyonlarıyla çevrilmesi ve bu

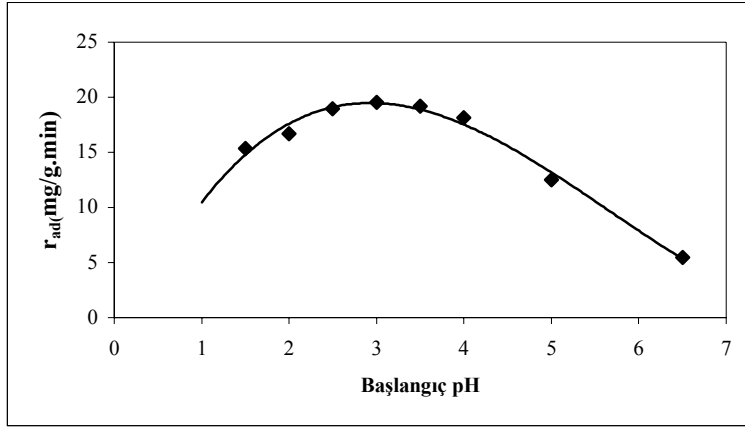
iyonların boyarmadde molekülü geçişine izin vermeyerek onlarla rekabete girmesiyle açıklanabilir.



**Şekil 4.1:** Farklı başlangıç pH değerlerinde adsorplanan AR 274 derişiminin zamanla değişimi (Sıcaklık 25°C, 100mg/L başlangıç boyarmadde derişimi ve 1g/L biyosorbent derişimi, 150 rpm)



**Şekil 4.2:** Başlangıç pH'sının dengede birim biyosorbent başına adsorplanan boya miktarı (mg/g) üzerine etkisi (25°C, 100mg/L başlangıç boya ve 1g/L biyosorbent derişimi, 150rpm)



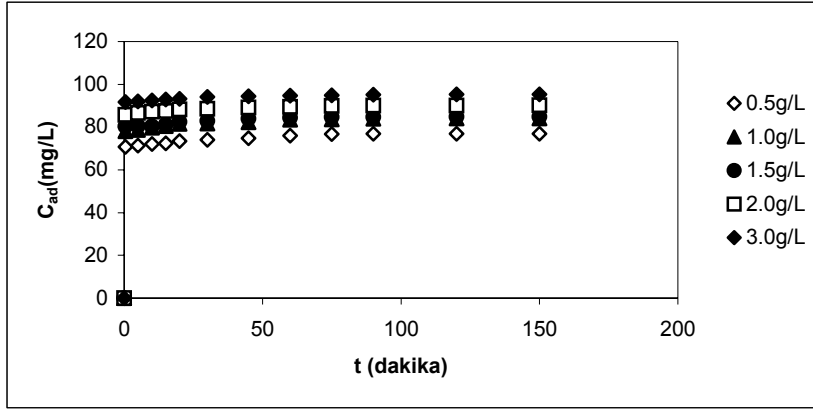
**Şekil 4.3:** Başlangıç pH'sının AR 274 biyosorpsiyonu hızına etkisi (25°C, 100mg/L başlangıç boya ve 1g/L biyosorbent derişimi, 150rpm)

**Çizelge 4.1:** AR 274'ün *D.varia* birim kütlesi başına adsorpsiyonu ve giderim yüzdelerinin pH ile değişimi (25°C, 100mg/L başlangıç boya ve 1g/L biyosorbent derişimi, 150rpm)

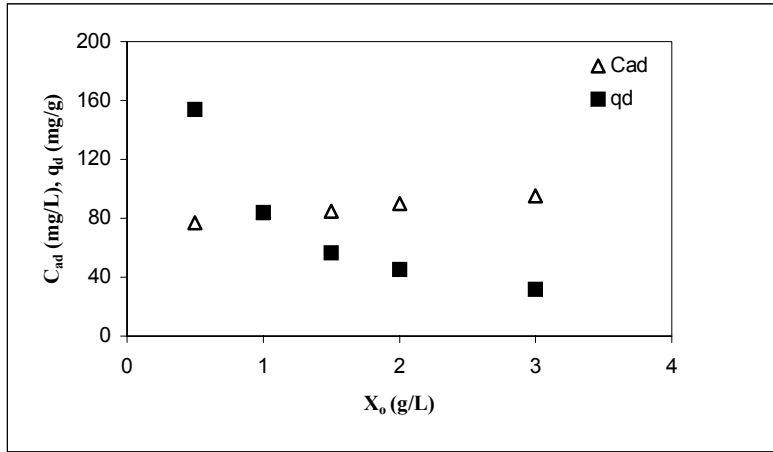
Başl. pH	1.5	2	2.5	3	3.5	4	5	6.5
%adsorpsiyon	86.7	87.01	95.25	96.58	96.13	91.96	80.66	45.95
q <sub>d</sub> (mg/g)	86.28	87.39	96.98	98.78	96.99	93.2	82.87	45.94

#### 4.1.2. Başlangıç biyosorbent derişiminin etkisi

AR 274'ün *D.varia*'ya biyosorpsiyonuna biyosorbent derişiminin etkisi 25°C, pH=3.0, 100 mg/L başlangıç boya derişimi ve 150 rpm'lik karıştırma hızında incelenmiş; farklı biyosorbent derişimlerinde adsorplanan boya derişimlerinin zamanla değişimleri Şekil 4.4.'de, dengede adsorplanan boyarmadde miktarlarının biyosorbent derişimi ile değişimi Şekil 4.5'de ve başlangıç adsorpsiyon hızlarının biyosorbent derişimi ile değişimi ise Şekil 4.6'da gösterilmiştir. Şekil 4.4 ve 4.5'den görüldüğü gibi biyosorbent derişiminin artışı ile adsorplanan boya derişimi ve hız artmış, buna karşın birim biyosorbent kütlesinde adsorplanan boya miktarı ise azalmıştır.



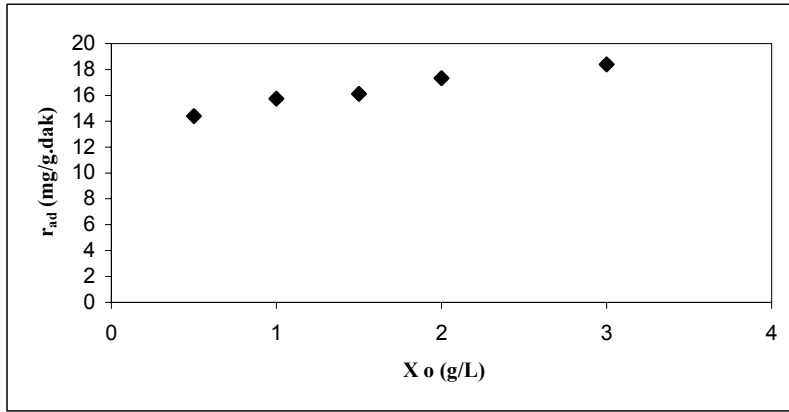
**Şekil 4.4:** Farklı biyosorbent derişimi değerlerinde adsorplanan AR 274 derişiminin zamanla değişimi (sıcaklık 25°C, pH=3.0, 100 mg/L başlangıç boya derişimi, 150 rpm)



**Şekil 4.5:** Biyosorbent derişiminin adsorplanan AR 274 derişimi ve dengede birim biyosorbent kütlesi başına adsorplanan AR 274 miktarı üzerine etkisi (25°C, pH=3.0, 100 mg/L başlangıç boya derişimi ve 150 rpm)

Çizelge 4.2'den de görüldüğü gibi biyosorbent derişimi 0.5'ten 3g/L'ye arttırıldığında adsorplanan boya derişimi yüzdesi 76.05'den 95.21 mg/L'ye artmıştır. Bu durum adsorbent miktarının artmasıyla boyanın bağlanacağı aktif bölgelerdeki artışın bir sonucudur. Ancak AR 274 adsorpsiyon miktarları, adsorplanan derişimine zıt bir eğilim göstermektedir. Biyosorbent derişiminin 0.5'ten 3.0g/L'ye artmasıyla birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan boya miktarı 153.84'ten 31.74 mg/g değerine düşmüştür. Gözlenen bu etki pek çok faktörün bir sonucu olabilir. Bunlardan en önemlisi adsorpsiyon reaksiyonu sırasında adsorpsiyon bölgelerinin doygunluğa ulaşmamasıdır. Adsorpsiyon, adsorbent miktarındaki artışla orantılı olarak artmaz ve bunun sonucunda adsorbent düşük kapasiteyle kullanılmış olur. Bir

diğer sebep ise sorbent taneciklerinin yüksek derişimlerde yumaklaşması ve böylece yüzey alanında bir azalma ile difüzyon yolu uzunluğunda bir artışın meydana gelmesidir. Sonuç olarak, belirli miktardaki çözünenin adsorpsiyonu çözeltinin tek bir kesikli kap yerine her bir basamakta süzme işlemi yapılmak suretiyle ardarda kesikli kaplara bölünerek işlenmesi adsorbentın daha ekonomik olarak kullanılmasını sağlayacaktır [67]. AR 274'ün *D.varia*'ya biyosorpsiyonunda optimum biyosorbent derişimi 0.5 g/L olarak bulunmuştur.



**Şekil 4.6:** AR 274'ün *D.varia*'ya biyosorpsiyonunda biyosorbent derişiminin başlangıç adsorpsiyon hızına etkisi.

**Çizelge 4.2:** AR 274'ün *D.varia*'ya adsorpsiyonunda adsorplanan ve % miktarlarının biyosorbent derişimi ile değışimi.

X <sub>o</sub> (g/L)	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0
%	76.05	83.7	84.71	90.04	95.21
q <sub>d</sub> (mg/g)	153.84	84.0	56.47	45.02	31.74

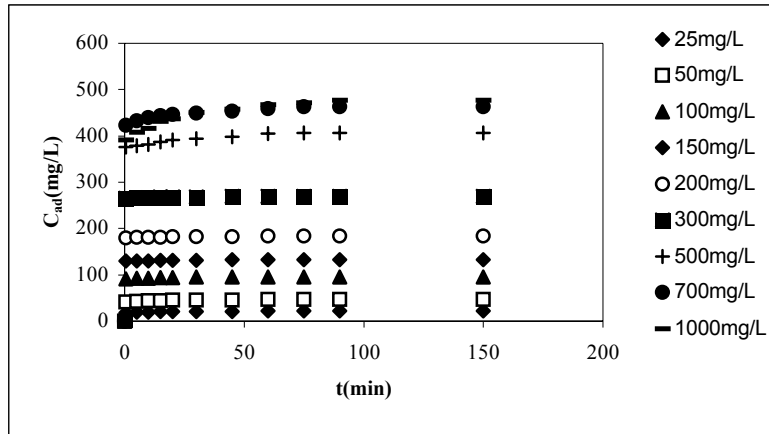
#### 4.1.3 Başlangıç AR 274 Derişiminin Etkisi

Adsorpsiyon hızı, başlangıç boya derişiminin bir fonksiyonudur. Başlangıç derişimi boyanın sulu ve katı fazlar arasındaki tüm kütle aktarım dirençlerini yenmesi için gerekli olan sürücü gücü sağlar. Bu durumda başlangıç boya derişimi arttıkça birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan miktarı da artmalıdır. Gerçekten başlangıç AR 274 derişiminin 25 mg/L'den 1000 mg/L'ye artışı ile q<sub>d</sub> 45.06'dan 954.63 mg/g değerine yükselmiştir (Çizelge 4.3). 700 mg/L başlangıç AR 274

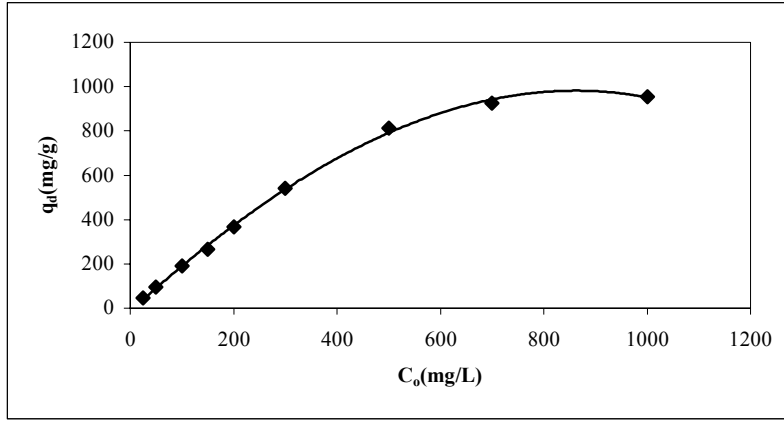


derişimi değerinden sonra, adsorpsiyon bölgelerinin doğunluğa ulaşması ve sorbente bağlanan boyarmadde molekülleri ile adsorplanmadan kalan moleküller arasında kurulan dengenin bir sonucu olarak giderimde önemli bir artış gözlenememektedir.

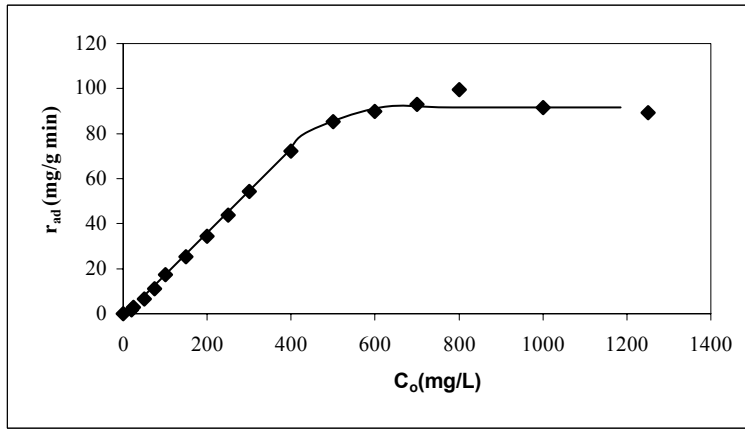
Sonuç olarak *D.varia* geniş bir başlangıç boya derişimi aralığında kullanılabilirse de, çok yüksek derişimlerde boyarmadde içeren atıksuların seyreltilmesi giderim prosesini daha verimli hale getirecektir. Şekil 4.7 ve 4.8’de görüldüğü gibi AR 274’ün *D.varia*’ya biyosorpsiyonu sisteminde zamanla önce adsorplanan boya miktarında artış ve daha sonra bir doğunluk platosu gözlenmiştir. Farklı başlangıç boya derişimleri için (25-1000 mg/L) çizilen eğrilerde düşük boya derişimleri için ilk 5 dakikada dengeye ulaşılmış, yüksek başlangıç boya derişimlerinde dengeye ulaşmak için gereken süre artmıştır. Artan başlangıç boyarmadde derişimi ile adsorpsiyon hızının değişimi ise Şekil 4.9’da verilmiştir.



**Şekil 4.7:** Farklı başlangıç derişimlerinde AR 274’ün adsorpsiyonunun zamanla değişimi.



**Şekil 4.8:** Başlangıç boyarmadde derişiminin birim biyosorbent kütlesi başına dengede adsorplanan boya miktarı (mg/g) üzerine etkisi



**Şekil 4.9:** Başlangıç boyarmadde derişiminin adsorpsiyon hızına etkisi

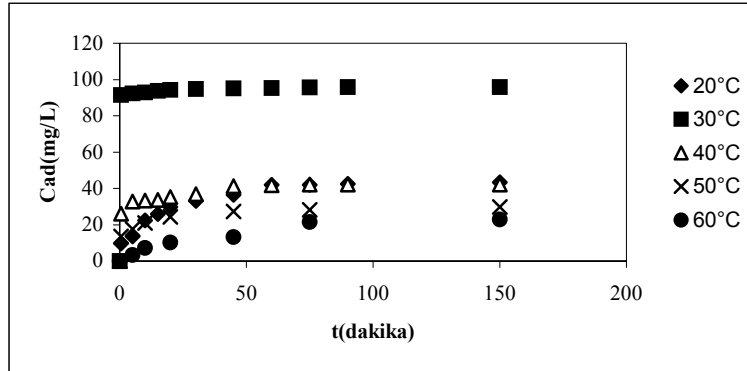
**Çizelge 4.3:** AR 274'ün *D.varia* birim kütlesi başına adsorpsiyonunun boyarmadde derişimi ile değişimi.

C <sub>0</sub> (mg/L)	25	50	100	150	200	300	500	700	1000
%	61.05	77.46	89.99	85.77	87.51	90.48	94.85	77.01	59.36
q <sub>d</sub> (mg/g)	45.06	94.66	191.4	266.62	367.66	540.12	813.20	925.28	954.63

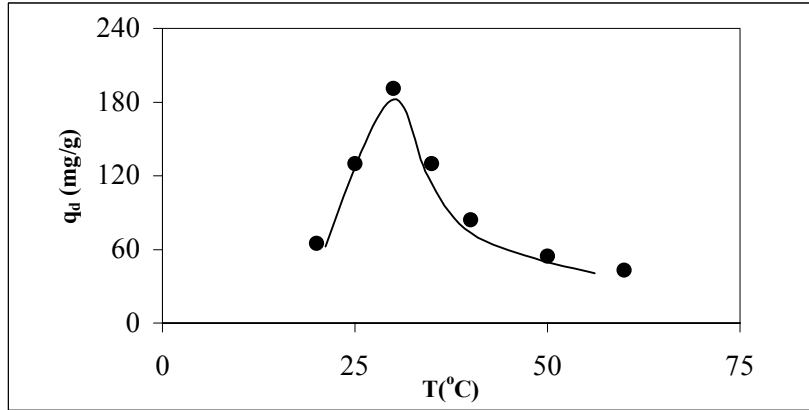
#### 4.1.4 Sıcaklığın etkisi

Tekstil endüstrisinde boyama ve terbiye işlemlerinin yapıldığı fabrikalar, atıksularını genellikle soğutulmaksızın alıcı ortama verirler. Atıksu sıcaklığı, adsorpsiyon kapasitesini olduğu kadar adsorpsiyon hızını da etkileyen bir faktördür [68].

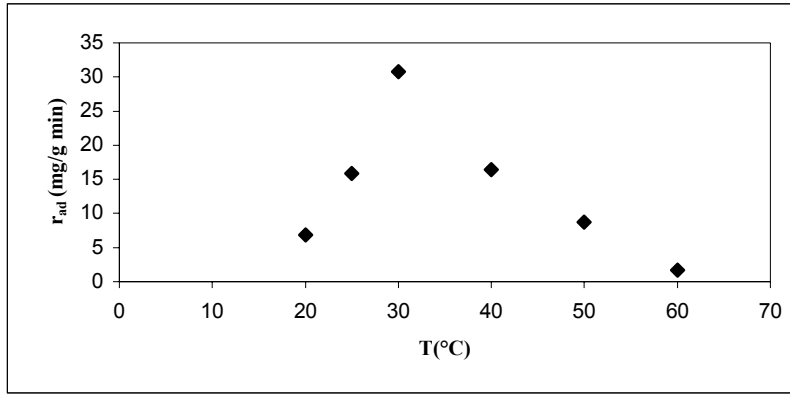
Ortam sıcaklığının AR 274'ün *D.varia*'ya biyosorpsiyonu üzerine etkisi kesikli sistemde 0.5 g/L biyosorbent derişimi, 100 mg/L boya derişimi, pH=3.0 ve 150 rpm karıştırma hızı için incelenmiş ve adsorplanan AR 274 deriminin zamanla değişimi Sekil 4.10'da sunulmuştur. İnaktif biyokütle üzerine AR 274'ün biyosorpsiyonunda optimum sıcaklık 30°C olarak belirlenmiştir (Şekil 4.11). Sıcaklık arttırıldığında, azalan yüzey aktivitesine bağlı olarak dengede adsorplanan madde miktarında bir azalma gözlenmektedir. Çizelge 4.4'de görüldüğü gibi dengede adsorplanan madde miktarı ve giderim yüzdeleri 30°C'de sırasıyla 191.4 mg/g ve %91.97 ile en yüksek değerlerine ulaşmıştır. Sıcaklığın 30°C'den 60°C'ye arttırılmasıyla dengede adsorplanan madde miktarında gözlenen azalma AR 274'ün *D.varia*'ya biyosorpsiyonu prosesinin ekzotermik olduğunu düşündürmektedir (Şekil 4.11). Sabit derişimdeki çözünen adsorpsiyonunda sıcaklık artışıyla gözlenen azalma adsorplayıcı-adsorplanan sisteminin doğasıyla açıklanabilir. Bu tip bir adsorpsiyon sistemi tersinirdir ve adsorpsiyonun sıcaklığa bağımlılığı desorpsiyonunkinden daha azdır. Ayrıca sıcaklığın artışı ile AR 274 moleküllerinin *D.varia*'nın iç yapısında daha fazla bağlanmalarını engelleyecek bir takım değişikliklerin olduğu da düşünülebilir.



**Şekil 4.10:** Farklı sıcaklık değerlerinde adsorplanan AR 274 derişiminin zamanla değişimi (100 mg/L başlangıç boya ve 1g/L biyosorbent derişimi, pH 3.0, 150rpm)



Şekil 4.11: Sıcaklığın dengede adsorplanan boyarmadde miktarı üzerine etkisi



Şekil 4.12: Sıcaklığın başlangıç biyosorpsiyon hızına etkisi

**Çizelge 4.4:** AR 274'ün *D.varia* birim kütlesi başına adsorpsiyonu ve giderim yüzdelerinin sıcaklıkla değişimi.

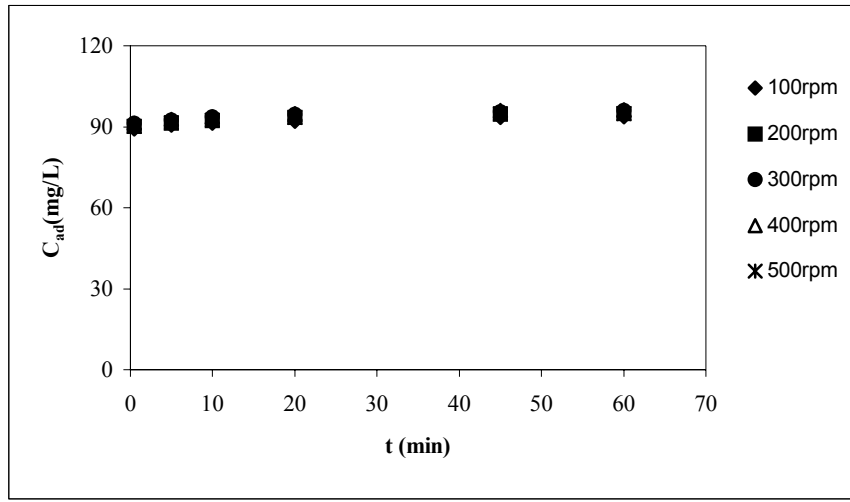
T(°C)	20	25	30	40	50	60
%	34.98	64.86	95.70	40.33	33.08	20.89
q <sub>d</sub> (mg/g)	65.02	129.72	191.40	84.32	54.56	42.88

#### 1.1.5 Karıştırma Hızının Etkisi

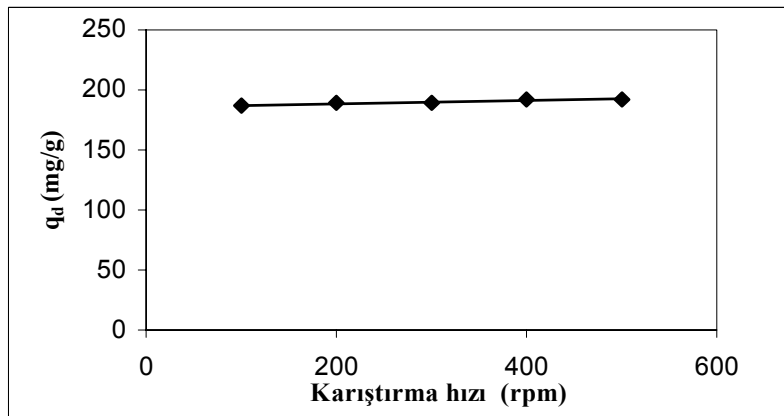
Farklı karıştırma hızlarında adsorplanan AR 274 derişiminin zamanla değişimi Şekil 4.13'de görülmektedir. Karıştırma hızının dengede adsorplanan boyarmadde miktarı ve başlangıç biyosorpsiyon hızına etkisi sırasıyla Şekil 4.14 ve 4.15'de sunulmuştur. Yapılan deneyler sonucunda AR 274'ün *D.varia*'ya

biyosorpsiyonunda karıştırma hızının etkin bir parametre olmadığı belirlenmiştir. Çizelge 4.5’den de görüldüğü gibi farklı karıştırma hızları için bulunan  $q_d$  (mg/g) değerleri 30°C’de 150 rpm için bulunan sonuçlarla uyum içerisinde.

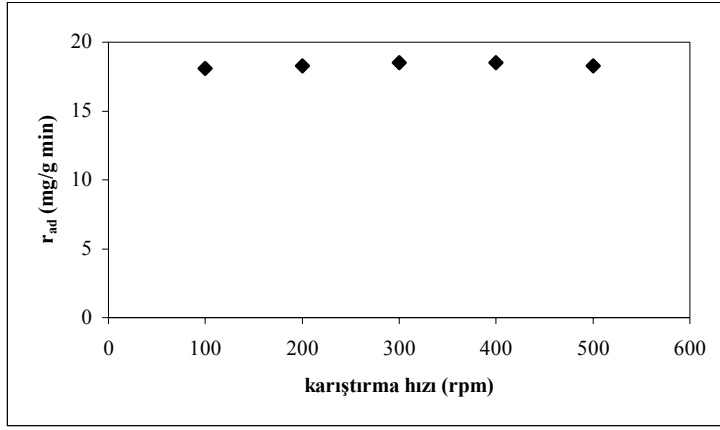
İyi karıştırılan kesikli bir sistemde sorbent taneciğini çevreleyen film tabakası ve dolayısıyla dış kütle aktarım direnci oldukça azaltılmıştır. O halde, elde edilen bu sonuçlar çalışılan biyosorpsiyon prosesi için hız belirleyici basamağın dış kütle aktarım basamağı olmadığını akla getirmektedir.



**Şekil 4.13:** Farklı karıştırma hızlarında adsorplanan AR 274 derişiminin zamanla değişimi (pH=3.0,  $X_0=0.5$  g/L,  $C_0=100$  mg/L, 30°C)



**Şekil 4.14:** Karıştırma hızının dengede adsorplanan boyarmadde miktarı üzerine etkisi (pH=3.0,  $X_0=0.5$  g/L,  $C_0=100$ mg/L, 30°C)



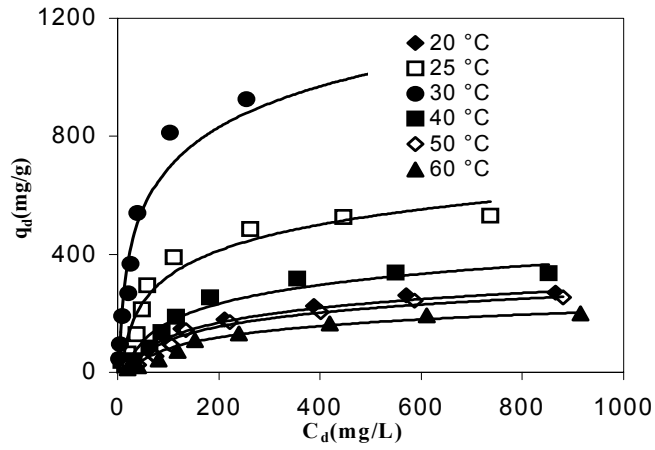
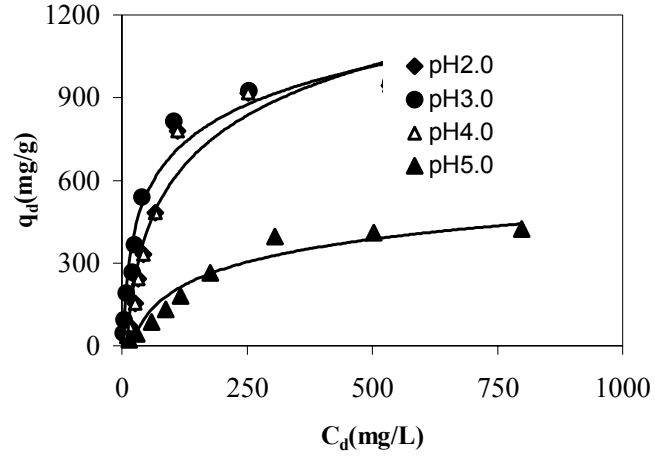
**Şekil 4.15:** Karıştırma hızının başlangıç biyosorpsiyon hızına etkisi (pH=3.0,  $X_0=0.5$  g/L,  $C_0=100$ mg/L, 30°C)

**Çizelge 4.5:** AR 274'ün *D.varia* birim kütlesi başına adsorpsiyonu ve giderim yüzdelерinin karıştırma hızıyla değişimi (pH=3.0,  $X_0=0.5$  g/L,  $C_0=100$ mg/L, 30°C)

KH (rpm)	100	200	300	400	500
%	91.43	91.70	91.89	95.95	92.39
$q_d$ (mg/g)	186.72	189.06	189.44	191.9	192.28

## 4.2 SICAKLIK VE pH'A GÖRE ADSORPSİYON DENGESİNİN MODELLENMESİ

Bu kısımda adsorpsiyon dengesine başlangıç pH ve sıcaklığın etkilerini belirlemek amacıyla farklı sıcaklık ve başlangıç pH değerlerinde elde edilen verilerin Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson ve Temkin izoterm modellerine uygunluğu araştırılarak, AR 274 boyasının *D.varia*'ya biyosorpsiyonunda her bir izoterm ait izoterm sabitleri Polymath 4.1 yazılımı, 'Doğrusal-olmayan Regrasyon' programı yardımı ile hesaplanmıştır. Farklı sıcaklık ve başlangıç pH değerleri için denge izotermeleri sırasıyla Şekil 4.16 a) ve b)'de verilmiştir.



**Şekil 4.16:** AR 274'ün *D.varia*'ya biyosorpsiyonunda deneysel denge izotermi  
a) başlangıç pH b) sıcaklık

Farklı izoterm modellerinden hangisinin deneysel verilere en iyi uyumu sağladığını belirlemek amacıyla 'Doğrusal Regresyon Analizi' kullanılmıştır. Ancak doğrusal olmayan denklemlerin lineerleştirilmesi hataları da beraberinde getirir [69]. Bu nedenle son yıllarda, hataların farkları karelerinin toplamı (ERRSQ), Hibrid hata fonksiyonu, Marquardt yüzde standart sapma, ortalama bağlı hata gibi çeşitli hata analiz metodları geliştirilmiştir [12,68,69]. Bu bölümde yapılan AR 274

biyosorpsiyonunun denge modellemesinde 4 farklı izoterm modeli için Poymath 4.1 yazılımı kullanılmış; farklı sıcaklık ve pH değerlerinde elde edilen 4 farklı izoterme ait denge parametreleri sırasıyla Çizelge 4.6 ve 4.7’de sunulmuştur.

ERRSQ analizine göre AR 274 boyasının *D.varia*’ya biyosorpsiyonunun Langmuir izotermine daha iyi uyum sağladığı, maksimum giderim kapasitesinin başlangıç pH’ı 3.0 ve 30°C’de yaklaşık 2000 mg/g olduğu belirlenmiştir. 30°C’nin üzerine çıkıldığında ise sıcaklıktaki artışla maksimum adsorplama kapasitesinde bir azalma gözlenmiştir. Elde edilen maksimum tek tabaka biyosorpsiyon kapasitesi, boya adsorpsiyonunda kullanılan bazı biyosorbentlerle karşılaştırıldığında oldukça yüksektir. Literatürde *A.niger* ile Acid Blue 29 boyasının gideriminde maksimum kapasite 6.63 mg/g [30], dört farklı asidik boyanın *P.luteola* ile gideriminde *P.luteola*’nın maksimum boya giderim kapasitesi 18.6 mg/g [42] Reactive Orange 16 boyasının inaktif *R.arrhizus*’a adsorpsiyonunda maksimum kapasite 200 mg/g [3] olarak verilmiştir. Oldukça pahalı bir adsorbent olan aktifleştirilmiş karbon atıksulardan boyarmadde gideriminde kullanılmış ve % 99’luk verim elde edilmiştir [70]. Linyit karbonu da aynı amaçla kullanılabilir ancak giderim verimi daha düşüktür [70]. Belirtilen ortam koşullarında elde edilen tüm  $Q^0$  değerleri beklenildiği gibi  $q_e$  değerlerinden yüksektir.  $n$  değerlerinin 1’den büyük ( $1/n < 1$ ) olması AR 274 moleküllerinin *D.varia*’ya afinitesinin yüksek olduğunu gösterir. AR 274 boyasının *D.varia*’ya biyosorpsiyonunda çalışılan tüm sıcaklıklar için  $\beta$  değerlerinin 1’e yakın olması izotermin Langmuir modeline yaklaştığını göstermektedir.

İzoterm eğrilerinin şekli, bir adsorpsiyon sisteminin ‘istemli’ veya ‘istemsiz’ oluşu ile ilgili bilgi verebilir. Bunun için boyutsuz bir sabit olarak ayırma faktörü veya denge parametresi ( $R_L$ ) tanımlanmıştır:

$$R_L = 1/(1+K_a C_o) \quad (4.1)$$

Burada  $R_L$  izotermin şeklini gösteren boyutsuz ayırma faktörüdür.  $R_L > 1$  ise izoterm istemsiz,  $R_L = 1$  ise izoterm doğrusal,  $0 < R_L < 1$  ise izoterm istemli ve  $R_L = 0$



ise geri dönüşümsüzdür [71,72,73]. Çizelge 4.6'dan da anlaşılacağı gibi düşük derişimlerde neredeyse doğrusal bir izoterm elde edilmekte, derişim yükseldikçe  $R_L$  değerleri tüm sıcaklıklar için azalmaktadır. Bu durum adsorpsiyonun yüksek başlangıç derişimlerinde, düşük derişimlere oranla daha istemli olması ile açıklanabilir. En düşük  $R_L$  değerine optimum sıcaklık değerinde ulaşılmıştır.

**Çizelge 4.8:** Farklı sıcaklıklar için boyutsuz ayırma sabiti değerleri ( $R_L$ )

Co(mg/L)	25	50	100	150	200	300	500	700	1000
20°C	0.928	0.865	0.763	0.682	0.617	0.518	0.392	0.315	0.244
30°C	0.818	0.692	0.529	0.428	0.359	0.272	0.183	0.138	0.101
60°C	0.939	0.884	0.793	0.719	0.657	0.561	0.434	0.354	0.277

**Çizelge 4.6:** Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson and Temkin izotermlerine ait adsorpsiyon sabitlerinin farklı sıcaklıklardaki karşılaştırması.

T °C	K <sub>F</sub>	n	ERRSQ	Q <sup>o</sup>	K <sub>a</sub> (x10 <sup>3</sup> )	ERRSQ	K <sub>RP</sub>	a	β	ERRSQ	A	B	ERRSQ
20	2.559	1.362	24159	398.81	3.12	13283	2.421	0.0535	0.85	10487	0.069	70.62	33689
25	11.366	1.451	22698	588.23	8.86	14472	9.848	0.0639	0.95	16987	0.128	126.97	34258
30	24.767	1.247	21587	1999.99	7.25	12479	33.838	0.0781	0.85	17852	0.317	200.07	31574
35	8.042	1.267	23659	769.22	7.12	13358	10.946	0.0638	0.95	19854	0.117	136.18	38951
40	4.718	1.433	20581	624.94	2.58	15947	3.887	0.0673	0.85	14512	0.062	92.05	36523
50	2.544	1.373	22184	333.33	3.62	16452	1.996	0.0519	0.80	13258	0.048	68.23	34157
60	1.637	1.322	24789	270.27	2.63	10781	1.465	0.0432	0.75	156241	0.042	55.45	36255

**Çizelge 4.7:** Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson and Temkin izotermlerine ait adsorpsiyon sabitlerinin farklı başlangıç pH değerlerindeki karşılaştırması.

pH	$K_F$	n	ERRSQ	$Q^0$	$K_a (x 10^3)$	ERRSQ	$K_{RP}$	a	$\beta$	ERRSQ	A	B	ERRSQ
2	8.989	1.105	21485	1666.67	5.321	12584	12.257	0.0636	0.80	10245	0.098	259.66	33487
2.5	11.258	1.098	23954	1712.54	6.879	11547	20.514	0.0695	0.83	11476	0.124	244.17	32157
3	24.767	1.247	21587	1999.99	7.25	12479	33.838	0.0781	0.85	17852	0.317	200.07	31574
3.5	9.148	1.063	20584	1532.69	5.997	13529	18.956	0.0649	0.85	12348	0.116	240.75	34120
4	8.487	1.008	21478	1425.45	6.378	12966	11.744	0.0628	0.80	16259	0.097	261.48	33165
5	1.439	1.008	22361	1110.42	1.365	15478	2.537	0.0524	0.70	10985	0.051	119.54	31952
6.5	1.525	0.999	26598	948.75	0.985	13952	3.587	0.0321	0.74	11426	0.034	122.61	34890

### 4.3 KİNETİK PARAMETRELERİN BELİRLENMESİ

#### 4.3.1 Sınır Tabaka Difüzyon Modeli

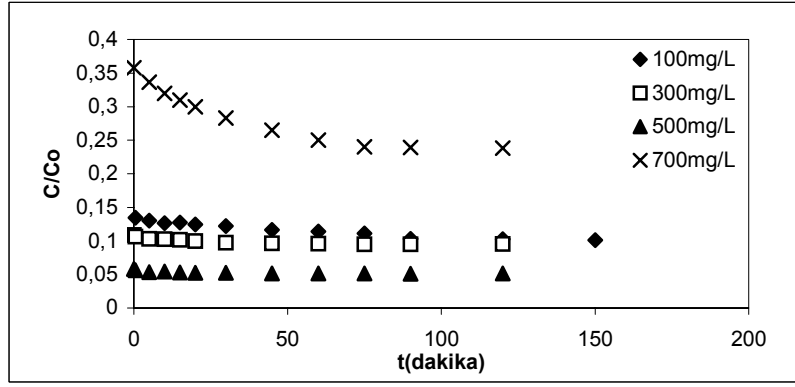
AR274'ün *D.varia*'ya biyosorpsiyonunda farklı parametreler için zamana karşı  $C/C_0$  oranları çizilmiş ve Şekil 4.17'de sunulmuştur. Bu eğrilerin  $t \rightarrow 0$  için çizilen teğetlerinin eğiminden hesaplanan dış kütle aktarım katsayıları ( $\beta_L$ ) Çizelge 4.9'da verilmiştir. Dış kütle aktarım katsayıları sürücü gücün artışına bağlı olarak artan AR274 derişimi ile azalmakta, aksine biyosorbent taneciklerinin topaklaşması sonucunda etkin yüzey alanının azalmasına bağlı olarak artan biyosorbent derişimi ile artmaktadır. Yüksek  $\beta_L$  değerleri kütle aktarım direncindeki azalmaya işaret etmektedir. Film transferinin adsorpsiyon prosesinin yalnızca ilk birkaç dakikasında etkin olduğu düşünülmektedir. Ayrıca Çizelge 4.9'dan görüldüğü gibi dış kütle aktarım katsayıları karıştırma hızı ile değişmemekte ve bu durum denge gideriminde karıştırma hızının etkisi için bulunan sonucu doğrulamaktadır.

#### 4.3.2 Weber-Morris Modeli

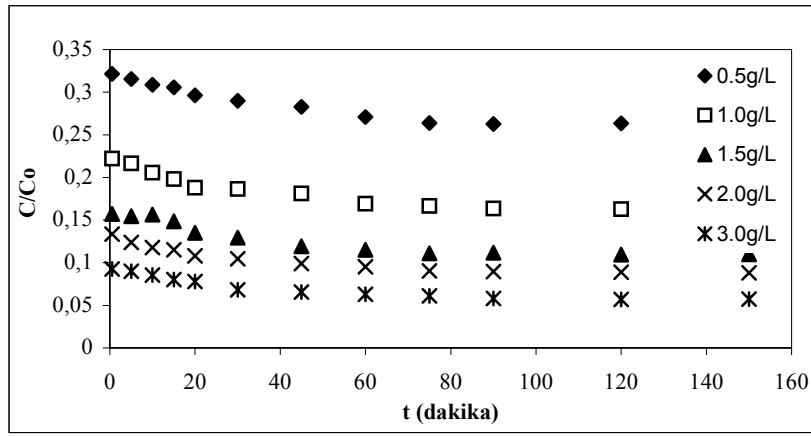
Weber-Morris modeli farklı parametreler için deneysel verilere uygulanmış ve Şekil 4.18'de verilmiştir. Tanecik içi difüzyon için hız sabiti değerleri farklı başlangıç boya, biyosorbent derişimi ve çalkalama hızları için  $t^{1/2}$ ye karşı çizilen  $q$  değerlerinin lineer kısmının eğiminden bulunmuş ve sonuçlar Çizelge 4.9'de sunulmuştur. Çizelge 4.9'dan görüldüğü gibi  $K_i$  değerleri biyosorbent derişimindeki artışla azalmış, başlangıç boya derişimleriyle artmış ve farklı karıştırma hızları için sabit kalmıştır. Başlangıç boya derişimi ile tanecik içi difüzyon katsayısındaki artış çeşitli araştırmacılar tarafından da rapor edilmiştir [5,6,13,22].

**Çizelge 4.9:** Farklı başlangıç boyarmadde derişimi, biyosorbent derişimi ve karıştırma hızları için dış kütle aktarım katsayıları ve iç difüzyon katsayılarının karşılaştırması

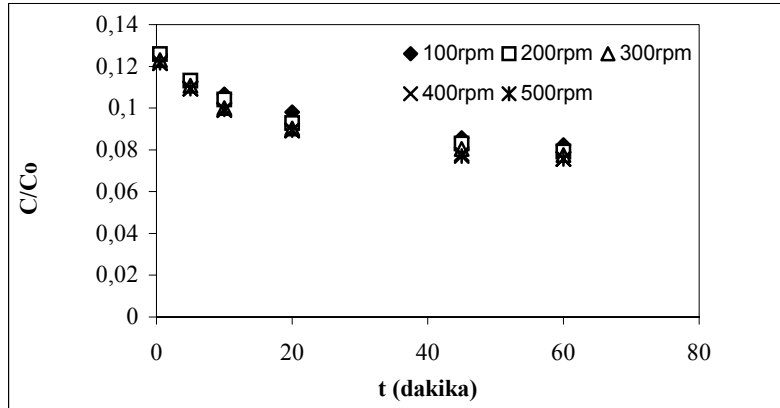
	Başlangıç boya der. (mg/L)				Biyosorbent derişimi (g/L)				Karıştırma hızı (rpm)				
	100	300	500	700	0.5	1	2	3	100	200	300	400	500
$\beta_L$	0.177	0.172	0.148	0.120	0.136	0.156	0.175	0.182	0.1772	0.1773	0.1776	0.1781	0.1785
$R^2$	0.95	0.96	0.95	0.93	0.97	0.96	0.98	0.98	0.96	0.97	0.94	0.95	0.97
$K_i$	1.74	4.34	8.49	9.57	1.69	1.17	0.66	0.32	1.7491	1.7498	1.7506	1.7518	1.7522
$R^2$	0.91	0.93	0.95	0.91	0.95	0.94	0.97	0.96	0.95	0.91	0.97	0.95	0.96



a)

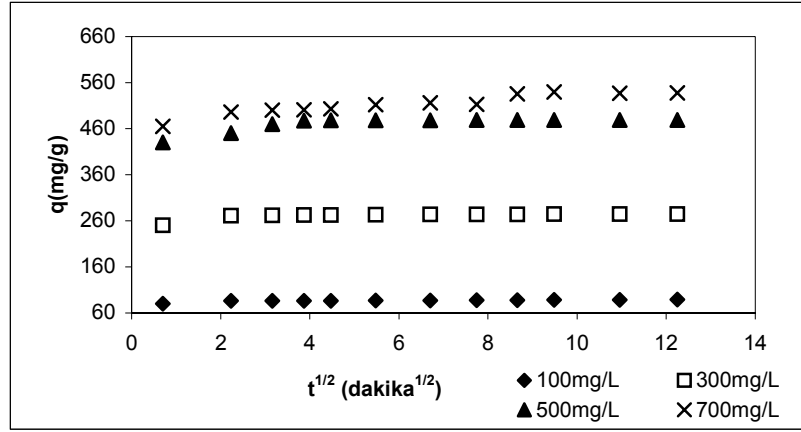


b)

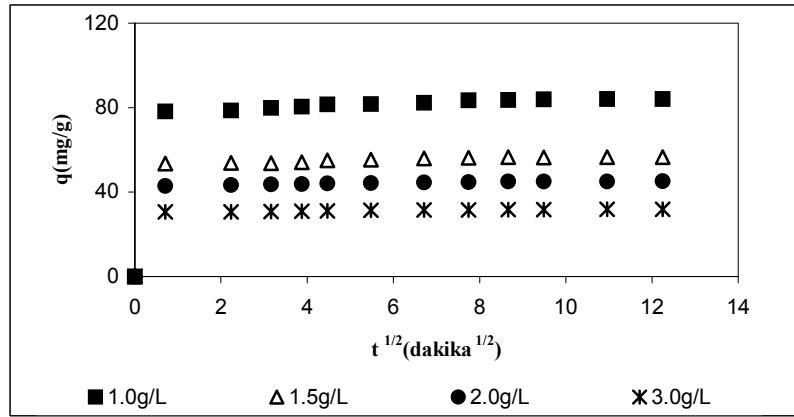


c)

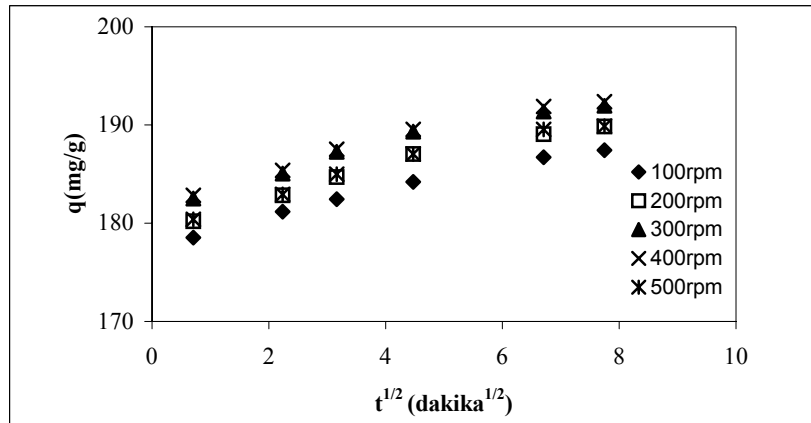
Şekil 4.17: Sınır tabaka difüzyon modeli a) AR 274 derişimi b) X<sub>0</sub> c) KH



a)



b)

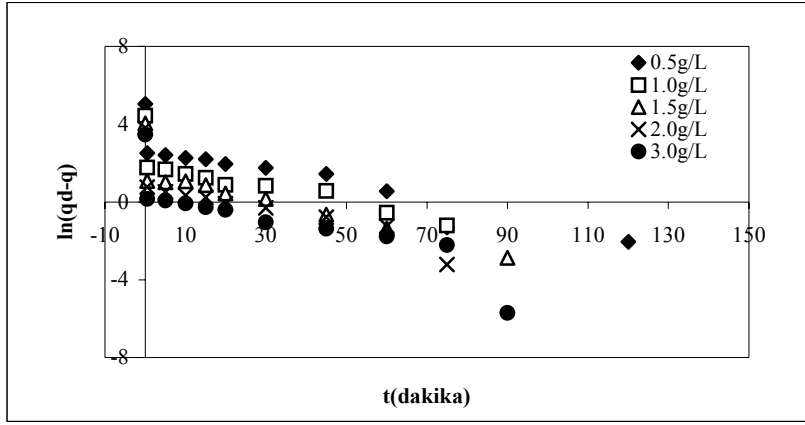


c)

Şekil 4.18: Weber-Morris Modeli a) AR 274 derişimi b) Xo c) Karıştırma hızı

#### 4.3.3. Biyosorpsiyon Kinetiğinin Modellenmesi

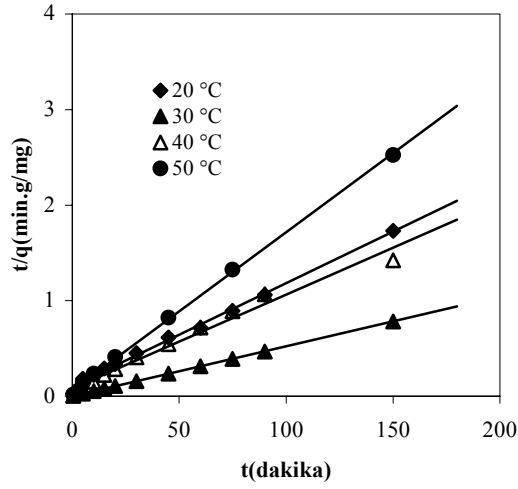
Yalancı-birinci mertebe Lagergren eşitliğı kullanılarak kinetik sabitlerin bulunması amacıyla zamana karşı  $\ln(q_d - q)$  değerleri farklı sıcaklık, başlangıç pH, biyosorbent derişimi ve karıştırma hızı için grafiklendirilmiş ve farklı biyosorbent derişimleri için Şekil 4.19 da sunulmuştur. Çalışılan tüm parametreler için birinci mertebe Lagergren eşitliğinin deneysel verilere uygulanmasıyla elde edilen korelasyon katsayılarının oldukça düşük çıkması, AR 274-*D.varia* sisteminin yalancı-birinci mertebe Lagergren eşitliğine uymadığını gösterir.



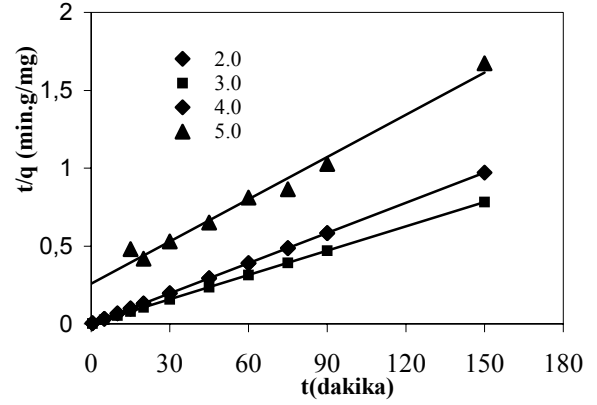
**Şekil 4.19:** Lagergren'in pseudo-birinci mertebe kinetik modelinin deneysel biyosorbent derişimi verilerine uygulanması.

AR 274'ün *D.varia*'ya biyosorpsiyonunun yalancı-ikinci mertebe kinetik modele uygunluğunu araştırmak amacıyla farklı sıcaklık, başlangıç pH, biyosorbent derişimi ve karıştırma hızı için t'ye karşı t/q değerleri grafiklenmiş ve sırasıyla Şekil 4.20 a,b,c,d' de sunulmuştur. Elde edilen doğruların eğim ve kaymalarından yalancı-ikinci mertebe hız sabiti ( $k_{2ad}$ ) ve hesaplanan denge değerleri ( $q_{d,cal}$ ) farklı sıcaklık, başlangıç pH değerleri için Çizelge 4.10' da verilmiştir. Sıcaklığın 30°C' dan 60°C'ye artmasıyla  $k_{2ad}$  değerlerinde gözlenen azalma, AR 274'ün *D.varia*'ya biyosorpsiyonu prosesinin bu sıcaklık aralığında egzotermik karakterini göstermektedir. Tüm korelasyon katsayılarının 0.99'dan büyük olması ve çalışılan tüm parametreler için deneysel  $q_d$  ile hesaplanan  $q_{d,cal}$  değerleri arasındaki uyum, AR 274'ün *D.varia*'ya biyosorpsiyonunun yalancı-ikinci mertebe kinetik modele çok iyi uyduğunu göstermektedir.

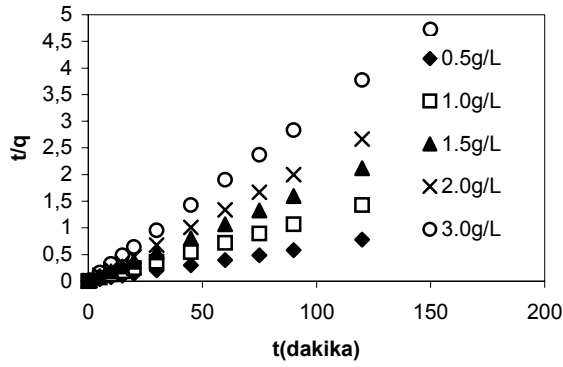




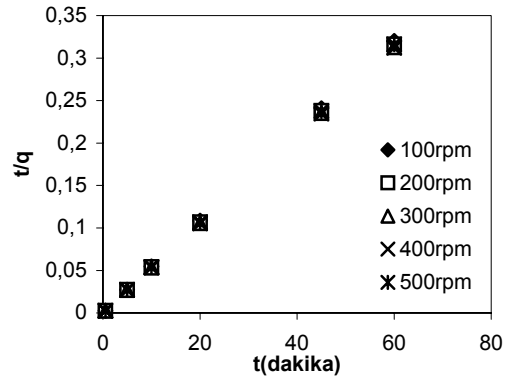
a)



b)



c)



d)

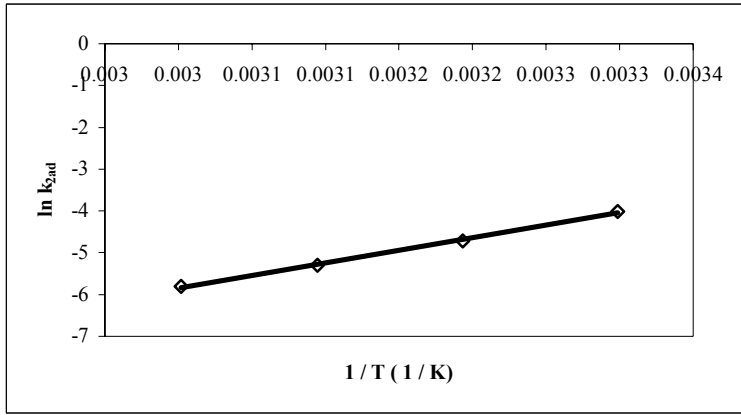
**Şekil 4.20:** Yalancı-ikinci mertebe kinetik modeli a) sıcaklık b) başlangıç pH c)  $X_0$   
d) karıştırma hızı

**Çizelge 4.10:** Farklı sıcaklık ve pH değerlerinde elde edilen yalancı -ikinci mertebe hız sabitleri, deneysel ve hesaplanan  $q_d$  değerleri ve korelasyon katsayıları

	Sıcaklık(°C)					Başlangıç pH			
	20	30	40	50	60	2	3	4	5
$q_d$ (mg/g)	65.02	191.4	84.32	54.56	42.88	154.14	191.4	154.67	86.72
$q_{d,cal}$ (mg/g)	67.14	192.30	86.20	60.04	40.07	153.84	192.30	152.18	92.15
$k_{2ad}$	0.007	0.018	0.009	0.005	0.003	0.016	0.018	0.016	0,009
$R^2$	0.995	1.000	0.999	0.999	0.999	1.000	1.000	0.999	0.997

#### 4.3.4. Aktivasyon Enerjisinin bulunması

Bölüm 2.4’de açıklandığı gibi yalancı-ikinci merteye hız sabiti sıcaklığın bir fonksiyonudur. Aktivasyon enerjisinin büyüklüğü biyosorpsiyonun çeşidi hakkında bir fikir verebilir. Moleküller arası çekim kuvvetlerinin zayıf olduğu fiziksel adsorpsiyon için aktivasyon enerjisi değeri 1 kcal/mol’den (4.2 kJ/mol) daha düşüktür. Kimyasal adsorpsiyonda ise bu değer yaklaşık kimyasal reaksiyon ısısı mertebesindedir (5-100 kcal/mol veya 21-420 kJ/mol). AR 274’ün *D.varia*’ya biyosorpsiyonu için aktivasyon enerjisi 1/T değerlerine karşı  $\ln k_{2,ad}$  grafiğinden (Şekil 4.21) elde edilen doğrunun eğiminden  $-50.136$  kJ/mol ( $R^2 = 0.9984$ ) olarak bulunmuştur. Bu değer AR 274’ün *D.varia*’ya biyosorpsiyonu prosesi için aktivasyon enerjisinin kemisorpsiyon mertebesinde olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.21: Aktivasyon enerjisinin hesaplanması

#### 4.4 TERMODİNAMİK PARAMETRELERİN BELİRLENMESİ

Standart serbest enerji ( $\Delta G^\circ$ ), entalpi değişimi ( $\Delta H^\circ$ ) ve entropi değişimi ( $\Delta S^\circ$ ), adsorpsiyon prosesinin fizibilitesi ve karakterini belirleyen parametrelerdir. Prosesin Gibb’s serbest enerji değişimi denge sabitine aşağıdaki eşitlikle bağlıdır:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (4.2)$$

Termodinamik yasalarına göre sabit sıcaklıkta Gibb's serbest enerji değişimi, entalpi değişimi ( $\Delta H^0$ ) ve entropi değişimi ( $\Delta S^0$ )' ne bağlı olarak da ifade edilebilir [74]:

$$\ln K_c = (\Delta S^0 / R) - (\Delta H^0 / RT) \quad (4.3)$$

Burada  $K_c$  denge sabitidir ve dengede adsorplanan boyarmadde derişiminin dengede adsorplanmadan kalan boyarmadde derişimine oranı ( $C_{ad,d} / C_d$ ) olarak tanımlanabilir [38]. AR 274'ün *D.varia*'ya biyosorpsiyonunda entalpi değişimi ( $\Delta H^0$ ) ve entropi değişimi ( $\Delta S^0$ ) değerleri  $1 / T$  'ye karşı çizilen  $\ln K_c$  doğrusunun eğim ve kaymasından hesaplanmıştır (şekil 4.22). Termodinamik parametrelerin hesaplanan değerleri Çizelge 4.11'de verilmiştir. Elde edilen negatif  $\Delta G^0$  değerleri adsorpsiyon prosesinin fizibilitesinin ve anlık doğasının bir göstergesidir.  $\Delta H^0$ 'nin negatif değerleri ise AR 274'ün *D.varia*'ya biyosorpsiyonu prosesinin ekzotermik olduğunu ihtimalini doğrulamaktadır. Negatif  $\Delta S^0$  değerleri adsorplanan türün serbestlik derecesindeki azalmaya işaret eder [75]. Sıvı-katı sistemlerinde adsorpsiyon prosesi iki prosesin bileşimidir:

- a) Önceden adsorplanan çözücü (su) moleküllerinin desorpsiyonu;
- b) Boya moleküllerinin adsorpsiyonu.

20-30 °C'nin sıcaklık aralığında elde edilen  $\Delta H^0$ 'nin pozitif değerleri AR 274 moleküllerinin birden fazla su molekülü ile yer değiştirmesi gerektiği ve sonuç olarak net entalpi değişimi değerinin pozitif olmasıyla açıklanabilir. Serbest enerjinin negatif ve küçük değerleri değerleri prosesin anlık ve AR 274'ün *D.varia*'ya yüksek afinitesinin olduğunu göstermektedir.

Entropi terimi moleküllerin hareketinin serbestliği ve düzensizliğinin bir ölçüsüdür. Karıştırma moleküllerin hareketinde büyük ölçüde düzensizliği yaratan koşulları oluşturmaktadır. Örneğin kullanılan biyokütlenin parçalanması, belli bir yönde sabit duran ve boya molekülleri ile çevrelenen biyokütleye göre çok daha fazla

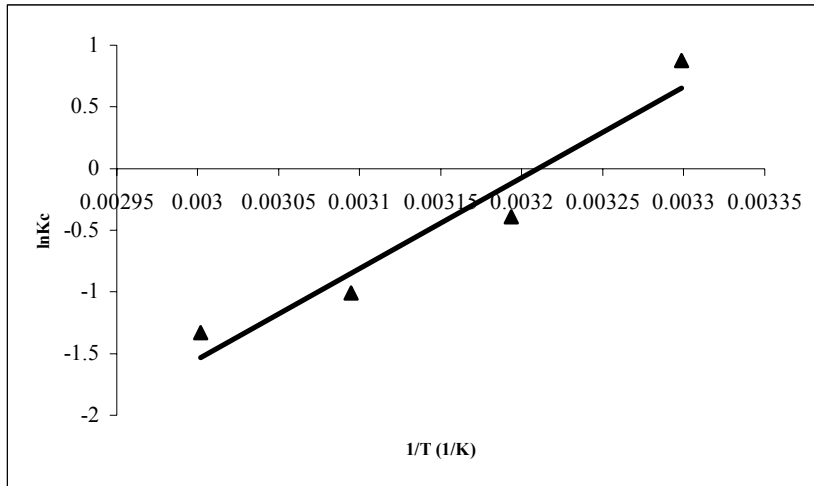
hareket alanına sahiptir. Bu durumda entropi değişiminin daima pozitif, dolayısı ile eşitlik 43 deki  $\Delta G^\circ$  teriminin daima negatif olması beklenir.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (4.4)$$

Sıcaklıktaki artışla entropi değişimi artacak, buna bağlı olarak  $\Delta G^\circ$  terimi küçülecek ve karışma kolaylaşacaktır. Ayrıca  $\Delta H^\circ$  negatif veya sıfır veya pozitif değerde ise sayısal değeri  $T\Delta S^\circ$ 'den küçük olmalıdır. Aksi halde  $\Delta G^\circ$  değeri azalmaz ve bu sistemde özellikle yüksek sıcaklıklarda olduğu gibi karışma zorlaşır. Gerçek sistemlerde  $\Delta H^\circ$  değeri genellikle pozitif bulunur ve bu değer minimuma ulaştığında en iyi karışma koşullarına ulaşılır [62].

**Çizelge 4.11** : AR 274'ün *D.varia* ile giderimi için termodinamik parametreler.

Temp(K)	$K_c$	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)	$-T\Delta S^\circ$	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)
303	2.417	-1.83	59.41	-61.240
313	0.6758	0.13	61.37	
323	0.3645	2.09	63.33	
333	0.2641	4.05	65.29	



**Şekil 4.22:** Van't Hoff grafiği

## 4.5 VERİLERİN İSTATİSTİKSEL DEĞERLENDİRMESİ

### 4.5.1 Factorial design 2<sup>3</sup>

Burada göz önüne alınan üç faktör (bağımsız değişken) alt ve üst sınırları belirlenmiş olan pH (2.0-6.5), sıcaklık (20-60°C) ve başlangıç AR 274 derişimidir (20-1000 mg/L). Yapılan deneylerden 8 tanesi (tekrarlarıyla birlikte 16) seçildi ve faktörlerin (değişkenlerin) olası tüm kombinasyonları kullanılarak bir matris oluşturulmuş ve değişkenlerin en yüksek ve en düşük seviyeleri sırasıyla +1 ve -1 ile gösterilmiştir (Çizelge 4.12).

Sonuçlar STATİSTİCA 5.0 yazılımı kullanılarak değerlendirilmiş ve değişkenlerin temel etkileri ile birbirleri arasındaki etkileşim belirlenmiştir. Bir değişkenin etkisi, değişken seviyesinde yapılan değişimle sistemin cevabındaki değişim olarak tanımlanır. Deneysel verilerin programa uygulanmasıyla elde edilen regresyon katsayıları, bunlara bağlı standart sapma değerleri ve etkiler Çizelge 4.13'de sunulmuştur.

**Çizelge 4.12:** AR 274 için deneme deseninin oluşturulması (biyosorbent derişimi 1,0 g/L, karıştırma hızı 150 rpm)

Faktör			q <sub>d</sub> (mg/g)		Ortalama
T	C	pH	I	II*	
1	1	1	62.5	63.7	63.1
1	1	-1	96.4	95.1	95.7
1	-1	1	57.2	55.8	56.5
1	-1	-1	80.4	82.7	81.5
-1	1	1	9.8	10.6	10.2
-1	1	-1	12.9	15	13.9
-1	-1	1	67.3	65.9	66.2
-1	-1	-1	80.5	81.3	80.9

\* deneyler tekrarlanmıştır

**Çizelge 4.13:** 2<sup>3</sup> deseni için istatistiksel parametreler.

Faktör	Katsayı	Standart hata	Etki
Ortalama	67.3	1.23	67.3
pH	-3.7	1.23	-7.4
C	10.6	1.23	21.2
T	-20.7	1.23	-41.4
CpH	-5.4	1.23	-10.8
TpH	-3.9	1.23	-7.8
TC	28.2	1.23	56.4
TCpH	0.85	1.23	1.7

2<sup>3</sup> faktöriyel deneme deseni için kullanılan matematiksel ifade:

$$q_d = A_0 + A_1 \text{pH} + A_2 C + A_3 T + A_4 \text{CpH} + A_5 \text{TpH} + A_6 \text{CT} + A_7 \text{TCpH} \quad (4.5)$$

şeklindedir. Burada A<sub>0</sub> genel ortalamayı ve A<sub>i</sub> diğer regrasyon katsayılarını ifade eder. Eşitlik 4.5'deki A<sub>i</sub> katsayılarının Çizelge 4.13'deki değerlerini yerine koyarsak:

$$q_d = 67,3 - 7,4 \text{ pH} + 21,2 C - 41,4 T - 10,8 \text{ CpH} - 7,8 \text{ TpH} + 56,4 \text{ TC} + 1,7 \text{ TCpH} \quad (4.6)$$

yazılabilir. Temel etkiler (T, C, pH) her bir değişken için ortalamadan sapma miktarının bir göstergesidir. Buna göre T'nin en düşük değerinden en yüksek değerine çıkıldığında giderim miktarı (mg/g) 41,4 oranında artmıştır. pH ve C'nin en yüksek değerinden en düşük değerine inildiğinde ise giderim miktarında sırasıyla 7,4 ve 21,2'lik bir artış gözlenmektedir. Sonuç olarak bir değişkenin etkisi pozitifse değişkenin değeri alt sınırından üst sınırına çıkarıldığında giderim miktarı artar. Ancak bir değişkenin etkisi negatifse değişkenin değeri alt sınırından üst sınırına çıkarıldığında giderim miktarı azalır.

#### 4.5.2. Varyans analizi (ANOVA)

Değişkenlerin temel etkileri bulunduktan sonra giderim miktarını önemli ölçüde etkileyen değişkenin tayini için Varyans Analizi yapılır (ANOVA). Çizelge 4.14’da değişkenlerin etkilerini öngörmeye yarayan ‘karelerin toplamı’ değerleri ve değişkenin ‘Mean Square (MS)’ değerinin hatanın MS değerine oranı olarak tanımlanan  $F_0$  değerleri verilmiştir.  $F_{0,05,1,8} = 7,36$  olarak bulunduğundan bu değerden büyük tüm  $F_0$  değerleri ve  $P$  (probablity) $<0,05$  olan tüm  $P$  değerleri istatistiksel açıdan anlamlıdır. O halde AR 274’ün *D.varia*’ya biyosorpsiyonu prosesinde sıcaklık, başlangıç boya derişimi ve bu iki değişkenin birlikte oldukça etkin olduğu sonucuna varılmıştır (Şekil 4.23). Çizelge 4.14’ten bu üç değişkenin birlikte etkisinin önemsiz olduğu görülmekte, pH’nın birim biyosorbent başına giderim miktarına etkisi diğer parametrelere göre daha az önemli sayılabilmektedir. Bu sonuç deneysel verilerce de doğrulanmaktadır. Çalışılan parametreler için istatistiksel sonuçlar Çizelge 4.14’de özetlenmiştir.

**Çizelge 4.14:** İstatistiksel analiz sonuç tablosu

Faktör	kareler toplamı	serbestlik derecesi	Mean square (MS)	$F_0$	$P_{değer}$
pH	196.73	1	196.73	9.9	0.027931
C	2 025.88	1	2 025.88	102	0.000024
T	3 699.34	1	3 699.34	186.4	0.000018
CpH	317.63	1	317.63	360.6	0
TpH	428.5	1	428.5	21.5	0.007926
TC	7 162.49	1	7 162.49	16	0.015442
TCpH	21.62	1	21.62	1.1	0.256340
Hata	141.57	8	19.86		
Toplam	13 993.76	15			





## 5.SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Acid Red 274 boyasının *D.varia*'ya biyosorpsiyonunda başlangıç adsorpsiyon hızlarına başlangıç pH'sı (2.0-5.0), sıcaklık (20-60°C), temas süresi (0-150 dakika), karıştırma hızı, başlangıç boya derişimi (25-1000 mg/L) ve biyosorbent derişiminin (0.5-3 g/L) etkisi kesikli sistemde incelenmiş; optimum başlangıç pH'sı 3.0, sıcaklık 30°C başlangıç boya derişimi 700 mg/L ve biyosorbent derişimi 0.5 g/L olarak belirlenmiştir.

AR 274 boyasının *D.varia*'ya biyosorpsiyonunun 700-1000 mg/L başlangıç boyarmadde derişimine kadar yüksek hız ve etkinlik değerleri elde edilmiştir. Bu derişim değeri atık sular için öngörülen boyarmadde derişim limitlerinin çok üstündedir. Bu durumda atık sulardaki asidik boyarmadde molekülleri yüksek hız ve etkinlikle inaktif biyokütle kullanılarak uzaklaştırılabilir.

Farklı sıcaklık ve başlangıç pH değerlerinde elde edilen denge verilerine Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson ve Temkin izoterm modelleri uygulanmış, izoterm sabitleri modellerin doğrusal olmayan formları POLYMATH 4.1 programı yardımıyla hesaplanmıştır. Elde edilen ERRSQ değerlerine göre AR 274 boyasının *D.varia*'ya biyosorpsiyonunun Langmuir izotermine daha iyi uyum sağladığı, *D.varia*'nın maksimum tek tabaka adsorpsiyon kapasitesinin optimum ortam koşullarında 2000 mg/g olduğu belirlenmiştir. *D.varia* 'nın yüksek adsorplama kapasitesi, doğada bol ve ucuz olması gibi nedenlerle boya gideriminde oldukça pahalı olan aktif karbona alternatif olabileceği sonucuna varılmıştır.

Dış kütle aktarımı, tanecik içi difüzyon ve adsorpsiyonun AR 274 boyasının *D.varia* ile biyosorpsiyonunda hangi oranda etkin olduğunu belirlemek amacı ile verilere kütle aktarımı ve kinetik modelleme uygulanmış, sınır tabaka difüzyon modeline göre dış kütle aktarımının AR 274 boyasının *D.varia* ile biyosorpsiyonunun yalnızca ilk birkaç dakikasında etkin olduğu giderim mekanizmasında tanecik içi difüzyon ve biyosorpsiyon basamaklarının önemli rol oynadığı sonucuna varılmıştır. AR 274 boyasının *D.varia* ile biyosorpsiyonu verilerine yalancı ikinci mertebe kinetik modeli de uygulanmış, çalışılan tüm parametreler için korelasyon katsayılarının 0.99'dan büyük, deneysel ve hesaplanan  $q_d$  değerleri birbirine oldukça yakın bulunmuştur. Yalancı ikinci mertebe kinetik

modellerinden hesaplanan hız sabitlerinin sıcaklığın 30°C'den büyük değerlerinde azalmış olması AR 274'ün *D.varia*'ya biyosorpsiyonunun ekzotermik olduğunu gösterir. Prosesle ait aktivasyon enerjisi -50.14 kJ/mol olarak belirlenmiştir.

AR 274 boyasının *D.varia*'ya ile biyosorpsiyonu için serbest enerji, entalpi ve entropi değişimi gibi termodinamik parametreler belirlenmiş; prosesin anlık ve ekzotermik olduğu sonucuna varılmıştır.

Deneysel veriler istatistiksel açıdan incelenmiş ve varyans analizine göre, AR 274'ün *D.varia*'ya biyosorpsiyonu prosesinde sıcaklık, başlangıç boya derişimi ve bu iki değişkenin birlikte oldukça etkin olduğu belirlenmiştir. Başlangıç AR 274 derişimi, sıcaklık ve başlangıç pH değişkenlerinin birlikte etkisinin önemsiz olduğu, pH'nın birim biyosorbent başına giderim miktarına etkisi diğer parametrelere göre daha az önemli sayılabileceği saptanmıştır.

Tekstil endüstrisi atıksuları genellikle birden fazla boyarmadde içerir. Laboratuvar şartlarında gerçekleştirilen bu çalışmanın endüstriyel bir atıksu arıtım prosesine dönüştürülmesi amacıyla *D.varia*'nın boyarmadde karışımı içeren ortamlarda biyosorpsiyonu kesikli ve sürekli düzende çalışan tepkime kaplarında incelenebilir.

*D.varia* üzerinde tutulan boyarmadde moleküllerinin geri kazanımı konusu üzerinde durulabilir. Bunun için ortam parametrelerinin desorpsiyon hızına etkileri araştırılabilir.

Özellikle tekstil endüstrisinin geliştiği, Akdeniz'e kıyısı bulunan, geniş tarımsal alanlara sahip Mersin ilinde, tarımsal alanlardaki sulama kanaletlerinde üreyerek biyolojik kirliliğe neden olan yosunlar hem biyolojik hem de kimyasal kirliliğin giderilmesinde etkin olarak kullanılabilir. Sonuç olarak bu çalışma, atık sularındaki boyarmadde moleküllerinin inaktif mikroorganizmalarla giderimi konusunda endüstriyel arıtım prosesleri için bir ön laboratuvar çalışması olarak düşünülebilir.

## KAYNAKLAR

- [1] Özer, A. “Atık Sulardaki Ağır Metal İyonlarının *Rhizopus arrhizus* ve *Schizomeris leibleinii* Kültürüne Adsorpsiyonunun Farklı Reaktör Tiplerinde İncelenmesi”, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, (1994) s4-7,17,28-31.
- [2] Başer İ., İnanıcı Y., “Boyarmadde Kimyası”, Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Matbaası, İstanbul (1990), s.7,49-53,74.
- [3] Shreve R.N.,Brink J.A.Çataltaş İ. (çev.),”Kimyasal Proses Endüstrileri-2”,İnkılâp Kitabevi,İstanbul (1985) s.460-470.
- [4] T.C.Dış Ticaret Müsteşarlığı, İthalat Genel Müdürlüğü, Özel Görüşme.Gümrük Tarife İstatistikleri (1999)
- [5] Robinson,T., Chandran B.,Nigam P., “Removal of dyes from a synthetic textile dye effluent by biosorption on apple pomace and wheat straw”,Water Research, **36**: 2824-2830, (2002)
- [6] Robinson,T., Chandran B.,Nigam P.,”Studies on desorption of individual textile dyes and a synthetic dye effluent from dye-adsorbed agricultural residues using solvents”,Bioresource Technology, **84**: 299-301,(2002)
- [7] O’Mohany T.,Guibal E.,Tobin J.M.,”Reactive dye biosorption by *Rhizopus arrhizus* biomass”,Enzyme and Microbial Biotechnology, **31**:456-463,(2002)
- [8] Waranusantigul P.,Pokethitiyook P.,Kruatrachue M, Upatham E.S.,” Kinetics of basic dye (methylene blue) biosorption by giant duckweed (*Spirodela polyrrhiza*), Environmental Pollution, **57**: 124-132, (2003)
- [9] Aksu Z.,”Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of the batch biosorption of nickel(II) ions onto *Chlorella vulgaris*”,Process Biochemistry, **38**:89-99,(2002)
- [10] Mohan S.V.,Rao N.C.,Prasad K.K.,Karthikeyan J.,”Treatment of simulated Reactive Yellow 22 (Azo)dye effluents using *Spirogyra sp.*,Waste Management, **22**:575-582,(2002)
- [11] Knapp J.S., Newby P.S., “The decolorization of a chemical industry effluent by white-rot fungi.”, Water Res., **33(2)**: 575-577, (1999).

- [12] Selvam K., Swaminathan K., Chae K.S., "Decolourization of azo dyes and a dye industry effluent by a white rot fungus *Thelephora sp.*, Bioresource Technology, **88**:115-119,(2003)
- [13] Garg V.K., Gupta R., Yadav A.B., Kumar R., "Dye removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust," Bioresource Technology, **89**:121-124,(2003)
- [14] Daneshvar N., Rabbani M., Modirshahla N., Behnajady M.A., "Kinetic modelling of photocatalytic degradation of Acid Red 27 in UV/TiO<sub>2</sub>", Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry process, **168**: 39-45, (2004).
- [15] Ghoreishi S.M., Haghghi R., "Chemical catalytic reaction and biological oxidation for treatment of non-biodegradable textile effluent", Chemical Engineering Journal, **95**: 163-169, (2003).
- [16] Allen S.J., Gan Q., Matthews R., Johnson P.A., "Comparison of optimized isotherm models for basic dye biosorption by kudzu", Bioresource Technology, **88**:143-152,(2003)
- [17] Kaptan İ.K., Kargı F., "Atıksulardan tekstil boyarmaddelerinin adsorpsiyonlu biyolojik arıtım ile giderimi, Türk j.of Eng.Env.Sci, **24**:161-169,(2000)
- [18] Gong R., Ding Y., Li M., Yang C., Liu H., Sun Y., "Utilization of powdered peanut hull as biosorbent for removal of anionic dyes from aqueous solution", Dyes and Pigments, **64**:187-192,(2005)
- [19] Namasivayam C., Kavitha D., "Removal of Congo Red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste", Dyes and Pigments, **54**:47-58,(2002)
- [20] Kargı F., Ozmihçi S., "Biosorption performance of powdered activated sludge for removal of different dyestuffs", Enzyme and Microbial biotech., **35**:267-271,(2004)
- [21] Walker G.M., Hansen L., Hanna J.A., Allen S.J., Kinetics of a reactive dye adsorption onto dolomitic sorbents, Water Research, **37**:2081-2089,(2003)
- [22] Wang C., Yediler A, Lienert D, Weang Z., Kettrup A., "Toxicity evaluation of reactive dyestuffs, auxiliaries and selected effluents in textile

- finishing industry to luminescent bacteria *Vibrio fischeri*", *Chemosphere*, **46**:339-344,(2002)
- [23] Chen K.C.,Wu J.Y.,Liou D.J.,Hwang S.C.J.,"Decolorization of the textile dyes by newly isolated bacterial strains", *Journal of Biotechnology*, **101**:57-68,(2003)
- [24] Lin S.I.,Liu W.Y.,"Continuous treatment of textile water by ozonation and coagulation",*Journal of Env.Eng.*, **ASCE 120**:437-446,(1994)
- [25] Solozhenko E.G.,Soboleva N.M.,Goncharuk V.,Decolorization of azo dye solutions by fenton oxidation",*Water Research*, **29(9)**:2-7,(1995)
- [26] Huang C.R.,Lin Y.K.,Shu H.Y.,"Wastewater Decolorization and TOC reduction by sequential treatment",*American Dyestuff Reporter*,**October**:15-18,(1994)
- [27] Calabro V.,Drioli E.,Matera F.,"Membrane distillation in the textile wastewater treatment",*Desalination*, **83**:209-224,(1991)
- [28] Nigam P.,Armour G.,Bnat I.M.,Singh D.,Marchant R.,"Physical removal of textile dyes from effluents and solid-state fermentation of dye-adsorbed agricultural residues", *Bioresource Technology*,**72**:219-226,(2000)
- [29] Bouzaida I.,Rammah M.B.,"Adsorption of acid dyes on treated cotton in a continuous system",*Materials Science and Eng.*, **C21**:151-155,(2002)
- [30] Otero M.,Rozada F.,Calvo L.F.,Garcia A.I.,Moran A.,"Kinetic and equilibrium modelling of the methylene blue removal from solution by adsorbent materials produced from sewage sludges,*Biochemical Eng.Journal*, **15**: 59-68,(2003)
- [31] Polman J.K., Breckenridge C.R., "Biomass mediated binding and recovery of textile dyes from waste effluents", *Textile Chemist and Colorist*, **28(4)**: 31-35, (1996).
- [32] Ho Y.S., McKay G., "Sorption of dye from aqueous solution by peat", *Chemical Engineering Journal*, **70**: 115-124, (1998).

- [33] Banat I.M.,Nigam P.,Singh D.,Marchant R.,”Microbial decolorization of textile-dye-containing effluents: a review”, *Bioresource Technology*, **58**:217-227,(1996)
- [34] Fu Y.,Viraraghavan T.,”Fungal decolourization of dye wastewaters:a review”, *Bioresource Technology*,**79**:251-262,(2001)
- [35] Nigam P.,Banat I.M.,Oxspring D.,Marchant R.,Singh D.,Smyth W.F.,”A new facultative anaerobic filamentous fungus capable of growth on recalcitrant textile dyes as sole carbon source”,*Microbios*, **84**:171-185,(1995)
- [36] Nigam P.,Banat I.M.,Singh D.,Marchant R.,”Microbial process of fast decolourization of textile effluent containing azo,diazo and reactive dyes.*Process Biochemistry*, **31**:435-442,(1996)
- [37] Dönmez G., “Bioaccumulation of the reactive textile dyes by *Candida tropicalis* growing in molasses medium. *Enzyme and Microbial Technology*, **30**: 363-366, (2002).
- [38] Aksu Z., Dönmez G.,”A comparative study on the biosorption characteristics of some yeasts for Remazol Blue reactive dye”,*Chemosphere*, **50**: 1075-1083, (2003)
- [39] Basıbuyuk M.,Forster C.F.,”An examination of the adsorption characteristics of a basic dye (Maxilon Red BL-N) on to live activated sludge system”, *Process Biochemistry*, **38**:1311-1316,(2003)
- [40] Chu C.H.,Chen K.M.,”Reuse of activated sludge biomass I: Removal of basic dyes from wastewater by biomass”, *Process Biochemistry*, **37**:595-600,(2002)
- [41] Otero M., Rozada F., Calvo L.F., Garcia A.I., Moran A.,”Kinetic and equilibrium modelling of the methylene blue removal from solution by adsorbed materials produced from sewage sludges”, *Biochemical Engineering Journal*, **15**:59-68, (2003).
- [42] Ting Y.P.,Lawson F.,Prince I.G.,”Uptake of cadmium and zinc by the alga *Chlorella vulgaris*.Part I:Individual ion species.”,*Biotech. and Bioeng.*, **34**: 990-999, (1989)
- [43] Kuyucak N., VoleskyB.,”Biosorbents for recovery of metals from industrial solutions”,*Biotech.Letters*,**10**:137-142, (1988)

- [44] Shen Z, Wang W, Jia J, Ye J, Feng X, Peng A, "Degradation of dye solution by an activated carbon fiber electrode electrolysis system", Journal of Hazardous Materials **B84**: 107-116, (2001).
- [45] Aksu Z., Tezer S., "Equilibrium and kinetic modelling of biosorption of Remazol Black-B by *Rhizopus arrhizus* in a batch system: effect of temperature", Process Biochemistry, **36**:431-439,(2000)
- [46] Pearce C.I., Lloyd J.R., Guthrie J.T., "The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review", Dyes and Pigments, **58**:179-196,(2003)
- [47] Turabik M. "Atıksulardan bazı azo boyalarının bentonit kullanımı ile giderilmesi", Tez DR 0013/2002/k.1.
- [48] Metivier-Pignon H., Faur-Brasquet C., Le Cloirec P., "Adsorption of dyes onto activated carbon cloths: approach of adsorption mechanisms and coupling of ACC with ultrafiltration to treat coloured wastewaters", Sep. and Pur. Tech., **31**: 3-11, (2003).
- [49] Warren L, McCabe W.L., Smith J.C., Harriot P. "Unit operations of Chemical Engineering" McGraw-Hill Inc., 5th ed., (1993)
- [50] Geankopolis C.J., "Transport Processes and Unit Operations", Prentice-Hall Int. 3rd ed., USA, (1993) s.181-190.
- [51] Treybal, R. E. "Mass Transfer Operations" McGraw-Hill Che. Eng Series, 3rd ed. (1980) s. 36, 127-135.
- [52] Volesky B., "Biosorption: Application Aspects-Process Simulation Tools", Process Biochemistry, **42**:31-39,(2001)
- [53] Sohn S., Kim D., "modification of langmuir isotherm in solution systems-definition and utilization of concentration dependent factor", Chemosphere, **58**:115-123,(2005)
- [54] Aksu Z., Kabasakal E., "Batch adsorption of 2,4-dichlorophenoxy-acetic acid (2,4-D) from aqueous solution by granular activated carbon", Sep. and Pur. Tech. **48**:152-167, (2003)

- [55] Chern J.M., Chien Y.W., “Competitive adsorption of benzoic acid and *p*-nitrophenol onto activated carbon: isotherm and breakthrough curves”, *Water Research*, **37**: 2347-2356, (2002).
- [56] Wong Y.C., Szeto Y.S., Cheung W.H., McKay G., “Adsorption of acid dyes on chitosan-equilibrium isotherm analyses”, *Process Biochemistry*, **39**:693-702,(2004)
- [57] Smith J.M.,”Chemical Engineering Kinetics”, Mc Graw-Hill, New York, s.826 (1981).
- [58] Tvardovski A., Tondeur D., Favre E., “Description of multicomponent adsorption and absorption phenomena from a single viewpoint”, *Journal of Colloid and Interface Science*, **265**: 239-244, (2003).
- [59] Singh T.S., Pant K.K., “Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies for adsorption of As(III) on activated alumina”, *Separation and Purification Technology*, **36**: 139-147, (2004).
- [60] Sarkar M., Acharya P.K., Bhattacharya B., “Modelling the adsorption kinetics of some priority organic pollutants in water from diffusion and activation energy parameters”, *Journal of Colloid and Interface Science*, **266**: 28-32, (2003).
- [61] Rengaraj S., Kim Y., Joo C.K., Yi J., “Removal of copper from aqueous solution by aminated and protonated mesoporous aluminas: kinetics and equilibrium”, *Journal of Colloid and Interface Science*, **273**: 14-21, (2004).
- [62] Choy K.K.H., McKay G., Porter J.F., “Sorption of acid dyes from effluents using activated carbon”, *Resources, Conservation and Recycling*, **27**: 57-71, (1999).
- [63] Garg V.K., Amita M., Kumar R., Gupta R., “Basic dye (methylene blue) removal from simulated wastewater by adsorption using indian rosewood sawdust: a timber industry waste”, *Dyes and Pigments*, **63**: 243-250, (2004).
- [64] Johnson A.,”The Theory of Coloration of Textiles”, Society of Dyers and Colourists, England, (1989) s.107-119, 154, 255-275.



- [65] Ho Y.S., McKay G., "Pseudo-second order model for sorption processes", *Process Biochemistry*, **34**: 451-465, (1999)
- [66] Fogler H.S., "Elements of Chemical Reaction Engineering", Prentice-Hall Inc., New Jersey s.967 (1999)
- [67] Garg V.K., Kumar R., Gupta R., "Removal of malachite green dye from aqueous solution by adsorption using agro-industry waste: a case study of *Prosopis Cineraria*", *Dyes and Pigments*, **62**: 1-10, (2004).
- [68] Hsu Y.C., Chiang C.C., Yu M.F. "Adsorption behavior of basic dyes on activated Clay", *Sep. and Pur. Tech.* **47**, 2513-2534.
- [69] Watson E.V., "British Mosses and Liverworts", Cambridge Univ. Press, New York (1981) s. 176.
- [70] Polymath Version 4.1 CD-ROM.
- [71] Özer A., Ekiz H.İ., Özer D., Kutsal T., Çağlar A., "A staged purification process to remove heavy metal ions from wastewater using *Rhizopus arrhizus*", *Process Biochemistry*, **32**: 319-326, (1997)
- [72] Bhocking M, "Handbook of Chemical Technology and Pollution Control", Academic press 1993 s.157
- [73] Kogej A., Pavko A., "Laboratory experiments of lead biosorption by self immobilized *Rhizopus arrhizus* pellets in the batch stirred tank reactor and the packed bed column", *Chem. Biochem. Eng.* **Q15(2)**: 75-79, (2001)
- [74] Özer A., Özer D., Özer A., "The adsorption of copper (II) ions to dehydrated wheat bran (DWB): determination of the equilibrium and thermodynamic parameters", *Process Biochemistry* (2003).
- [75] Van Wylen G.J., Sonntag R.E., "Fundamentals of Classical Thermodynamics", John Wiley & Sons, 3rd. ed, USA, (1985).

## EKLER

### EK 1

#### Doğrusal Olmayan En Küçük Kareler Metodu

Doğrusal Olmayan En Küçük Kareler Metodu (Nonlinear Least-squares analysis) tüm veriler için ölçülen değerler ile hesaplanan değerler arasındaki farkların kareleri toplamını minimize eden parametre değerlerini arıyoruz. Bu değerleri bulmak için bazı yazılım programları mevcuttur. Bu çalışmada Polymath yazılımı kullanılmıştır. Sağlıklı bir sonuca ulaşmak için bazı parametrelere gerçeğe yakın, mantıklı ilk deneme değerleri verilmelidir [60].

Örneğin nonlinear Least-squares analizi hız kanunu parametrelerini belirlemek amacıyla reaksiyon hız verilerine uygulayalım. Burada reaksiyon mertebesi, spesifik hız sabitleri gibi parametrelerin değerleri reaksiyon hızı  $r_c$ 'nin hesaplanması için tahmin edilir. Daha sonra ölçülen reaksiyon hızları  $r_m$  ile hesaplanan reaksiyon hızları  $r_c$  arasındaki farkların karelerini minimum yapan değer bulunmaya çalışılır. Yani tüm veriler için  $(r_m - r_c)^2$  değerlerinin toplamının minimum olmasını istiyoruz. Eğer N tane deney yaptıysak:

$$\sigma^2 = s^2 / (N-K) = \sum[(r_{im} - r_{ic})^2 / (N-K)] \quad (\text{Ek 1.1})$$

değerini minimize eden parametre değerini arıyoruz demektir. Burada:

$$s^2 : \sum(r_{im} - r_{ic})^2$$

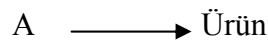
N : çalışma (run) sayısı

K : belirlenecek parametrelerin sayısı

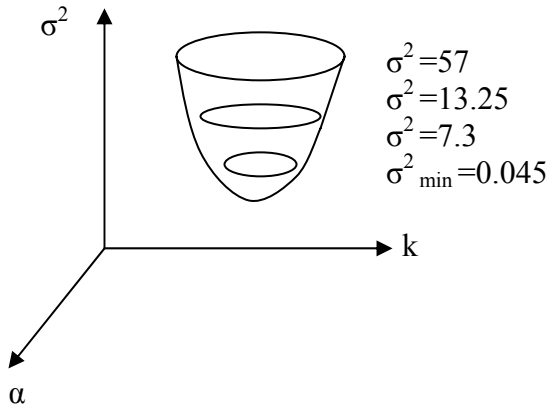
$r_{im}$  : run i için ölçülen reaksiyon hızı

$r_{ic}$  : run i için hesaplanan reaksiyon hızı

Bu tekniği daha iyi anlayabilmek için reaksiyon mertebesi  $\alpha$  ve spesifik reaksiyon hızı  $k'$ 'yi belirlemek istediğimiz



reaksiyonunu gözönüne alalım. Reaksiyon hızı bir seri farklı konsantrasyonda ölçülmüş ve Çizelge EK 3’de sol köşede verilmiştir.Şimdi  $k$  ve  $\alpha$  değerlerini seçerek herbir konsantrasyondaki reaksiyon hızı hesaplanır ( $r_{ic}$ ) hesaplanan bu değer ölçülen değerden ( $r_{im}$ ) çıkarılır, karesi alınır;  $k$  ve  $\alpha$  ‘nın seçilen değerleri için tüm runlarda kareler toplanır. Bu prosedüre  $\alpha$  vek’nın yeni değerleri seçilerek devam edilir. Şekil Ek 1.1 karelerin toplamını  $\alpha$  ve  $k$ ’nın bir fonksiyonu olarak göstermektedir.



**Şekil Ek 1.1:** Farkların kareleri toplamının  $\alpha$  ve  $k$ ’nın bir fonksiyonu olarak gösterilmesi.

**Çizelge EK 1.1:** Farkların kareleri toplamının minimize edilmesi

Veriler			Deneme 1		Deneme 2		Deneme 3		Deneme 4		Deneme 5	
			$k=1$	$a=1$	$k=4$	$a=1$	$k=4$	$a=1.5$	$k=5$	$a=1.5$	$k=5$	$a=2$
Run	Ca	rm	rc	$(rm-rc)^2$	rc	$(rm-rc)^2$	rc	$(rm-rc)^2$	rc	$(rm-rc)^2$	rc	$(rm-rc)^2$
1	0.6	1.9	0.6	1.69	2.4	0.25	1.86	0.0016	2.32	0.18	1.8	0.01
2	0.8	3.1	0.8	5.29	3.2	0.01	2.86	0.06	3.58	0.23	3.2	0.01
3	1	5.1	1	16.81	4.00	1.21	4.00	1.21	5.00	0.01	5.00	0.01
4	1.5	11	1.5	90.25	6.00	25	7.35	13.32	9.19	3.28	11.25	0.06
				$s^2=114$	$s^2=26.5$		$s^2=14.6$		$s^2=3.7$		$s^2=0.09$	
				$\sigma^2=57$	$\sigma^2=13.25$		$\sigma^2=7.3$		$\sigma^2=1.85$		$\sigma^2=0.045$	



a)



b)

**Şekil Ek 3.1:** a) İnaktive Edilmiş *D.varia* b) AR 274 Stok Çözeltisi (1000 ppm)

# GÖNÜL AKKAYA

## KİŞİSEL BİLGİ

---

- Doğum Tarihi: 07.06.1979
- Doğum Yeri: Ankara
- Ünvanı: Arş. Gör.
- Sürücü Belgesi: B sınıfı
- Medeni durum: Bekart

## EĞİTİM

---

2002- 2005	Mersin Üniversitesi Kimya Mühendisliği <i>Yüksek Lisans eğitimi</i>	Mersin
1997- 2002	Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği <i>Lisans eğitimi</i>	Ankara
1989- 1997	Ankara Anadolu Lisesi ( <i>Fransızca Bölümü</i> )	Ankara

## YABANCI DİL

---

İngilizce (2002 KPDS 85)

Fransızca (2002 KPDS 81)

## BİLİMSEL ÇALIŞMALAR

---

### **Yayınlar**

#### **Bildiri ve Posterler:**

1. Akkaya G., Özer A., Turabik M., ‘Acid Red 274 boyasının *D.varia* ’ya biyosorpsiyonunun denge ve kinetik modellenmesi: başlangıç pH’sı ve sıcaklığın etkisi’ VI. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi Bildiri Özetleri Kitabı s. 146-148, İzmir (2004).
2. Akkaya G., Özer A., Turabik M., ‘Acid Red 274 boyasının *D.varia* ’ya biyosorpsiyonunda optimum ortam koşullarının belirlenmesi.’ VI. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi Bildiri Özetleri Kitabı s. 234-236, İzmir (2004).
3. Akkaya G., Özer A., Turabik M., “Acid Red 337’nin *Spyrogyra rhizopus*’a biyosorpsiyonunun denge ve kinetik modellenmesi: nonlineer regrasyon analizinin biyosorpsiyona uygulanması.”, 14.

Biyoteknoloji Kongresi, Eskişehir (2005).

#### Makaleler

1. Akkaya G. , Özer A., ‘Biosorption of Acid Red 274 (AR 274) on *Dicranella varia* : determination of equilibrium and kinetic model parameters’, **Process Biochemistry**, 40 (2005) 3559-3568.

#### Çalıştığı Projeler

1. Me.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi éSupranol Red 3BW (Acid Red 274) boyasının *Dicranella varia* ‘ya biyosorpsiyonuna ortam koşullarının etkisinin araştırılması” BAP FBEKM (GA) 2003-2 Proje yürütücüsü : Doç. Dr. Ayla Özer
2. 103I044 no’lu Tübitak Arş. Projesi, ‘Tekstil endüstrisi atıksularındaki asidik boyaların sularda üreyen algere biyosorpsiyonunun araştırılması’ Proje yürütücüsü : Doç. Dr. Ayla Özer