

Dimetilglioksim ile Modifiye Edilmiş *Pyracantha coccinea* Biyokütlesi ile Sulu  
Çözeltilerden Metilen Mavisi Boyarmaddesinin Giderimi

Dilek YILMAZER

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

Kimya Anabilim Dalı

Temmuz 2012

The Removal of Methylene Blue Dye from Aqueous Solutions by Dimethylglyoxime  
Modified *Pyracantha coccinea* Biomass

**MASTER OF SCIENCE THESIS**

Department of Chemistry

July 2012

Dimetilglioksim ile modifiye edilmiş *Pyracantha coccinea* biyokütlesi ile sulu  
çözeltilerden Metilen Mavisi boyarmaddesinin giderimi

Dilek YILMAZER

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

Danışman: Doç. Dr. Sibel Tunalı Akar

Temmuz 2012

## ONAY

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Dilek YILMAZER'in YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Dimetilglioksim ile modifiye edilmiş *Pyracantha coccinea* biyokütlesi ile sulu çözeltilerden Metilen Mavisi boyarmaddesinin giderimi" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

**Danışman** : Doç. Dr. Sibel AKAR

**İkinci Danışman** : –

**Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:**

**Üye:** Doç. Dr. Sibel AKAR

**Üye:** Prof. Dr. Adnan ÖZCAN

**Üye:** Doç. Dr. Ebru Birlik ÖZKÜTÜK

**Üye:** Yrd. Doç. Dr. Tufan GÜRAY

**Üye:** Yrd. Doç. Dr. Orhan Murat KALFA

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

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK

Enstitü Müdürü

## ÖZET

Bu çalışmada, doğal bir biyokütle olan *P. coccinea*, sulu çözeltilerden Metilen Mavisi (MM) boyarmaddesinin uzaklaştırılmasında biyosorpsiyon özelliklerinin artırılması amacıyla dimetilglioksim (DMG) ile modifiye edilmiştir. Modifiye biyokütlenin biyosorpsiyon potansiyeli kesikli ve sürekli sistemlerde incelenmiştir. Kesikli sistemde MM biyosorpsiyonu üzerine başlangıç pH'ı, biyokütle dozajı, sıcaklık, temas süresi, başlangıç boyarmadde derişimi ve iyonik şiddetinin etkileri araştırılmıştır. En yüksek MM biyosorpsiyon verimi pH 7,0 ve 1,6 g/L biyokütle dozajında elde edilmiştir. Biyosorpsiyon kapasitesi sıcaklığın artmasıyla azalmış ve biyosorpsiyon dengesine 45°C'de 15 dk içinde ulaşılmıştır. Modifiye biyokütle ile MM biyosorpsiyonu yalancı-ikinci-dereceden kinetik modeline uyum sağlamıştır. İyonik şiddet, modifiye biyokütlenin biyosorpsiyon verimini, incelenen üç sıcaklıkta da çok az azaltmıştır. Denge verileri Langmuir, Freundlich ve Dubinin–Radushkevich (D-R) izoterm modelleri ile değerlendirilmiş ve MM biyosorpsiyonu için en iyi modelin Langmuir izotermi olduğu bulunmuştur. Modifiye biyokütlenin tek tabakalı biyosorpsiyon kapasitesi 15°C'de  $6,93 \times 10^{-4}$  mol/g (246,63 mg/g)'dır. Sürekli sistem biyosorpsiyon çalışmaları, akış hızı ve biyokütle miktarının fonksiyonu olarak gerçekleştirilmiştir. Modifiye biyokütle ile MM biyosorpsiyonu düşük akış hızı lehinedir ve kolon çalışmaları için optimum biyosorbent miktarı 0,03 g'dır. Modifiye biyosorbent hemen hemen %100 rejenerasyon potansiyeli ile boyarmadde biyosorpsiyon/desorpsiyon döngülerinde 20 kez başarılı bir şekilde tekrar kullanılmıştır. Modifiye biyokütle, kırılma noktası çalışmaları sürecince 2000 dk'ya kadar çok iyi performans (%100 biyosorpsiyon verimi) göstermiştir ve sentetik atıksu koşullarında da etkili bir şekilde kullanılmıştır. Modifiye biyokütle yüzeyindeki bazı fonksiyonel grupların MM biyosorpsiyonunda önemli bir rol oynadığı bulunmuştur. Sonuç olarak DMGMB, sulu çözeltilerden MM'nin uzaklaştırılmasında düşük maliyetli, etkili ve tekrar kullanılabilir bir biyokütle adayı olarak düşünülebilir.

Anahtar Kelimeler: Biyosorpsiyon, DMGMB, desorpsiyon, *P. coccinea*, MM, modifikasyon

## SUMMARY

In this study, a natural biomass, *P. coccinea*, was modified with DMG in order to enhance its biosorption properties for the removal of MM dye from aqueous solutions. The biosorption potential of the modified biomass was investigated in the batch and continuous systems. The effects of initial pH, biomass dosage, temperature, contact time, initial dye concentration and ionic strength on MM biosorption were examined in the batch system. The maximum MM biosorption yield was obtained at pH 7.0 and 1.6 g/L biosorbent dosage. The biosorption capacity decreased with an increase in the temperature and the biosorption equilibrium was attained within 15 min at 45°C. The biosorption of MM onto the modified biomass was the best described by the pseudo-second-order kinetic model. Ionic strength slightly decreased the biosorption yield of the modified biomass at three temperatures studied. The equilibrium data were evaluated by Langmuir, Freundlich and Dubinin–Radushkevich (D-R) isotherm models and the best model for MM biosorption was found to be Langmuir isotherm. The monolayer biosorption capacity of the modified biosorbent was  $6.93 \times 10^{-4}$  mol/g (246.63 mg/g) at 15°C. The continuous mode biosorption studies were carried out as functions of flow rate and biomass amount. The biosorption of MM onto the modified biomass tends to increase of lower flow rate and optimum biosorbent amount was 0.03 g for column studies. The modified biomass was successfully reused for 20 times in dye biosorption/desorption cycles with almost 100% regeneration potential. The modified biomass showed a very good performance (100% biosorption yield) up to 2000 min during of the breakthrough studies and also effectively used in synthetic wastewater conditions. The biosorption mechanism was investigated by FTIR and SEM analysis. The some functional groups on the modified biomass were found to play an important role in the biosorption of MM. Consequently, DMGMB could be a low-cost, effective and reusable candidate for the removal of MM from aqueous solutions.

Keywords: Biosorption, DMGMB, desorption, *P. coccinea*, MM, modification

## TEŞEKKÜR

Çalışmalarım süresince danışmanlığımı üstlenen, her türlü yardımı esirgemeyen, bilgisi ve tecrübeleriyle çalışmalara yön veren ve hiçbir zaman ilgi ve desteğini esirgemeyen Danışman Hocam Sayın Doç. Dr. Sibel AKAR'a,

Çalışmalarım boyunca her türlü bilgisini, yardımını, desteğini ve hoşgörüsünü esirgemeyen Hocam Sayın Prof. Dr. Tamer AKAR'a,

Çalışmalarımda beni maddi açıdan destekleyen TÜBİTAK Bilim Adamı Yetiştirme Grubu'na,

Öğrenim hayatımın başlangıcından bu yana maddi ve manevi yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen, hiçbir fedakârlıktan kaçınmayarak benim bugünlere gelmemi sağlayan, sonsuz hoşgörü ve özveriyle her zaman beni destekleyen AİLEM'e,

Çalışmalarım sırasında beni destekleyen, her zaman yanımda olup, yardım ve dostluklarıyla kendimi iyi hissetmemi sağlayan Sema ÇELİK, Hanife TURHAN, Türker ERDOĞAN'a

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Dilek YILMAZER

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
<b>ÖZET .....</b>	<b>v</b>
<b>SUMMARY .....</b>	<b>vi</b>
<b>TEŞEKKÜR .....</b>	<b>vii</b>
<b>İÇİNDEKİLER .....</b>	<b>viii</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ.....</b>	<b>xii</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ.....</b>	<b>xiv</b>
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....</b>	<b>xv</b>
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
<b>2. BOYARMADELER.....</b>	<b>3</b>
2.1. Tekstil Boyarmaddeleri.....	4
2.2. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması.....	4
2.2.1. Asidik boyarmaddeler .....	5
2.2.2. Direkt boyarmaddeler.....	5
2.2.3. Metal kompleks boyarmaddeleri.....	6
2.2.4. Reaktif boyarmaddeler .....	6
2.2.5. Küp boyarmaddeleri.....	7
2.2.6. Kükürt boyarmaddeleri .....	8
<b>3. SU KİRLİLİĞİ.....</b>	<b>9</b>
3.1. Su Kalite Parametreleri .....	9
3.1.1. Biyolojik Oksijen İhtiyacı (BOİ) .....	9
3.1.2. Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ).....	10
3.1.3. Toplam Organik Karbon (TOK) .....	10
3.1.4. Çözünmüş Oksijen (ÇO).....	10
3.1.5. Bulanıklık.....	11
3.1.6. Renk ve koku .....	11
3.1.7. pH.....	11



## İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
3.1.8. Elektriksel iletkenlik .....	12
3.1.9. Sertlik .....	12
3.2. Su Kirliliğine Yol Açan Faktörler .....	12
3.2.1. Endüstriyel kirlenme .....	12
3.2.2. Evsel kirlenme .....	14
3.2.3. Tarımsal kirlenme .....	14
3.2.4. Isıl kirlenme .....	14
3.3. Su Kirliliğini Engelleme İçin Alınması Gereken Önlemler.....	14
<b>4. TEKSTİL ATIKSULARI.....</b>	<b>16</b>
4.1. Tekstil Endüstrisi Atıksularının Arıtım Teknolojileri .....	18
4.1.1. Fiziksel arıtım .....	19
4.1.2. Kimyasal arıtım.....	20
4.1.3. Biyolojik arıtım.....	21
4.2. Tekstil Atıksularından Boyarmadde Giderimi.....	22
<b>5. BİYOSORPSİYON.....</b>	<b>25</b>
5.1. Biyosorpsiyonu Etkileyen Faktörler .....	26
5.1.1. Ortam pH'ı.....	27
5.1.2. Sıcaklık .....	27
5.1.3. Biyosorplananın başlangıç derişimi.....	27
5.1.4. Karıştırma hızı .....	27
5.1.5. Biyosorbanın özellikleri.....	28
5.2. Biyosorpsiyon Kinetiği .....	28
5.2.1. Lagergren yalancı–birinci–dereceden kinetik modeli.....	29
5.2.2. Yalancı–ikinci–dereceden–kinetik modeli.....	30
5.3. Biyosorpsiyon İzotermi .....	31
5.3.1. Langmuir izoterm modeli .....	31

## İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
5.3.2. Freundlich izoterm modeli.....	32
5.3.3. Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modeli .....	33
5.4. Biyosorpsiyon Termodinamiği .....	34
<b>6. MATERYAL VE METOT.....</b>	<b>36</b>
6.1. Biyosorbanın Hazırlanması.....	36
6.2. Reaktif ve Çözeltiler .....	36
6.3. Sürekli Sistemde Biyosorpsiyon Çalışmaları .....	37
6.4. Sentetik Atıksu Ortamında Biyosorpsiyon Çalışmaları.....	38
6.5. Biyosorbanın Karakterizasyonu.....	38
<b>7. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA .....</b>	<b>40</b>
7.1. Kesikli Sistemde DMGMB ile MM Biyosorpsiyonu .....	40
7.1.1. Biyosorpsiyona başlangıç pH'ının etkisi .....	41
7.1.2. Biyosorban miktarının etkisi.....	43
7.1.3. Biyosorpsiyona sıcaklık ve denge süresinin etkisi .....	44
7.1.4. Biyosorpsiyon kinetiği.....	46
7.1.5. Biyosorpsiyon izotermeleri.....	49
7.1.6. İyonik şiddetin etkisi.....	58
7.1.7. Boyarmadde karışımları.....	59
7.2. Sürekli Sistemde DMGMB ile MM Biyosorpsiyonu .....	60
7.2.1. Akış hızının etkisi .....	60
7.2.2. Biyosorban miktarının etkisi.....	61
7.3. Sentetik Atıksu Uygulamaları.....	63
7.4. Desorpsiyon ve Tekrar Kullanılabilirlik .....	63
7.5. Kırılma Noktası Eğrisi .....	64
7.6. IR Analizi.....	65
7.7. SEM Analizi .....	67
<b>8. SONUÇ .....</b>	<b>70</b>

**İÇİNDEKİLER (devam)**

**Sayfa**

**KAYNAKLAR DİZİNİ .....72**

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Reaktif boyarmaddelerinin kimyasal yapılarının şematik gösterimi .....	7
5.1. Biyokütlelerin biyosorbanlara dönüştürülmesi .....	26
6.1. MM boyarmaddesinin kimyasal yapısı .....	37
7.1. <i>P. coccinea</i> ve DMGMB biyosorbanları ile MM biyosorpsiyonuna başlangıç pH'nın etkisi .....	41
7.2. <i>P. coccinea</i> ve DMGMB biyosorbanlarının farklı pH değerlerindeki zeta potansiyeli .....	42
7.3. <i>P. coccinea</i> ve DMGMB ile MM boyarmaddesinin biyosorpsiyon verimlerinin biyosorban miktarı ile değişimi .....	43
7.4. DMGMB ile MM biyosorpsiyonuna sıcaklığın etkisi .....	44
7.5. Zamanın bir fonksiyonu olarak DMGMB ile MM biyosorpsiyonunun değişimi ve doğrusal olmayan eşitliklerden elde edilen kinetik grafikleri .....	45
7.6. DMGMB ile MM biyosorpsiyonu için farklı sıcaklıklardaki yalancı–birinci–dereceden kinetik grafikleri .....	48
7.7. DMGMB ile MM biyosorpsiyonu için farklı sıcaklıklardaki yalancı–ikinci–dereceden kinetik grafikleri .....	48
7.8. DMGMB ile MM biyosorpsiyonuna ait genel izoterm ve doğrusal olmayan regresyon analizi ile elde edilen model eğrileri .....	50
7.9. DMGMB ile MM biyosorpsiyonu için farklı sıcaklıklardaki Langmuir izoterm grafikleri .....	53
7.10. DMGMB ile MM biyosorpsiyonu için farklı sıcaklıklardaki Freundlich izoterm grafikleri .....	53
7.11. DMGMB ile MM biyosorpsiyonu için farklı sıcaklıklardaki D–R izoterm grafikleri .....	54
7.12. DMGMB ile MM biyosorpsiyonuna iyonik şiddetin etkisi .....	59
7.13. DMGMB ile MM biyosorpsiyonuna farklı derişimlerdeki yabancı boyarmaddelerin etkisi .....	60

**ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)**

<b><u>Şekil</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
7.14. Sürekli sistemde DMGMB ile MM biyosorpsiyonuna akış hızının etkisi.....	61
7.15. Sürekli sistemde DMGMB ile MM biyosorpsiyonuna biyosorban miktarının etkisi .....	62
7.16. DMGMB ile MM giderimine ait biyosorpsiyon–desorpsiyon döngüsü .....	64
7.17. DMGMB ile MM biyosorpsiyonuna ait kırılma eğrisi .....	65
7.18. (a) <i>P. coccinea</i> , (b) DMGMB ve (c) boyarmadde yüklenmiş DMGMB'e ait IR spektrumları .....	66
7.19. <i>P. coccinea</i> biyosorbanının yüzey görüntüsü .....	67
7.20. DMGMB'nin yüzey görüntüsü .....	68
7.21. MM boyarmaddesi yüklü DMGMB'nin yüzey görüntüsü.....	68

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
3.1. Suların sertlik derecesine göre sınıflandırılması .....	13
4.1. Tekstil atıksularının genel özellikleri .....	17
4.2. Atıksu standartları .....	20
4.3. Arıtma sistemlerindeki süreçlerin tahmini kirletici giderme verimleri.....	22
4.4. Atıksulardan boyarmadde giderilmesinde kullanılan yöntemlerin karşılaştırılması .....	24
6.1. Çalışmada kullanılan sentetik atıksuyun kimyasal bileşimi.....	39
7.1. DMGMB ile MM biyosorpsiyonuna ait doğrusal olmayan eşitliklerden hesaplanan kinetik parametreler.....	47
7.2. DMGMB ile MM biyosorpsiyonuna ait doğrusal eşitliklerden hesaplanan kinetik parametreler .....	49
7.3. DMGMB ile MM biyosorpsiyonu için doğrusal olmayan izoterm parametreleri .....	51
7.4. DMGMB ile MM biyosorpsiyonu için doğrusal izoterm parametreler .....	52
7.5. Literatürde MM boyarmaddesinin gideriminde kullanılan sorbanlara çeşitli örnekler .....	54
7.6. DMGMB ile sentetik atıksudan MM biyosorpsiyonu için kesikli ve sürekli sistem performanslarının karşılaştırılması .....	64

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat derece
$C_0$	Maddenin çözeltideki başlangıç derişimi (mg/L)
$C_e$	Denge halinde çözeltide kalan maddenin derişimi (mg/L)
$E$	Biyosorpsiyonun ortalama serbest enerjisi (kJ/mol)
$k_1$	Yalancı birinci dereceden hız sabiti (1/dk)
$k_2$	Yalancı ikinci dereceden hız sabiti (g/mg dk)
$K_F$	Freundlich izoterm sabiti (L/g)
$K_L$	Langmuir izoterm sabiti (L/mol)
$n$	Freundlich izoterm sabiti
pH	Çözeltideki hidrojen iyonu molar derişiminin eksi logaritması
$q_e$	Dengedeki birim biyokütle üzerine biyosorplanan madde miktarı (mg/g)
$q_{\text{mak}}$	Maksimum tek tabakalı biyosorpsiyon kapasitesi (mol/g)
$R_L$	Ayırma faktörü
$T$	Sıcaklık ( $^{\circ}\text{C}$ )
$t$	Zaman (dk)
$\Delta G^{\circ}$	Serbest enerji değişimi (kJ/mol)
$\Delta H^{\circ}$	Entalpi değişimi (kJ/mol)
$\Delta S^{\circ}$	Entropi değişimi (kJ/K mol)
$\mu\text{m}$	Mikrometre
dk	Dakika
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
BOİ	Biyolojik Oksijen İhtiyacı
TOK	Toplam Organik Karbon
ÇO	Çözünmüş Oksijen
IR	Infrared

**SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)**

<b><u>Kısaltmalar</u></b>	<b><u>Açıklama</u></b>
L	Litre
g	Gram
m	Kütle
M	Molar
mg	Miligram
mL	Mililitre
mm	Milimetre
RB	Rodamin B
MV	Metil Viyole
MM	Metilen Mavisi
DMG	Diemtilglioksim
DMGMB	Dimetilglioksim ile modifiye biyokütle
SEM	Taramalı Elektron Mikroskop (Scanning Electron Microscope)



## BÖLÜM 1

### GİRİŞ

Hızla artan dünya nüfusuna bağlı olarak artan üretim ve tüketim sonucunda oluşan atık maddeler, insan hayatında pek çok sorun yaratmaktadır. Hızlı sanayileşme yaşam standartlarını yükseltirken, canlıların içinde bulunduğu çevreyi aynı hızla tahrip etmektedir. Endüstriyel atıksular, kentsel ve kanalizasyon atıksularının yanında, yüzey su kaynaklarını kirleten önemli bir çevre sorununu oluşturmaktadır. Bunlar arasında boyarmaddelerin kirletici ajan olarak rol oynadığı tekstil atıksuları önemli bir yer tutmaktadır. Son yıllarda, tekstil boyarmaddelerinin kullanım miktarının artması ve atıklarının işlenmeden doğal su ortamlarına verilmesinin neden olduğu kirliliğin, endişe verici boyutlara ulaştığı rapor edilmiştir (Yeşilada et al., 2003).

Günümüzde, tekstil ve deri endüstrisinde bitkisel boyarmaddeler yerine, sentetik tekstil boyarmaddeleri kullanılmaktadır. Sentetik boyarmaddelerin kalıcı renkler sağlamasının yanında, ucuz ve kullanımlarının kolay olması, üretim miktarlarının ve çeşitlerinin artmasına neden olmaktadır. Doğal su kaynaklarındaki, boyarmadde kirliliğinin başlıca tekstil, deri, kağıt ve gıda endüstrisi atıksularından ileri geldiği belirtilmiştir (Forgacs et al., 2004). Sentetik tekstil boyarmaddeleri toksik etkilerine rağmen, taşıdıkları teknolojik önemleri nedeni ile geniş ölçekte kullanılmakta ve endüstriyel atıklardan belirli bir miktar besin zincirine de girmektedirler (Çelik, 2005).

Doğal su ortamlarına boşaltılan, tekstil boyarmaddesi gibi organik kirlilik içeren atıksuların renk giderim işlemleri membran filtrasyonu, iyon değişimi, yükseltgenme, adsorpsiyon, ozonlama, kimyasal çöktürme ve flokülasyon gibi çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler kullanılarak gerçekleştirilmektedir (Ciardelli et al., 2001; Malik and Saha, 2003; Koch, 2002). Bu yöntemlerin uygulanmasında bazı teknik zorluklar ve fazla enerji gereksinimi gibi ekonomik kısıtlamalar söz konusudur. Ayrıca, ortamdaki boyarmaddenin uzaklaştırılmasında bilinen yöntemlerle her zaman yüksek verim elde

edilememektedir (Çelik, 2005). Son yıllarda tekstil atıksularından boyarmaddelerin istenilen derecede uzaklaştırılması için yeni yöntemler bulabilmek amacıyla birçok araştırma yapılmaktadır. Bu araştırmalarda, adsorpsiyon yöntemi oldukça önemli bir yer tutmakta ve adsorban materyali olarak organik ve inorganik kökenli veya mikrobiyal materyaller boyarmaddelerin uzaklaştırılmasında biyosorban olarak kullanılmaktadır (Çelik, 2005).

Bu çalışmada, sularda kirlilik yaratan Metilen Mavisi (MM) boyarmaddesinin bitkisel bir biyokütle olan *Pyracantha coccinea* (*P. coccinea*) ile biyosorpsiyonu incelenmiştir. Doğal biyokütlenin MM ile giderim veriminin artırılması hedeflenmiş ve bu amaçla *P. coccinea* biyokütlesi dimetilglioksim (DMG) ile modifiye edilmiştir. Hazırlanan modifiye biyokütle ile kesikli sistemde pH, biyosorban miktarı, sıcaklık, denge süresi, iyonik şiddet gibi boyarmadde giderimine etki eden parametreler incelenmiştir. Deneysel veriler bazı kinetik ve izoterm modelleri ile değerlendirilmiştir. Ayrıca sürekli sistemde, modifiye biyokütle ile MM giderim verimi değerlendirilmiş ve biyokütlenin rejenerasyon potansiyeli araştırılmıştır. Hazırlanan modifiye biyokütlenin sentetik atıksu ortamında performansı belirlenmiş ve atıksu koşullarında uygulanabilirliği değerlendirilmiştir. Biyokütlenin karakterizasyonu ve biyosorpsiyon mekanizmasının aydınlatılabilmesi amacıyla IR ve SEM analizleri ile birlikte zeta potansiyeli ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

## BÖLÜM 2

### BOYARMADELER

Bir materyale kendiliğinden veya uygun reaktifler yardımıyla afinitesi olan, birlikte muamele edildikleri cisme renklilik kazandıran kimyasal maddelere boyarmadde denir. Renk, cisimlerin yansıttığı veya yaydığı ışığın gözle algılanması ile ilgili ton, parlaklık ve doymuşluk olarak ifade edilir (Başer ve İnancıcı, 1990). Boyarmaddenin renk verebilmesi için çift bağlara sahip olması gerekmektedir. Günümüzde kullanılan sentetik boyarmaddelerin çoğunda çift bağ içeren molekül olarak benzen, naftalin ve antrasen gibi aromatik yapılar kullanılmaktadır. UV ışınlarını absorbe edip aktivelebildikleri için bu yapılar tek başlarına renksiz olmaktadır. İnsan gözünün kromofor denilen bu yapıları fark edebilmesi için, bu yapıların UV ışınları bölgesinde yer alan absorpsiyonu, görünür bölgeye kaydıran belirli grupların yapıya eklenmesi gerekmektedir. Kromofor, organik bir molekül içinde renkli görünümü sağlayan atom, atom grubu veya elektronlardır. Kromofor gruplarının hepsi azot, nitro, nitrozo ve karbonil grupları gibi çift bağ içeren yapılara sahiptir (Gönen, 2006).

Boyarmadde yapısında bulunan aromatik halkalı bileşiklerden oluşan kromoforlara kromojen adı verilir. Bir kromojenin boyarmadde olabilmesi için, molekülde kromofor ile birlikte oksokrom adı verilen elektron verici hidroksil, amin, karboksil, sülfö, karbonil ve nitrozo gibi grupların da bulunması gerekmektedir (Yakartepe, 1998). Bu gruplar sayesinde, boyarmaddenin tekstil endüstrisinde kullanılabilmesi için gerekli olan renklilik ve elyaf üzerine bağlanabilme özellikleri sağlanmakta ve molekülün suda çözünmesi kolaylaşmaktadır (Özcan, 1978; Arıcı, 2000). Boyarmaddeler renk verecekleri yüzeylere Van der Waals, hidrojen bağları, elektrostatik veya koordinasyon bağları gibi fiziksel bağlarla bağlanabilmektedirler (Gönen, 2006). Boyarmaddeler organik ve inorganik kaynaklı olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Petrokimyasal maddelerden organik boyarmaddeler, pigmentlerden ise inorganik boyarmaddeler elde

edilmektedir. Boyarmaddeler tekstil endüstrisinden, kağıt ve plastik endüstrisine kadar pek çok alanda kullanılmaktadır (Shreve and Brink, 1985).

## 2.1. Tekstil Boyarmaddeleri

Tekstil endüstrisinin ülkemiz sanayisine katkısı oldukça yüksektir. Tekstil endüstrisi, doğal ve fabrikasyon ipliklerinin hazırlanması, örme, dokuma veya başka yöntemlerle triko, halı ve kumaş gibi tekstil ürünleri haline getirilmesi, iplik ve kumaşlara boya, baskı gibi terbiye işlemlerinin uygulanması işlemlerini içermektedir. Tekstil boyarmaddeleri pamuklu, keten, yün, ipek gibi doğal kumaşların ve naylon, poliamid, poliakrilik gibi sentetik elyafların renklendirilmesinde kullanılmaktadır (Eren, 2002).

## 2.2. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

Boyarmaddeler birçok şekilde sınıflandırılabilir. Sınıflandırmada çözünürlük, kimyasal yapı, boyama özellikleri ve kullanım yerleri gibi çeşitli özellikler esas alınmaktadır. Boyarmaddenin uygulama metoduna göre sınıflandırılması, en sık kullanılan sınıflandırmadır ve aşağıdaki gibidir.

- Anyonik Boyarmaddeler; suda kolaylıkla çözünebilen ve çözündüklerinde suya negatif iyon veren boyarmaddelerdir. Bunlar dört gruba ayrılmaktadır:
  - ❖ Asit boyarmaddeler,
  - ❖ Direkt boyarmaddeler,
  - ❖ Metal kompleks boyarmaddeleri,
  - ❖ Reaktif boyarmaddeleri,
- Katyonik Boyarmaddeler; suda kolaylıkla çözünebilen ve çözündüklerinde suya pozitif yüklü iyon veren boyarmaddelerdir.

- Uygulama Öncesi Kimyasal İşlem Gerektiren Boyarmaddeler; suda çözünmeyip uygun işlemler ile ipliğe bağlanacak hale getirilmektedirler. İki gruba ayrılmaktadır:

- ❖ Küp boyarmaddeleri
- ❖ Kükürt boyarmaddeleri

- Özel Renklendirici Sınıflar; kendilerine özgü boyama mekanizmaları olan boyarmaddelerdir.

### 2.2.1. Asidik boyarmaddeler

Boyama işleminin asidik banyoda gerçekleştirilmesinden dolayı asit boyarmaddelerin ismini alan bu tür boyarmaddeler yapılarında sülfonik asitlerin sodyum tuzlarını içerirler. Genel formülleri  $B_m-SO_3-Na^+$  ( $B_m$ : Boyarmadde, renkli kısım) şeklindedir. Moleküllerinde dörde kadar sülfonik asit grubu bulunabilmektedir. Bu grubun pK değeri 1-2 arasında olup kuvvetli asidiktir ve tuzları hidrolize olmamaktadır (Akın, 2006).

Asit boyarmaddeleri protein ve poliamid (nylon), elyaf, yün, ipek, kâğıt, deri ve besin maddeleri başta olmak üzere birçok ürünün boyamasında kullanılmaktadır (Başer ve İnanıcı, 1998).

### 2.2.2. Direkt boyarmaddeler

Direkt boyarmaddeler; bir ön işlem olmaksızın doğrudan boyama yapılabilmesinden dolayı bu ismi almışlardır. Boyarmaddenin elyafa karşı afinitesinin yüksek olmasından dolayı ön işleme gerek duyulmamaktadır. Direkt boyarmaddeler, üretimleri kolay, uygulanmaları basit ve maliyetleri en ucuz olan boyarmaddelerdir, fakat yıkama hassasiyetleri diğer boyarmaddeler kadar iyi değildir (Akın, 2006).

### 2.2.3. Metal kompleks boyarmaddeleri

Metal kompleks boyarmaddeleri; molekül yapılarında azo grubuna karşı salisilik asit, o-dihidroksi, o-hidroksiamino, o-diamino veya süstitüe amino grupları içeren boyarmaddelerin metal katyonları ile sentezlenen boyarmaddelerdir (Kabay et al., 2002). Yün ve sentetik lifler için uygulanabilir ve doğrudan boyamaya imkan sağlarlar (Akin, 2006).

### 2.2.4. Reaktif boyarmaddeler

Reaktif boyarmaddeler; selüloz fiberlerini boyamak için kullanılan, suda çözünebilir, uygun koşullar altında önce selüloz üzerine adsorbe olup, daha sonra fiber ile kimyasal reaksiyona girebilir ve kovalent bağ yapma özelliğine sahip boyarmaddelerdir. Bunlar azot-azot (-N=N- azo bağları) çift bağı ile karakterize edilmektedirler. Bu boyarmaddeler kimyasal yapısı sayesinde biyolojik indirgemeye dayanıklıdır ve biyolojik indirgemeye uğramazlar. Bunun sonucu olarak da atıksularda problem yaratan kirleticiler olarak tanımlanmaktadır (Al-Degs et al., 2008).

Reaktif boyarmaddeler yüksek reaktiflikli ve düşük reaktiflikli boyarmaddeler olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Uygulama sıcaklığı 20-40°C arasında olup, sıcaklığı yükseltilmeden ve baz eklenmesi artırılmadan elyaf ile çok kolay reaksiyona girenleri yüksek reaktifli boyarmaddelerdir. Uygulama sıcaklığı 60-80°C arasında olup, reaksiyon yetenekleri zayıf olduğu için sıcaklığı yükseltilebilir ve baz eklenmesi artırılan boyarmaddeler ise düşük reaktifli boyarmaddelerdir (Başer ve İnanıcı, 1990).

Reaktif boyarmaddelerin kimyasal yapısı genel olarak aşağıdaki gibi gösterilebilir.



**Şekil 2.1.** Reaktif boyarmaddelerin kimyasal yapılarının şematik gösterimi

- Ç: Çözünürlük sağlayan grup (sülfonik asit grupları),  
 Kr: Kromofor grup (renk veren grup),  
 K: Köprü grup (renkli grup ile reaktif grubu bağlayan –NH-, -CO-, SO<sub>2</sub> gibi gruplar),  
 R: Reaktif grup (Elyaftaki fonksiyonel grup ile kovalent bağ oluşturan grup),  
 S<sub>1</sub>: Sübstitüsyon reaksiyonu sırasında yer değiştiren substitüent,  
 S<sub>2</sub>: Diğer sübstitüentlerdir.

### 2.2.5. Küp boyarmaddeleri

Küp boyarmaddeleri; karbonil grubu içeren ve su içerisinde çözünmeyen boyarmaddelerdir. Küp boyarmaddeleri pratik olarak su içerisinde çözünmeyen, fakat indirgenme ile (küpeleme) sulu bazik çözeltide çözünebilen ve renkli bir bileşiğe dönüştürülen renkli karbonil bileşikleridir. Çözünme işleminden sonra havada yeniden yükseltgenerek orijinal boyarmaddeye dönüşürler (Başer ve İnanıcı, 1990). Küp boyarmaddeleri pahalıdır ancak genellikle mükemmel saflıklara sahiptirler ve sınıf olarak çözünmeleri ile uygulamaları zor olan boyarmaddelerdir (Shore, 1998).

### **2.2.6. Kükürt boyarmaddeleri**

Kükürt boyarmaddeleri; pamuğu özellikle siyah, kahverengi, zeytin yeşili, haki ve lacivert gibi koyu renklere boyanabilen çok ucuz boyarmaddelerdir. Aromatik nitro, amin ve fenol bileşiklerinin kükürt, sodyum sülfür veya sodyum polisülfürle eritilmesiyle oluşan maddelerdir ve suda çözünmezler. Boyama işleminde kullanılabilmeleri için, alkali ortamda  $\text{Na}_2\text{S}$  ile indirgenerek suda çözünen leuko bileşiğine dönüştürülmeleri gerekir (Özcan, 1978). Renkleri parlak değildir ve selüloza uygulanmaları çok kolaydır (Aspland, 1993).



## BÖLÜM 3

### SU KİRLİLİĞİ

Suya karışan maddelerin suyun fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerini değiştirmesine 'su kirliliği' denilmektedir. İstenmeyen zararlı maddelerin (endüstriyel ve kentsel atıklar, boya, deterjan vb.) canlılara ve çevreye zarar verecek miktarda suya karışması sonucu su kirliliği ortaya çıkmaktadır. Su kaynağına karışan atık maddelerdeki organik materyal, doğal koşullarda mikroorganizmaların yardımıyla dönüşüm ve mineralizasyona uğramakta ve bu olay sonucunda su, biyolojik olarak temizlenmiş olmaktadır. Ancak bunun olabilmesi için su ortamında başta yeterli miktarda O<sub>2</sub> olmak üzere, tüm ekolojik koşulların organizmalar için uygun olması gerekmektedir. Suda çözülmüş O<sub>2</sub>'nin azalması halinde bazı mikroorganizmaların faaliyetleri durur veya oksijensiz (anaerobik) biyokimyasal reaksiyonlar sonucu amonyak, metan ve hidrojen sülfür gibi zararlı ürünler ortaya çıktığından, su biyolojik olarak kendini temizleyememektedir. Endüstriyel tesislerden çıkan sıcak suların, boyaların ve bulanıklığın akarsulara karışması sonucu, suyun fiziksel özellikleri değişmektedir. İnsanlar tarafından sulara karıştırılan ve kolay ayrışan organik materyaller (ağır metaller, deterjanlar ve tuzlar gibi) ise sulara kimyasal değişime yol açmaktadır (Haktanır, 1987).

#### 3.1. Su Kalite Parametreleri

##### 3.1.1. Biyolojik Oksijen İhtiyacı (BOİ)

Biyolojik Oksijen İhtiyacı (BOİ), aerobik koşullarda bakterilerin organik maddeleri parçalayarak stabilize etmeleri için gereken oksijen miktarı olarak tanımlanabilmektedir (Şengül ve Müezzinoğlu, 2001). Bakteri içeren fabrika atıksuları ve kanalizasyon suları yeteri düzeyde O<sub>2</sub> içeriyorsa, ayrışabilen organik maddelerin

aerobik bozunması sudaki çözülmüş oksijen tükeninceye kadar devam eder. Burada kullanılan O<sub>2</sub> miktarı, biyokimyasal oksijen ihtiyacıdır (Karaca, 2011).

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

Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ), sulardaki organik materyal kapsamına bağlı bir kavram olup, organik maddenin tamamının yükseltgenmesi için gerekli olan oksijen miktarı olarak tanımlanır. Bu amaçla belirli miktardaki su örneğinde bulunan organik madde, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> yardımı ile yükseltgenir (Karaca, 2011). Yükseltgenme ortamında karbonlu organik bileşikler CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O, azotlu organik maddeler ise NH<sub>3</sub> haline dönüşürler. Böylelikle sudaki organik maddelerin tamamı analiz kapsamına alınmış olur (Şengül ve Müezzinoğlu, 2001).

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

Toplam Organik Karbon (TOK), su kalitesi belirleme yöntemlerinden biridir. Suda çözülmüş veya asılı halde bulunan organik maddeleri ifade eder. Arıtım işlemlerinde suda organik madde istenmez. Bazı organik maddeler arıtım için kullanılan dezenfektanlarla reaksiyona girer ve yan ürünler oluştururlar. Örneğin; suya verilen fazla klor organik maddelerle reaksiyona girer ve trihalometan denilen kanserojen bir yan ürün oluşturur. Bu ürün aynı zamanda klorun suyla temasını engeller ve dezenfeksiyon işleminin verimini azaltır. Arıtım işleminin etkili olabilmesi için, su önce süzme işlemine tabi tutulur ve organik olarak bağlı olan karbon tayin edilir (Karaca, 2011; Samsunlu, 1987).

### **3.1.4. Çözülmüş Oksijen (ÇO)**

Canlı organizmalar, yaşamlarını sürdürebilmek için oksijene ihtiyaç duyarlar. Sularda bulunan mikroorganizmalar yaşama ve üreme için gereken enerjiyi oksijenden

yararlanarak üretirler. Çözünmüş oksijen (ÇO) su içinde çözünmüş halde bulunan oksijen derişimidir ve genellikle mg/L biriminde ifade edilir (Şengül ve Müezzinoğlu, 2001).

### 3.1.5. Bulanıklık

Işık girişinin engellendiği sular bulanık olarak tanımlanmaktadır (Karaca, 2011). Bulanıklığa su içinde askıda bulunan kil, silis, organik maddeler, mikroskopik organizmalar, çökelmiş haldeki kalsiyum karbonat, alüminyum hidroksit, demir hidroksit vb. neden olmaktadır. Bunlar, kolloid büyüklüğünden iri taneciklere kadar değişik boyutlarda olabilirler. Bu tanecik boyutu ve miktarı bulanıklığın az veya çok olmasını etkilemektedir (Şengül ve Müezzinoğlu, 2001).

### 3.1.6. Renk ve koku

Suda kolloidal olarak bulunan veya çözünen yabancı maddeler renk içerebilir. Çökelerek kolayca uzaklaştırılabilen katı maddeler nedeniyle oluşan renk “gerçek olmayan veya zahiri renk”, bitkisel veya organik çözünmüş maddeler ile kolloidal haldeki maddelerden ileri gelen renk ise “gerçek renk” olarak ifade edilir. Renk yoğunluğu pH’ın artmasıyla genellikle artmaktadır (Şengül ve Müezzinoğlu, 2001).

### 3.1.7. pH

Suyun asitlik veya bazlık durumunu gösteren logaritmik bir ölçüdür ve belli bir sıcaklıktaki çözeltide bulunan  $H^+$  iyonunun aktif derişimini ifade eder. Doğal suların pH değerleri, içerdikleri maddelere göre farklılık göstermektedir.

Saf su  $H^+$  ve  $OH^-$  iyonları bakımından dengededir. Su  $pH < 7$  ise asidik,  $pH > 7$  ise bazik ve  $pH = 7$  ise nötraldir. Ortamın asidik olduğu durumlarda yüzey ve yeraltı

suyundaki metalik parçalar korozyona uğrar, pH'ın 11 olduğu durumlarda ise korozyon minimum seviyededir. Bazikliğin artması, biyolojik aktiviteleri hızlandırarak solunum ve çürümeden dolayı atmosfere daha fazla CO<sub>2</sub> bırakılmasına neden olmaktadır (Çınar, 2008; Türe, 2009; Çiçek, 2006).

### **3.1.8. Elektriksel iletkenlik**

Elektriksel iletkenlik, suyun elektrik akımını iletme kapasitesi veya çözeltinin elektrik akımını geçirmeye karşı gösterdiği dirençtir. Bu özellik suda iyonize olan maddelerin toplam derişimine ve sıcaklığa bağlıdır. İyonların yer değiştirme hızı üzerine sıcaklığın etkisi vardır. Örneğin, yeni damıtılmış suyun iletkenliği 0,5-2  $\mu\Omega/cm$  olur. Zamanla havanın karbondioksitinin absorpsiyonu ile bu değer 2-4  $\mu\Omega/cm$ 'ye çıkar. Suyun iletkenliği ampirik formüllerle çarpılarak (0,55-0,9) sudaki çözünmüş madde miktarı bulunabilir (Çobanoğlu, 1997).

### **3.1.9. Sertlik**

Sert sular sabunun köpürmesini engelleyen ve temizlik için çok fazla sabun gerektiren sular olarak tanımlanmaktadır. Bu sular sıcak halde nakledildikleri zaman, boruların iç çeperlerinde veya kazanların içinde çökelti oluşturarak ısı transferini güçleştirir ve boru içi akımın hidrolik koşullarını kötüleştirirler (Şengül ve Müezzinoğlu, 2001).

## **3.2. Su Kirliliğine Yol Açan Faktörler**

### **3.2.1. Endüstriyel kirlenme**

Bazı endüstri kuruluşlarının atıklarının yeterince arıtılmadan akarsulara verilmesi, bu akarsulardaki canlıların üremesinin olanaksız hale gelmesine yol

açmaktadır. Çünkü, bu atıkların bir kısmı toksik bileşikler, çözücüler ve tuzları içermektedir. Bazı atıkların biyolojik olarak yok edilmeleri de mümkün olmamaktadır.

**Çizelge 3.1.** Suların sertlik derecesine göre sınıflandırılması (Şengül ve Müezzinoğlu, 2001)

mg CaCO <sub>3</sub> /L	Sertlik derecesi
0-75	Yumuşak
75-150	Orta sertlikte
150-300	Sert
300 ve üzeri	Çok sert

Enerji santralleri, çelik ve kağıt fabrikaları, rafineri ve otomobil fabrikaları, çevreye toksik madde katılımına yol açabilecek endüstriyel kuruluşların en önemlilerini oluşturmaktadır.

Kimyasal atıklar, bitki ve hayvanların yok olmasına neden olabilir. Günlük hayatta kullandığımız bazı kimyasal maddeler ise içerisinde zehirli maddeler bulundurulabilir. Boyaların içinde bulunabilen kurşun buna örnek olarak verilebilir. Kurşunlu boyalarla boyanmış olan duvarlardaki boya, tatlı olması nedeniyle çocuklar tarafından yenilebilir ve bir takım zehirlenmelere neden olabilir. Fosil yakıtlar ve elektrikli araç endüstrisi doğadaki civa miktarının artmasına neden olmaktadır. Civa zehirlenmesine bağlı olarak körlük, sağırlık, ölüm ve felçler olabilir. Civalı atıkların karıştığı sularda yaşayan balıkların yenmesine bağlı zehirlenmeler felç ve ölümle sonuçlanabilir. Biyolojik olarak parçalanamayan poliklorlu bifenil bileşikleri de zehirli maddeler arasındadır (Çobanoğlu, 1997). Bunların su ortamında bulunması, denizlerde veya diğer alıcı ortamlarda oksijen azalması, sudaki katı parçacıkların artması, yağ, ağır metal ve toksik kimyasal maddelerin artması ve ortam sıcaklığının değişmesi gibi problemlere neden olmaktadır (Yavuz, 1998).

### **3.2.2. Evsel kirlenme**

Evsel atıkların arıtılmadan çevreye akıtılması mikrobik kirlenmeye, oksijen azalmasına, azot ve fosfor derişiminin artmasına ve bazen de sulu ortamlara fazla miktarda katı madde, ağır metaller ve toksik madde eklenmesine neden olmaktadır (Yavuz, 1998). Evsel atıklar ayrıca tifo, dizanteri, hepatit, kolera ve diğer bulaşıcı hastalıkların da artmasına yol açabilmektedir (Çobanoğlu, 1997).

### **3.2.3. Tarımsal kirlenme**

Tarımda üretimi artırmak amacıyla kullanılan kimyasal gübreler ve böceklerle savaşmak için kullanılan birtakım kimyasal zehirler yağmur suları ile toprak altına geçerek yeraltı sularının kirlenmesine neden olmaktadır. Akıntılarla akarsulara ulaşan bu kimyasal maddeler, akarsulardaki canlı hayatının sona ermesine neden olabilmektedirler (Çobanoğlu, 1997).

### **3.2.4. Isıl kirlenme**

Su kitesinin sıcaklığını artırıcı katkılar ısı kirlenmesi olarak adlandırılır. Elektrik santrallerinde ve diğer endüstrilerde makinelerin soğutulması amacıyla kullanılan su, biyolojik kirlilik içermese bile bu suyun diğer su kaynaklarına verilmesi sıcaklığın artmasına neden olmaktadır. Bunun sonucunda, suda yaşayan birçok bitki ve hayvan ölebilmektedir (Çobanoğlu, 1997).

## **3.3. Su Kirliliğini EngelleyeBilmek İçin Alınması Gereken Önlemler**

Su kirliliğini engelleyebilmek için alınması gereken bazı önlemler aşığıdaki gibi sıralanabilir.

- Tarım ilaçları rastgele değil, yetkili kuruluşların önerisine göre kullanılmalıdır.
- Sanayi kuruluşlarının atıkları, arıtmadan akarsulara ve diğer su kaynaklarına boşaltılmamalıdır.
- Su kaynaklarına dışarıdan insan veya hayvanların girmesi engellenmelidir.
- Yeraltı suyunun oluşturduğu kaynak veya kaynaklar koruma altına alınmalıdır.
- Depo duvarları taş veya duvarla örtülmeli, suyu sızdırmayacak bir madde ile sıvanmalı, suyun depodan çıkmasını sağlayan boru, tabandan 30 cm kadar yukarıda olmalıdır.
- Yasa ve yönetmelikler gereği içme ve kullanma suyu kaynağının çevresinde mutlaka kısa mesafeli ve uzun mesafeli koruma alanları oluşturulmalıdır.
- İçme ve kullanma suyu toplama alanları içinde ve civarında suların kirlenmesine neden olabilecek faaliyetler yapılmamalıdır.
- Çöp ve molozların su kaynaklarına atılmasına izin verilmemelidir.
- Akaryakıt ile çalışan kayık, motor vb. kullanımına izin verilmemelidir (Çobanoğlu, 1997).

## BÖLÜM 4

### TEKSTİL ATIKSULARI

Tekstil endüstrisi atıksuları miktar ve bileşim yönünden değişken olup, bunlarda en önemli parametre renktir. Bu atıkların kaynaklarını, liflerde bulunan doğal safsızlıklar ve proseslerde kullanılan kimyasal maddeler oluşturmaktadır (Akgün, 1999). Tekstil boyamada, ayrışmaya dayanıklı boyarmaddelerin kullanımı tercih edildiği için oluşan bu boyarmadde atıkları biyolojik ayrılmaya karşı dirençlidirler ve bunun sonucu olarak da bitkiler ile hayvanlar üzerinde toksik etki oluşturlar (Şengül, 1991).

Tekstil atıksularındaki büyük pH dalgalanmaları diğer önemli dezavantajlardan biridir. pH değişimi, öncelikle boyama sürecinde farklı tipte boyarmadde kullanımından kaynaklanmaktadır ve atıksuyun pH'ı 2'den 12'ye kadar değişebilmektedir. Bu durum, özellikle aktif çamur ve kimyasal arıtım süreçlerinin kısıtlı pH değerlerinde uygulama zorunluluğundan dolayı önemli bir sorundur (Lin and Peng, 1994).

Endüstriyel atıksulara kıyasla tekstil atıksularının sıcaklığı çok yüksektir. Boyama sürecinde değişik basamaklarda sıcaklığı 90°C'a kadar varan yıkama suları kullanılmaktadır. Tekstil atıksularının yaklaşık 40°C'a varan sıcaklığı, bu yıkamaların sonucudur. Boyama sürecinden kaynaklanan yüksek sıcaklıktan dolayı, tekstil atıksularının arıtımı çok güçtür ve bu nedenle 30°C veya daha düşük sıcaklıklara ön ısı giderimi uygulanması gerekir (Singleton, 1983).

Tekstil endüstrisi atıksuları, sodyum hidroksit, sodyum klorür, asetik asit ve sodyum bikromat gibi boyamada kullanılan yardımcı kimyasal maddeler ile birlikte sülfür, küp, reaktif, dispers ve diğer boyarmadde tiplerinin tüm renk aralıklarını içine alan boyarmaddeleri içermektedir. Ayrıca, bu tür atıksular ıslatma ve yıkama maddeleri



olarak kullanılan iyonik olmayan, anyonik ve katyonik yüzey aktif maddeleri de içerirler (Kural, 2000).

BOİ, pH, toplam katılar ve üretilen atıksu miktarı bir süreçten diğerine çeşitlilik göstermesine karşın, bu atıksuların karıştırılması ile fiziksel ve kimyasal özellikler açısından daha kararlı atıksu elde edilebilir. Genel olarak tekstil atıksuları, KOİ içeriği ve renk yoğunluklarına göre (yüksek, orta ve düşük şiddetli atıksular) olmak üzere üç sınıfta incelenebilir. Yüksek şiddetli atıksular 1600 mg/L'nin üzerinde KOİ derişimi ve çok düşük ısı geçirgenliğine sahip ve koyu renkli sulardır. Orta şiddetli atıksular 800-1600 mg/L KOİ içerirken, düşük şiddetli atıksuların KOİ içeriği 800 mg/L'den daha düşüktür. Çizelge 4.1'de bu üç grup atıksuyun genel özellikleri gösterilmektedir. Atıksuyun rengi, yoğunluk açısından bu üçlü sınıflandırmayla doğru orantılı olarak değişmektedir. Ancak atıksuların arıtımındaki zorluk derecesinden dolayı, düşük veya orta şiddetli atıksular çok koyu renge sahip olabilirler (Lin and Peng, 1994).

**Çizelge 4.1.** Tekstil atıksularının genel özellikleri (Lin and Peng, 1994)

Tip	BOİ (mg/g)	KOİ (mg/L)	pH	Askıda katı madde (mg/L)	Sıcaklık (°C)	Yağ (mg/L)	İletkenlik (µS)
Yüksek şiddetli	500	1500	10	250	28	50	2900
Orta şiddetli	270	970	9	137	28	21	2500
Düşük şiddetli	100	460	10	91	31	10	2100

Arıtılmadan alıcı ortama verilen tekstil atıksuları çözünmüş oksijeni hızlı bir şekilde tüketmektedir. Bu oksijen tüketimi, alıcı ortamın dibindeki atıkların bozunması ile hızlanmaktadır (Koziorowski and Kücharski, 1972). Tekstil atıksularında bulunan ve kükürtlü maddelerin kullanımından oluşan sülfür bileşikleri, özellikle beton borular üzerinde zararlı etki yapmaktadır. 300 mg/L'nin üzerindeki sülfat derişimleri, beton

kanalizasyon borularında korozyona yol açmaktadır. Ayrıca, yünlü tekstil atıksularında bulunan yağ ve sabunların bozunmasından oluşan yağ asitleri de kanalizasyon kanallarında korozyon etkisi yaratmaktadır (Şengül, 1991). Tekstil endüstrisinde kullanılan birçok boyarmaddenin kanserojenik ve mutajenik olduğu bildirilmiştir (Mishra et al, 1993). Yapılan araştırmalarda, tekstil endüstrisinde çalışan işçilerin boyarmaddeye maruz kalmaları ile mesane kanseri arasında da bir bağlantı olduğu açıklanmıştır (Yu et al., 2010).

#### **4.1. Tekstil Endüstrisi Atıksularının Arıtım Teknolojileri**

Tekstil atıksularının arıtılması için genellikle birden fazla sürecin birlikte uygulanması gerekir. Bu süreçlerin seçimi için, tesis ve işletme masrafları, arazi gereksinimi atıksu özelliklerindeki değişikliklerle birlikte istenilen çıkış suyu kalitesinin de sağlanmasına dikkat edilmelidir. Tekstil endüstrisinde kirletici bileşenlerin arıtılması için yaygın olarak kullanılan teknolojiler aşağıdaki gibi sıralanabilir.

1. Askıda katı madde giderimi,
  - Izgaradan geçirme,
  - Çöktürme,
  - Süzme,
  - Yüzdürme,
2. BOİ/KOİ azaltma yöntemleri,
  - Lagünler,
  - Aktif çamur,
  - Besi maddesi ilavesi,
  - Sabit yataklı biyolojik reaktörler,
  - Aktif karbon adsorpsiyonu,
  - Kimyasal pıhtılaşma,

3. Yağ ve gres giderme,
4. Krom giderme,
5. Renk giderme,
6. Fenolik bileşiklerin giderilmesi,
7. Fosfat azaltma,
8. Azot azaltma,
9. Çamur azaltma.

Tekstil atıksularının arıtımı genellikle üç ana etkene bağlı olarak gerçekleştirilmektedir. Bunlar fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıttır (Doğan, 1989).

#### **4.1.1. Fiziksel arıtım**

Fiziksel arıtım, adsorpsiyon, membran filtrasyonu ve iyon değişimi gibi yöntemleri içerir. Ucuz ve etkin katı destek materyali üzerine tekstil boyarmaddelerinin adsorpsiyonu, atıksulardan boyarmaddeleri uzaklaştırmak için kullanılan basit ve ekonomik bir yöntemdir (Forgacs et al., 2004).

Fiziksel arıtımda, kendi ağırlığı ile dibe çöken veya yüzeye çıkan katı maddeler ile yağ ve benzeri yüzücü maddeler tutularak sudan ayrılmaktadır. İri taneli maddeleri tutmak için ızgaralar, kum ve benzeri maddeleri tutmak için kum tutucular, yüzen maddeleri ayırmak için yağ ayırıcılar, kendi halinde çökebilen maddeleri ayırmak için ise çöktürme havuzları kullanılmaktadır (Doğan, 1989).

Tekstil fabrikalarında fiziksel arıtım, atıksuyun özelliklerini dengelemeye ve ayarlamaya yarayan havuzlarla birlikte uygulandığı zaman olumlu sonuçlar vermektedir. Bu dengeleme ve ayarlama havuzlarının yanı sıra çöktürme havuzları da önemli yer tutmaktadır. Arıtım işleminde, arıtılacak suyun çöktürme havuzlarında 2 saat kalması genellikle yeterli olmaktadır. Eğer fiziksel arıtım Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'ndeki sınır değerlere göre yeterli değilse daha ileri arıtım işlemlerinin uygulanması gerekmektedir (Doğan, 1989).

**Çizelge 4.2.** Atıksu standartları (Anonim, 1988)

Parametre	Kanalizasyon sistemleri tam arıtma ile sonuçlanan atıksu altyapı tesislerinde	Kanalizasyon sistemleri derin deniz deşarjı ile sonuçlanan atıksu altyapı tesislerinde
Sıcaklık °C	40	40
pH	6,5–10	6–10
Askıda katı madde	500	350
Yağ ve gres (mg/L)	250	50
Katran ve petrol kökenli yağlar (mg/L)	50	10
KOİ (mg/L)	4000	600
Sülfat (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) (mg/L)	1000	1000
Toplam sülfür (S <sup>2-</sup> ) (mg/L)	2	2
Fenol (mg/L)	20	10
Serbest klor (mg/L)	5	5
Toplam azot (N) (mg/L)	–	40
Toplam fosfor (P) (mg/L)	–	10
Arsenik (As) (mg/L)	3	10
Toplam siyanür (CN <sup>-</sup> ) (mg/L)	10	10
Toplam kurşun (Pb) (mg/L)	3	3
Toplam kadmiyum (Cd) (mg/L)	2	2
Toplam krom (Cr) (mg/L)	5	5
Toplam civa (Hg) (mg/L)	0,2	0,2
Toplam bakır (Cu) (mg/L)	2	2
Toplam nikel (Ni) (mg/L)	5	5
Toplam çinko (Zn) (mg/L)	10	10
Toplam kalay (Sn) (mg/L)	5	5
Toplam gümüş (Ag) (mg/L)	5	5
Klorür (Cl <sup>-</sup> ) (mg/L)	10000	–
Yüzey aktif maddeler	Biyolojik olarak parçalanması Türk Standartları Enstitüsü tarafından uygun olmayan maddelerin boşaltımı prensip olarak yasaktır	

#### 4.1.2. Kimyasal arıtım

Ozonlama, fotokimyasal yöntem, sodyum hipoklorit, elektrokimyasal yöntem ve kimyasal çöktürme gibi işlemler kimyasal arıtma yöntemleri arasında yer almaktadır (Çelik, 2005).

Tekstil fabrikası atıksularının arıtılmasında fiziksel arıtım yeterli olmadığı için kimyasal arıtım da uygulanmaktadır. Kimyasal arıtım sistemleri içerisinde dengeleme, hızlı karıştırma, yumaklaştırma, çöktürme, çamur giderme, süzme ve dezenfeksiyon gibi

işlem basamakları bulunabilir. Bu arıtım yönteminde, kendi ağırlığı ile çökmeyen katı maddelerle, kolloidler ve çözünmüş maddelerin, suya pıhtılaştırıcı ve pıhtılaştırmaya yardımcı maddeler eklemek ve karıştırmak suretiyle ile yumaklar halinde çökmeleri sağlanır. Ayrıca kimyasal arıtım yöntemiyle bazı organik maddeler eklenen pıhtılaştırıcılar ile çöktürülerek ortamdaki uzaklaştırılır (Doğan, 1989).

Kimyasal arıtımda uygulanan yöntemlerin büyük bir bölümünde maliyetin yüksek olması, arıtım sonucunda sistemde meydana gelen konsantre çamur birikiminin yarattığı giderim problemi ve aşırı kimyasal kullanımı gibi bazı dezavantajlar ile karşılaşmaktadır. Bunların yanı sıra kimyasal reaktiflerin tüketimi ve yüksek elektrik enerjisi ihtiyacı kimyasal arıtım yöntemlerinde görülen diğer sorunlardır (Crini, 2006).

#### **4.1.3. Biyolojik arıtım**

Tekstil atıksuları için önerilen fiziksel ve kimyasal yöntemlerin yüksek maliyetli olmaları ve her durumda kullanılamaması, uygulamalarının sınırlı olmasına neden olmaktadır. Biyolojik arıtım sistemlerinde diğer arıtım sistemlerine oranla daha az çamur üretilmesi, maliyetinin düşük olması ve alıcı ortamlar için zararlı yan ürünlerin oluşması gibi özelliklerden dolayı tekstil endüstrisi atıksuları için ideal çözüm olarak görülmektedir (Slokar and Le Marechal, 1997).

Biyolojik arıtımda, atıksudaki organik maddeler, mikroorganizmalar tarafından besin ve enerji kaynağı olarak kullanılmaktadır. Atıksuda gelişen ve arıtmada önemli olan başlıca organizmalar; bakteriler, mantarlar, algler, protozoalar, kabuklular ve virüslerdir. Bu organizmalar çevreye uyum sağlayarak oksijenli veya oksijensiz ortamda kirleticilerle etkileşime girerek bu kirleticilerin biyolojik olarak bozunmasını sağlar (Doğan, 1989). Bu nedenle tekstil endüstrisine yakın çevreden elde edilen mikrobiyal izolatların biyolojik arıtmalarda daha başarılı olduğu belirtilmiştir (Çelik, 2005).

## 4.2. Tekstil Atıksularından Boyarmadde Giderimi

Boyarmadde içeren atıksu oluşturan sanayiler arasında tekstil, boya, gıda ve deri endüstrileri sayılabilir. Boyarmaddeler, genellikle biyolojik olarak parçalanması zor bileşiklerden meydana geldikleri için bunların gideriminde fizikokimyasal yöntemlerin kullanılması daha uygun olmaktadır (Karapınar ve Kargı, 1996). Çizelge 4.3’de arıtma sistemlerindeki süreçlerin tahmini kirletici giderme verimleri verilmiştir.

**Çizelge 4.3.** Arıtma sistemlerindeki süreçlerin tahmini kirletici giderme verimleri (Koziorowski and Kucharski, 1972)

Arıtma prosesi	BOİ	KOİ	TAM	GRES	RENK
<b>ÖN ARITMA</b>					
Izgaradan geçirme	0-5	-	5-20	-	-
Dengeleme	0-20	-	-	-	-
Nötralizasyon	-	-	-	-	-
Kimyasal pıhtılaşma	40-70	40-70	30-50	90-97	0-70
Flotasyon	30-50	20-40	50-60	90-98	-
<b>BİYOLOJİK ARITMA</b>					
Aktif çamur	70-95	50-70	85-95	0-15	70
Uzatmalı havalandırma	70-94	50-70	65-95	0-15	-
Havalandırma	60-90	45-80	85-95	0-10	-
Aerobik	50-80	35-60	50-80	0-10	-
Damlatmalı filtre	40-60	20-30	-	-	-
<b>ÜÇÜNCÜ KADEMELİ ARITMA</b>					
Kimyasal pıhtılaştırma	40-70	40-70	30-90	90-97	0-70
Karışık ortamlı filtrasyon	25-40	25-40	80	-	-
Karbon adsorpsiyonu	25-40	25-60	25-40	-	80-90
Klorlama	0-5	0-5	-	0-5	0-5
Ozonlama	-	30-40	50-70	-	70-80
<b>İLERİ ARITMA</b>					
Sprey sulama	90-95	80-90	95-98	-	-
Buharlaştırma	98-99	95-98	99	-	-
Ters ozmoz	93-95	90-95	95-98	-	-

Atıksularda renk giderimi için kimyasal flokleştirme-çökeltme, adsorpsiyon ve kimyasal yükseltgenme gibi çeşitli fiziksel/kimyasal yöntemler ve biyolojik yöntemler kullanılabilmektedir (Slokar and Le Marechal, 1997). Bu yöntemler ile elde edilen renk

giderim veriminin atıksudaki boyarmadde türüne bağlı olarak değişiklik göstermesi, atıksulardan renk giderimi için yöntem seçimini daha da zorlaştırmaktadır.

Kimyasal flokleştirme ve çökeltme, kimyasal yöntemlerle sağlanmaktadır. Burada amaç; tanecik boyutu küçük olan ve bu nedenle kendiliğinden çökemeyen katı partiküllerin birbirine bağlanarak tanecik boyutunun büyütülmesi ile atıksudan ayrılmasıdır (Kocaer ve Alkan, 2002).

Atıksulardan boyarmadde arıtımında, klor veya diğer yükseltgen ajanların kullanıldığı ozonlama ile önemli oranda renk gideriminin sağlandığı belirtilmiştir (Robinson et al., 2001). Ancak, ozon üretiminin ekonomik olmaması, klorlama sonucunda da kanserojen klorlu organik bileşiklerin oluşması bu yöntemlerin kullanılmasını önemli oranda kısıtlamaktadır (Karapınar ve Kargı, 1996).

Fotokimyasal yöntemde boyarmadde molekülleri hidrojen peroksit varlığında UV ışınları ile  $\text{CO}_2$  ve  $\text{H}_2\text{O}$ 'ya dönüşmektedir (Yang et al., 1998). Sodyum hipoklorit ( $\text{NaOCl}$ ) yöntemi ile ise  $\text{Cl}^+$  iyonları boyarmadde molekülünün amino grubuna etki ederek azo bağının kırılmasını sağlamaktadır. Nötral boyarmaddelerin sodyum hipoklorit ile renk giderimi gerçekleşmezken, asidik boyarmaddeler için olumlu sonuçlar verdiği bildirilmiştir (Çelik, 2005).

Ters osmoz, ultrafiltrasyon ve iyon değişimi yöntemleriyle de renk giderimi sağlanabilmesine rağmen, ekonomik nedenlerden dolayı bu yöntemler yaygın olarak kullanılmamaktadır. Boyarmaddelerin karmaşık organik yapıya sahip olması biyolojik olarak parçalanmasını zorlaştırdığından, klasik biyolojik sistemler renk gideriminde yetersiz kalmaktadır (Karapınar ve Kargı, 1996).

Aktif çamur sistemi, adsorpsiyonda renk gideriminde kullanılan başka bir yöntemdir. Atıksuların aktif çamur yöntemi ile aerobik koşullarda biyolojik arıtımı, atıksuyun bileşiminde bulunan organik maddelerin mikroorganizmalar tarafından giderilmesi esasına dayanır. Bu yöntemle, çözünen bazik ve direkt boyarmaddelerin

önemli bir kısmının rengi giderilebilirken, reaktif ve asit boyarmaddelerin çok az miktarı uzaklaştırılabilmektedir (Chu and Chen, 2002; Kargı and Özmihci, 2004).

Anyonik ve katyonik boyarmaddelerin uzaklaştırılabildiği membran filtrasyonu ve iyon değiştirici reçinelerin kullanıldığı iyon değişimi diğer fiziksel yöntemleri oluşturmaktadır (Xu and Lebrun, 1999; Robinson et al., 2001).

Adsorpsiyon işleminde, boyarmadde/adsorban etkileşimi, adsorbanın yüzey alanı, tanecik büyüklüğü, sıcaklık, pH ve temas süresi gibi fizikokimyasal faktörlere bağlıdır (Bayramoğlu et al., 2003). Adsorpsiyonla sulardan renk, tat ve koku gideriminde çözünmemiş organik ve organik olmayan kirliliklerin arıtım işlemlerinde en çok kullanılan materyaller arasında hindistan ceviz kabuğu, kömür, odun ve petrol atıkları gibi hammaddelerden üretilen aktif karbon sayılabilir (Daifullah and Girgis, 1998; Aksu and Kabasakal, 2004). Aktif karbonlara ilaveten tarım ürünlerinden elde edilen birçok adsorban atıksulardan boyarmaddelerin adsorpsiyon yöntemi ile gideriminde kullanılmaktadır (Gong et al., 2005a; Ho et al., 2005).

**Çizelge 4.4.** Atıksulardan boyarmadde giderilmesinde kullanılan yöntemlerin karşılaştırılması (Akkaya, 2005)

<b>Fiziksel/Kimyasal Yöntemler</b>	<b>Avantajlar</b>	<b>Dezavantajlar</b>
Fenton reaktifi	Çözünebilir ve çözünemeyen boyarmaddelerde etkin giderim	Çamur oluşumu
Ozonlama	Gaz fazında uygulanabilir	Düşük yarı ömür
Fotokimyasal yöntem	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 boyarmaddelerin etkin giderimi	Çok pahalı
İyon değişimi	Rejenerasyon	Tüm boyarmaddelerde etkin değil
Radyasyon	Etkin oksidasyon	Çok fazla çözünmüş oksijen ihtiyacı
Elektrokinetik koagülasyon	Ekonomik açıdan uygun	Yüksek çamur oluşumu



## BÖLÜM 5

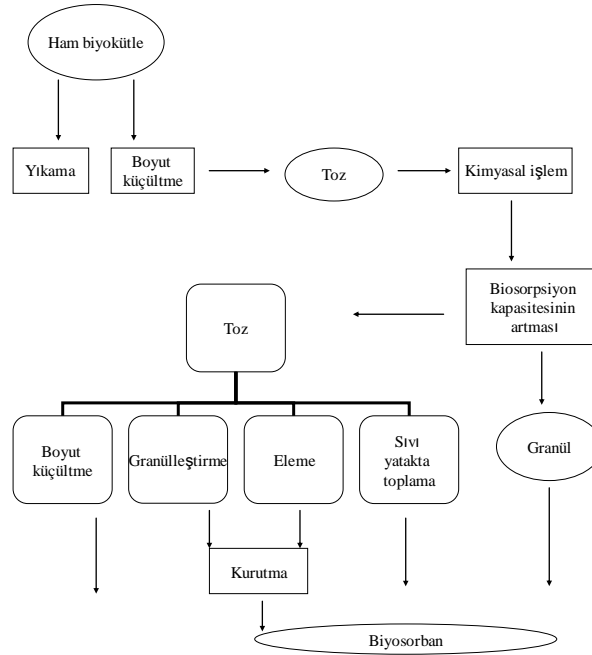
### BIYOSORPSİYON

Biyolojik arıtma sistemleri, fiziksel ve kimyasal arıtma yöntemlerine göre daha az çamur üretmesi, maliyetinin düşük olması ve alıcı ortamlar için zararlı yan ürünlerin oluşmaması gibi özelliklerden dolayı tekstil endüstrisi atıksularının arıtımı için ideal çözüm olarak kabul edilmektedir (Slokar and Le Marechal, 1997).

Canlı veya cansız mikrobiyal biyokütlelerin kullanımıyla, sulu çözeltilerden kirleticilerin pasif alımı ile gerçekleştirilen biyosorpsiyon işlemi, atıksuların arıtımında önemli bir alternatif yöntemdir. Biyosorpsiyon, biyolojik materyallerin sulu çözeltilerdeki atık maddelerin hücre yüzeyi veya içinde tutunması olarak tanımlanabilir. Biyolojik materyaller; bakteriler, algler, mantarlar, küfler vb. canlılardır. Biyosorpsiyon işleminde sorban olarak kullanılan biyokütleye “biyosorban” adı verilir (Sternberg, 2002). Biyokütleler; karboksil, sülfat, fosfat ve amino grupları gibi farklı fonksiyonel gruplar içermektedir. Mikrobiyolojik üretim sonucu ortaya çıkan biyokütleler; şeker üretiminde açığa çıkan atıklar, yengeç kabuğu, yemiş kabukları, çay yaprağı atıkları, pirinç kabukları vb. maddelerdir (Chubar et al., 2004).

Biyosorpsiyon teknolojisinin en önemli avantajının ucuz biyosorbanlar kullanılarak boyarmadde derişiminin düşük seviyelere kadar azaltılabilmesi olduğu belirtilmektedir (Crini, 2006). İyon değişimi ve ters osmoz tekniklerine göre maliyetinin ucuz olmasının yanı sıra, düşük maliyetle rejenere edilebilirliği, proses ekipmanlarının kolaylıkla sağlanabilmesi, çamur oluşmaması ve çözünenin geri kazanılabilmesi biyosorpsiyonun diğer avantajları olarak gösterilmektedir (Volesky, 1999). Boyarmadde içeren suların renklerinin gideriminde çeşitli biyolojik mekanizmalar arasında biyoadsorpsiyon ve biyolojik geri kazanımın, endüstriyel uygulamalar için daha büyük bir potansiyele sahip olduğu düşünölmektedir (Sumathi

and Manju, 2000). Ayrıca Şekil 5.1'deki süreçler incelendiğinde, biyokütlenin biyosorbanlara dönüştürülmesinin de basit ve ekonomik bir süreç olduğu görülmektedir.



Şekil 5.1. Biyokütlelerin biyosorbanlara dönüştürülmesi (Volesky, 2000).

### 5.1. Biyosorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Biyosorpsiyonu etkileyen en önemli faktörler ortam pH'ı, sıcaklık, biyosorban ve biyosorplananın başlangıç derişimi, karıştırma hızı, biyosorplanan madde ve biyosorbannın özellikleridir.

### **5.1.1. Ortam pH'ı**

Ortam pH'ı hem biyosorbanın biyosorpsiyon kapasitesini etkilemekte, hem de boyarmaddenin rengi ile çözünürlüğünü de değiştirebilmektedir. Ayrıca çözeltilerdeki kirletici moleküller ile biyosorban yüzeyi arasındaki etkileşim, ortam pH'ına büyük oranda bağlıdır. Asidik boyarmaddeler için düşük, bazik boyarmaddeler için ise yüksek pH değerlerinde biyosorpsiyon kapasitesinin yükseldiği belirtilmektedir (O'Mahony et al., 2002; Fu and Viraraghavan, 2002a).

### **5.1.2. Sıcaklık**

Biyosorpsiyon kapasitesi sıcaklığın artması ile artabilmekte veya azalabilmektedir (Annadurai et al., 2002). Biyosorpsiyon işlemi ekzotermik ise biyosorpsiyon kapasitesi azalan sıcaklıkla artacak, endotermik bir işlem ise artan sıcaklıkla artacaktır (Benefield et al., 1982).

### **5.1.3. Biyosorplananın başlangıç derişimi**

Biyosorplananın başlangıç derişimi arttıkça biyokütleyle bağlanacak boyarmadde molekülü sayısı da artacağından, biyosorpsiyon kapasitesi belirli bir noktaya kadar artacaktır. Maksimum biyosorpsiyon kapasitesine ulaşıldıktan sonra, geriye kalan boyarmadde derişimi doygunluğa ulaşmış biyosorban kapasitesini etkilememektedir (Kumari and Abraham, 2007).

### **5.1.4. Karıştırma hızı**

Karıştırma hızı ile birlikte biyosorpsiyon kapasitesi belli bir noktaya kadar artmaktadır. Bu durum çözeltilerin biyosorbana daha rahat temas edebilmesi ile açıklanabilmektedir (Chu and Chen, 2002).

### 5.1.5. Biyokütlenin özellikleri

Biyosorpsiyon bir yüzey olayı olduğundan, biyosorpsiyon kapasitesinin büyüklüğü, spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Biyosorbanın, geniş yüzey alanı, gözenek hacmi ve belirli bir gözenek dağılımına sahip olması yanında parçacıklı bir yapıya sahip olması aranan özelliklerdir (Weber, 1972).

**Önişlem/Modifikasyon:** Biyosorpsiyon uygulamalarında biyosorbanda aranan en önemli özellik ucuz ve etkili olmasıdır. Bu yüzden özelliklerini geliştirmek ve değiştirmek için biyosorban üzerinde birtakım fiziksel ve kimyasal işlemler uygulanmaktadır. Yapılan araştırmalarda biyokütle üzerinde uygulanan çeşitli fiziksel ve kimyasal işlemler sonucu biyosorpsiyon kapasitesinin arttığı gözlemlenmektedir. Önişlem/modifikasyon; kurutma, otoklavlama ve çeşitli kimyasallarla (formaldehit,  $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ,  $HNO_3$ ,  $NaOH$ ,  $NaHCO_3$ ,  $CaCl_2$  ve dimetilglioksim) muamele gibi yöntemleri içermektedir. Bu önişlem/modifikasyon sonucunda biyokütlerdeki bağlanma bölgelerinin artırılması veya açığa çıkması sağlanmaktadır. Bu sayede biyokütle ile kirletici arasındaki etkileşim artırılarak biyosorpsiyon verimi de artırılmaktadır (Volesky, 1990; Wase and Forster, 1997; Fu and Viraraghavan, 2002a; Aksu, 2005; Zeraoul et al., 2006; Bayramoglu and Arica, 2007).

### 5.2. Biyosorpsiyon Kinetiği

Kinetik inceleme, biyosorpsiyon hızına etki eden basamakların anlaşılabilmesi için önemli bir adımdır. Biyosorpsiyon kinetiğinin belirlenmesi için temas yani alıkoyma süresinin incelenmesi gerekmektedir (Ho and McKay, 1999). Biyosorpsiyon, biyolojik kökenli materyallerle yapılan adsorpsiyon işlemi olduğundan, adsorpsiyon sürecine ait basamaklar biyosorpsiyon için de geçerli olmaktadır. Bir çözeltide bulunan maddenin biyosorban tarafından tutunması için dört temel basamak söz konusudur (Sawyer and McCarty, 1978; Keskinan et al., 2003).

1. Gaz veya sıvı fazda bulunan madde, biyosorbanı kaplayan bir film tabakası sınırına difüze olur. Bu basamak, biyosorpsiyon düzeneğinde karıştırma işleminden dolayı belirli bir hareketlilik olduğu için genellikle ihmal edilir.
2. Film tabakasına gelen madde buradaki durgun kısımdan geçerek biyosorbanın gözeneklerine doğru ilerler.
3. Biyosorbanın gözeneklerinde hareket ederek, biyosorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler.
4. Son olarak biyosorbanın gözenek yüzeyine tutunması gerçekleşir.

Eğer biyosorbanın bulunduğu faz hareketsiz ise, 1. basamak en yavaş ve biyosorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilmektedir. Bu nedenle, akışkan hareket ettirildiğinde, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağından biyosorpsiyon hızı artacaktır. Son basamak ölçülemeyecek kadar hızlı gerçekleştiğinden ve ilk basamak da iyi bir karıştırma olduğu düşünülerek biyosorpsiyon hızına olumsuz bir etki yapmayacağından, ikinci ve üçüncü basamak hız belirleyicidir (Basıbuyuk and Forster, 2003; Chu and Chen, 2002; Bayat, 2002)

Biyosorpsiyon hızını belirlemede birçok kinetik model kullanılmakla birlikte, genellikle Lagergren yalancı–birinci–dereceden ve yalancı–ikinci–dereceden kinetik modellerinden yararlanılmaktadır.

### 5.2.1. Lagergren yalancı–birinci–dereceden kinetik modeli

Lagergren yalancı–birinci–dereceden kinetik modeli, biyosorpsiyon hızının biyosorban yüzeyindeki boşluk sayısı ile doğru orantılı olduğunu öne sürmektedir.

Bu kinetik modeline ait doğrusal olmayan ve doğrusal eşitlikler aşağıdaki gibidir.

$$q_t = q_e \left[ 1 - \exp(-k_1 t) \right] \quad (5.1)$$

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (5.2)$$

Burada;

$t$ : Zaman (dk),

$k_1$ : Yalancı–birinci–dereceden hız sabiti (1/dk),

$q_e$ : Dengedeki biyosorpsiyon kapasitesi (mg/g),

$q_t$ : Herhangi bir zamandaki biyosorbe olan madde miktarını (mg/g) göstermektedir (Lagergren, 1898).

### 5.2.2. Yalancı–ikinci–dereceden kinetik modeli

Lagergren yalancı–birinci–dereceden kinetik modeli biyosorpsiyon mekanizmasını açıklamada yetersiz kaldığında, yalancı–ikinci–dereceden kinetik modelinden yararlanılmaktadır. Bu kinetik modele göre biyosorpsiyonun hız belirleyici basamağında, biyosorban ile biyosorplanan arasında kimyasal bir etkileşim olmaktadır.

Yalancı–ikinci–dereceden kinetik modeli doğrusal olmayan ve doğrusal olan eşitlikler aşağıdaki ile ifade edilmektedir:

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (5.3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (5.4)$$

Burada;

$k_2$ : Yalancı–ikinci–dereceden hız sabitidir (g/mg dk) (Ho and McKay 1999).

### 5.3. Biyosorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi, birim adsorban kütlesi başına adsorplanan madde miktarı ile madde derişimi arasındaki ilişkiyi verir ve başlangıç madde derişimi ile denge derişimi ölçülerek çizilmektedir (Akgün, 1999).

Adsorpsiyon izotermi biyosorpsiyon sürecinin değerlendirilmesinde; biyosorban ile biyosorplanan madde arasındaki ilişkiyi açıklamada ve biyosorpsiyon mekanizmasını belirlemede önemli bir rol oynamaktadır (Maurya et al., 2006). Biyosorpsiyon çalışmalarında yaygın olarak Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modelleri kullanılmaktadır (Langmuir, 1918; Freundlich, 1906).

#### 5.3.1. Langmuir izoterm modeli

Bu izoterm modelinde,

- Biyosorbanın homojen bir yüzeye sahip olduğu,
- Biyosorpsiyonun yüzeydeki tek bir madde tabakası ile sınırlı olduğu,
- Biyosorplanan maddelerin katı yüzeyinde hareket etmediği,
- Biyosorpsiyon entalpisinin bütün moleküller için aynı olduğu varsayılmaktadır (Cooney, 1999).

Langmuir izoterm modeline ait doğrusal olmayan ve doğrusallaştırılmış eşitlikler aşağıdaki gibidir:

$$q_e = \frac{q_{mak} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (5.5)$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{mak}} + \left( \frac{1}{q_{mak} K_L} \right) \frac{1}{C_e} \quad (5.6)$$

Burada;

$q_e$ : Dengedeki birim biyosorban üzerine biyosorplanan madde miktarı (mol/g),

$q_{\text{mak}}$ : Maksimum tek tabakalı biyosorpsiyon kapasitesi (mol/g),

$C_e$ : Dengede çözeltide kalan maddenin derişimi (mol/L),

$K_L$ : Langmuir izoterm sabitidir (L/mg).

Langmuir izoterm modelinde biyosorpsiyonun istemli olup olmadığını belirlemek için ayırma faktörü veya denge parametresi olarak tanımlanan ve aşağıdaki eşitlikte verilen  $R_L$  değeri hesaplanmaktadır (Hall et al., 1966 ).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (5.7)$$

Burada;

$C_0$ : Maddenin çözeltideki başlangıç derişimidir (mol/L)

Buradan hesaplanan  $R_L$  değerinin 1'den büyük olması istemli olmayan, 1'e eşit olması doğrusal, 0 ile 1 arasında olması istemli ve 0'a eşit olması da tersinmez biyosorpsiyonu ifade etmektedir (Weber and Chakravorty, 1974).

### 5.3.2. Freundlich izoterm modeli

Freundlich izoterm modeli, bir biyosorbanın yüzeyinde bulunan biyosorpsiyon bölgelerinin heterojen yapıda olduğunu öngörür ve aşağıdaki doğrusal olmayan ve doğrusal eşitlikler ile verilir (Keskinler vd., 1994)

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (5.8)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (5.9)$$



Burada;

$K_F$  (L/g) ve  $n$  (birimsiz) Freundlich izoterm sabitleridir.

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

Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modelinde, biyosorpsiyon homojen bir yüzeyde veya sabit adsorpsiyon potansiyeliyle gerçekleşmemektedir. Biyosorpsiyonun fiziksel veya kimyasal olduğu hakkında bilgi verir. Bu modele ait doğrusal olmayan ve doğrusal eşitlikler aşağıda verilmektedir (Dubinin and Radushkevich, 1947):

$$q_e = q_m \exp(-\beta \varepsilon^2) \quad (5.10)$$

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (5.11)$$

Burada;

$\beta$ : Biyosorbanın 1 molü başına biyosorpsiyon ortalama serbest enerjisiyle ilgili sabit ( $\text{mol}^2/\text{J}^2$ ),

$q_m$ : Teorik doygunluk kapasitesi (mol/g),

$\varepsilon$ : Polanyi potansiyelidir (mol/kJ).

Polanyi potansiyelini tanımlayan eşitlik ise aşağıda gibi verilebilir.

$$\varepsilon = RT \ln \left( 1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (5.12)$$

Bu formülde;

$R$ : İdeal gaz sabiti (J/mol K),

$T$ : Mutlak sıcaklıktır (K).

$\beta$ , biyosorplanan maddenin molekülü başına gerçekleşen biyosorpsiyonun ortalama serbest enerjisi  $E$  (kJ/mol) hakkında fikir vermektedir. Bunlar arasındaki ilişki aşağıdaki eşitlikle ifade edilmektedir (Hasany and Chaudhary, 1996):

$$E = \frac{1}{2\beta^{\frac{1}{2}}} \quad (5.13)$$

Bu parametre biyosorpsiyonda kimyasal-iyon değişimi veya fiziksel mekanizmalardan hangisinin etkili olduğu hakkında bilgi verir.  $E$  değerinin büyüklüğü 8-16 kJ/mol arasında ise kimyasal iyon değişimi, 8-16 kJ/mol'den daha küçük ise fiziksel mekanizma etkilidir (Helfferich, 1962; Onyango et al., 2004).

#### 5.4. Biyosorpsiyon Termodinamiği

Gibbs serbest enerjisi, entalpi ve entropi değişimleri gibi termodinamik parametrelerin hesaplanmasında aşağıdaki eşitliklerinden yararlanılmaktadır:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_L \quad (5.14)$$

$$\ln K_L = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (5.15)$$

$K_L$ : Langmuir izoterminden hesaplanan denge sabiti,

$\Delta G^\circ$ : Serbest enerji değişimi (kJ/mol),

$\Delta H^\circ$ : Entalpi değişimi(kJ/mol),

$\Delta S^\circ$ : Entropi değişimidir(kJ/mol K).

$\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  ve  $\Delta S^\circ$  parametrelerinin aldığı değerler biyosorpsiyonun termodinamiği hakkında bilgi vermektedir. Örneğin; entalpi değişiminin negatif değerleri biyosorpsiyonun ekzotermik olduğunu, Gibbs serbest enerjisi değişiminin negatif değerleri biyosorpsiyonun

kendiliğinden gerçekleştiğini, entropi değişiminin pozitif değerde olması ise katı/çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışı ifade etmektedir (Sarıkaya, 2007).

## BÖLÜM 6

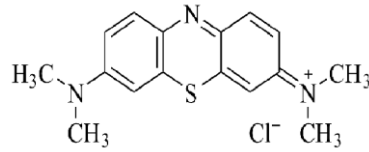
### MATERYAL VE METOT

#### 6.1. Biyokütlenin Hazırlanması

Bu çalışmada biyokütle olarak kullanılan *P. coccinea* tohumları doğadan Eylül–Ekim aylarında toplanmıştır. Saf su ile birkaç kez yıkandıktan sonra etüvde kurutularak 210 µm tanecik boyutuna öğütülmüştür. Daha sonra 40 g kuru biyokütle %0,1’lik dimetilglioksim (DMG) çözeltisi ile 24 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Elde edilen biyokütle etüvde 100°C’de kurutulmuş, laboratuvar değirmeni ile (IKA A11) öğütüldükten sonra, 210 µm gözenek boyutundaki elekten geçirilmiş ve biyosorpsiyon çalışmalarında kullanılmak üzere kapalı bir cam şişede saklanmıştır. Hazırlanan modifiye biyokütle “DMGMB” şeklinde isimlendirilmiştir.

#### 6.2. Reaktif ve Çözeltiler

Çalışmada kullanılan MM boyarmaddesi %100 saflıkta olup, kimyasal formülü Şekil 6.1’de gösterilmektedir. MM boyarmaddesinin 1 g/L stok çözeltisi hazırlanmış, diğer derişimdeki çözeltilerin hazırlanmasında bu stok çözelti kullanılmıştır. Çözeltilerin pH’larının istenilen değerlere ayarlanmasında 0,1 mol/L HCl ve 0,1 mol/L NaOH çözeltileri kullanılmış ve pH ölçümlerinde HANNA HI 221 model pH metre cihazından yararlanılmıştır.



**Şekil 6.1.** MM boyarmaddesinin kimyasal yapısı

Kesikli sistemde biyosorpsiyon çalışmaları, 100 mL'lik beherler içerisine 25 mg/L 25 mL MM çözeltisi ve belirli miktarda biyosorban konularak, çoklu manyetik karıştırıcı üzerinde 200 devir/dk hızla karıştırmak suretiyle gerçekleştirilmiştir. DMGMB ile MM biyosorpsiyonuna, biyosorban miktarı, başlangıç pH'ı, karıştırma süresi, başlangıç boyarmadde derişimi ve sıcaklık parametrelerinin etkisi incelenmiş ve böylece en uygun kesikli sistem biyosorpsiyon koşulları araştırılmıştır. MM biyosorpsiyonuna biyosorban miktarının etkisi, 0,4–3,2 g/L aralığında oda sıcaklığında çalışılarak incelenmiştir. Başlangıç pH'ı ise pH 2,0–10,0 aralığında değiştirilerek en uygun pH belirlenmiş ve farklı sıcaklıklardaki (15, 30 ve 45°C) biyosorpsiyon denge süreleri 5–75 dk arasında çalışılarak tespit edilmiştir. Sıcaklık etkisinin daha iyi incelenebilmesi için kinetik deneylerinde 200 mg/L başlangıç derişimli MM çözeltileri kullanılmıştır. Belirlenen en uygun koşullarda başlangıç boyarmadde derişimi 50–600 mg/L aralığında değiştirilmiş ve elde edilen veriler çeşitli izoterm modelleri ile değerlendirilmiştir. DMGMB ile MM biyosorpsiyonuna iyonik şiddetin etkisi, farklı derişimlerde NaNO<sub>3</sub> tuzu içeren 100 mg/L derişimindeki boyarmadde çözeltileri kullanılarak incelenmiştir. Biyosorpsiyon süreci sonrasında biyosorban, boyarmadde çözeltisinden 4500 devir/dk hızında 3 dk santrifüjlenerek ayrılmıştır. Ayrılan çözeltideki boyarmadde derişimleri UV spektrofotometresi (Shimadzu UV–2550) kullanılarak, boyarmaddenin maksimum dalga boyunda ( $\lambda_{\max} = 663 \text{ nm}$ ) tayin edilmiştir.

### 6.3. Sürekli Sistemde Biyosorpsiyon Çalışmaları

Sürekli akış sisteminde biyosorpsiyon çalışmaları, 25°C'de 11 mm iç çaplı silindirik cam kolonlarda ve akış yönü aşağı olacak şekilde gerçekleştirilmiştir.

Hazırlanan biyosorban kolon içerisine, uygun şekilde yerleştirilmiş ve sürekli sistem parametrelerinin optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalar sırasında 25 mL, 100 mg/L derişimindeki ve pH'ı 7,0 olan boyarmadde çözeltileri kullanılmıştır.

Sürekli sistemde, DMGMB ile MM boyarmaddesinin biyosorpsiyonu üzerine akış hızı ve biyosorban miktarının etkisi sırasıyla 0,5–6,0 mL/dk ve 0,4–2,0 g/L aralığında incelenmiştir. Biyosorbanın tekrar kullanılabilirliği 0,01 mol/L HCl çözeltisi ile araştırılmış, biyosorpsiyon-desorpsiyon döngüsü 20 tur boyunca tekrarlanmıştır. Ayrıca 1,0 g biyosorban ile doldurulan kolondan optimum pH değerinde boyarmadde çözeltisi geçirilmiş ve kolon çıkışındaki boyarmadde derişimleri düzenli aralıklarla tayin edilerek kırılma ve doyma noktaları incelenmiştir. Bu değerlere ulaşılması için geçen süre ve kolona verilen çözelti hacmi belirlenmiştir. Tüm bu çalışmalarda MM çözeltisi peristaltik pompa (Heidolph, PD 5101) yardımıyla kolonlara pompalanmıştır. Kesikli ve sürekli sistemdeki tüm veriler üç bağımsız deneyden elde edilen sonuçların aritmetik ortalaması olarak sunulmuştur. Verilerin istatistiksel değerlendirmesinde SPSS 15,0 paket programı kullanılmıştır.

#### **6.4. Sentetik Atıksu Ortamında Biyosorpsiyon Çalışmaları**

Çalışmada kullanılan modifiye biyosorban ile MM boyarmaddesinin biyosorpsiyon performansı sentetik atıksu ortamında incelenmiştir. Hazırlanan sentetik atıksuyun kimyasal bileşimi Çizelge 6.1'de verilmektedir. Bu ortama, derişimi 100 mg/L olacak şekilde MM boyarmaddesinden eklenmiştir. Biyosorbanın atıksu koşullarındaki biyosorpsiyon performansı, sürekli ve kesikli sistem için belirlenen en uygun koşullarda incelenmiştir.

#### **6.5. Biyosorbanın Karakterizasyonu**

Çalışmada kullanılan *P. coccinea* biyosorbanın, modifikasyon ve MM boyarmaddesinin biyosorpsiyonu öncesi ve sonrası karakterizasyonu amacıyla zeta

potansiyeli ölçümleri gerçekleştirilmiş, IR ve SEM analizleri yapılmıştır. Doğal ve modifiye biyosorbanların pH 2,0–10,0 arasındaki yüzey yükleri, zeta potansiyeli ölçümleriyle belirlenmiştir. Bu ölçümlerde Malvern Zetasizer cihazı kullanılmıştır. Biyosorban yüzeyinde, biyosorpsiyon sürecinde etkili olabilecek fonksiyonel gruplar ise IR analizi ile belirlenmeye çalışılmıştır. Bu amaçla, modifikasyon ve biyosorpsiyon işlemlerinden önceki ve sonraki IR spektrumları Bruker Tensor 27 marka IR spektrofotometresi kullanılarak alınmıştır. Biyosorbanların yüzey görüntüleri taramalı elektron mikroskobu (JEOL 560 LV SEM) ile elde edilmiş, böylece yüzeydeki değişiklikler incelenmeye çalışılmıştır.

Çizelge 6.1. Çalışmada kullanılan sentetik atıksuyun kimyasal bileşimi (Georgiou and Aivasidis, 2006)

Bileşen	Miktar (g)
NH <sub>4</sub> Cl	11,46
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	3,37
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,50
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	4,04
MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	4,18
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	7,02
CuCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	0,04
ZnCl <sub>2</sub>	0,08
MnCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	0,05
NiSO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O	0,047
CoCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	0,016
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0,057
Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	0,001

## BÖLÜM 7

### DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

Çalışmada MM boyarmaddesinin sulu ortamdan uzaklaştırılabilmesi için etkili ve ekonomik bir biyosorban geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, doğal bir materyal olan *P. coccinea* bitkisinin tohumları başlangıç biyokütlesi olarak seçilmiştir. Yapılan ön denemeler sonucunda belirli deneysel koşullarda doğal formdaki biyokütle, kullanıldığında % 74,16 giderim verimi elde edilmiştir. Doğal biyokütlenin MM giderim veriminin artırılması amacıyla organik bir reaktif olan DMG ile modifikasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Modifiye biyokütle kullanıldığında, doğal biyokütle ile tamamen aynı deneysel koşullarda % 93,52 giderim verimine ulaşılmıştır. Bu verilerden yola çıkılarak *P. coccinea* biyokütlesinin DMG ile modifikasyon işlemi sonrasında MM boyarmaddesinin biyosorpsiyonu için % 19,36 fazla verimle daha etkin bir şekilde kullanılabilceği sonucuna varılmıştır. Bu nedenle, biyokütlenin doğal ve modifiye formlarının performanslarını daha detaylı karşılaştırabilmek için, kesikli sistemde pH ve biyosorban miktarlarının etkisi her iki biyokütle kullanılarak incelenmiştir.

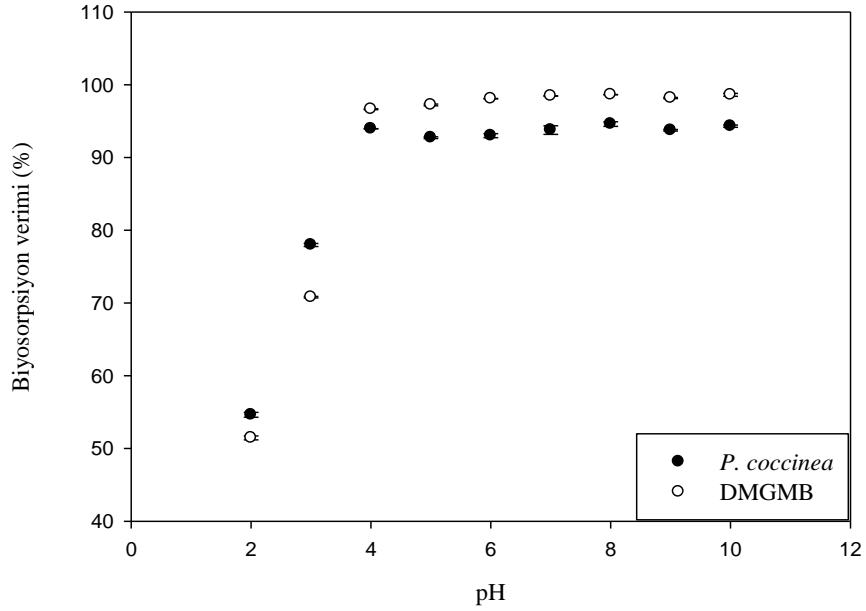
#### 7.1. Kesikli sistemde DMGMB ile MM Biyosorpsiyonu

Çalışmanın ilk bölümünde, kesikli sistemde DMGMB ile MM boyarmaddesinin biyosorpsiyonu araştırılmıştır. En yüksek boyarmadde giderim verimine ulaşabilmek için gerekli olan pH, biyosorban miktarı, temas süresi, başlangıç boyarmadde derişimi ve sıcaklık belirlenmiştir. Ayrıca iyonik şiddetin modifiye biyosorbanın biyosorpsiyon verimi üzerine etkisi yine kesikli sistemde incelenmiştir. Elde edilen deneysel veriler bazı kinetik ve izoterm modelleri ile değerlendirilmiştir.



### 7.1.1. Biyosorpsiyona başlangıç pH'ının etkisi

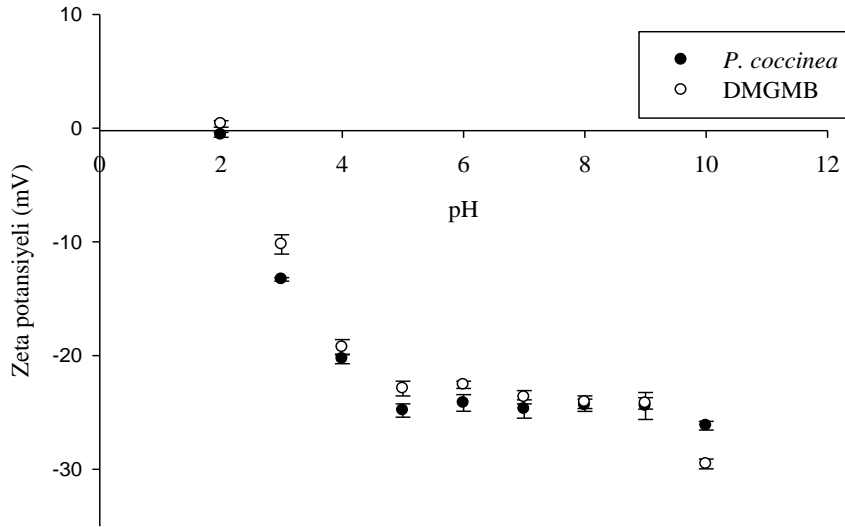
Biyosorpsiyon ortamının başlangıç pH değeri biyosorpsiyonu etkileyen önemli parametrelerden biridir. Bu nedenle DMGMB'nin biyosorpsiyon performansı farklı başlangıç pH değerlerindeki MM çözeltileri kullanılarak değerlendirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 7.1'de verilmiştir.



**Şekil 7.1.** *P. coccinea* ve DMGMB biyosorbanları ile MM biyosorpsiyonuna başlangıç pH'ının etkisi

Doğal ve modifiye biyosorbanların biyosorpsiyon verimleri 2,0–10,0 pH değerleri arasında incelenmiş ve en yüksek giderim verimine pH 4,0'de ulaşılmıştır. Daha yüksek pH değerlerinde ise her iki biyosorbanın da biyosorpsiyon veriminde önemli bir değişiklik gözlenmemiştir ( $p > 0,05$ ). pH < 4,0 olduğu durumda ise her iki biyosorbanın biyosorpsiyon verimlerinde % 50'ye yakın azalma söz konusudur ( $p < 0,05$ ). Bu durum biyokütlelerin farklı pH'lardaki zeta potansiyeli değerleri ile

açıklanabilir. Şekil 7.2’de doğal ve modifiye biyosorbanların farklı pH değerlerindeki zeta potansiyelleri görülmektedir.



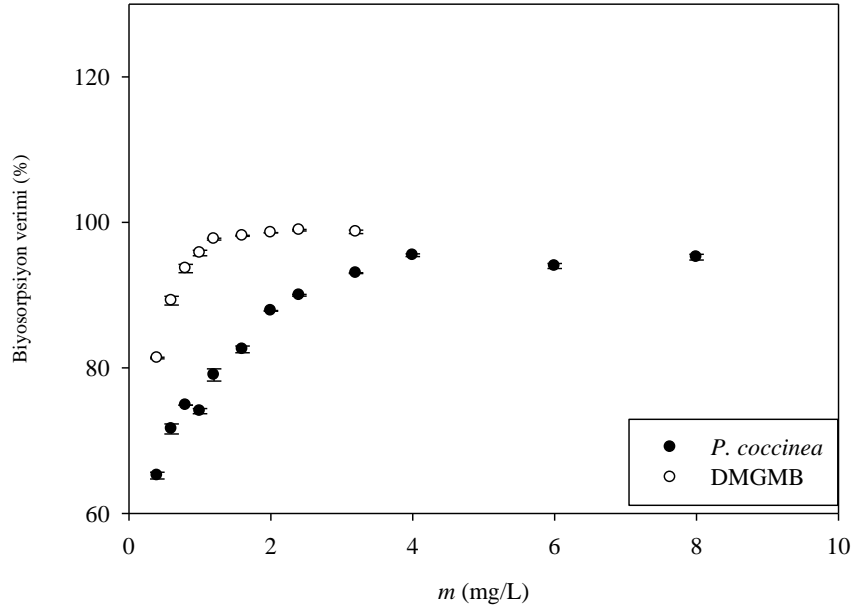
**Şekil 7.2.** *P. coccinea* ve DMGMB biyosorbanlarının farklı pH değerlerindeki zeta potansiyeli

*P. coccinea*'nın DMG ile modifikasyonundan sonra biyosorbanın yüzey yükünde çok önemli bir değişiklik olmadığı gözlenmiştir. Her iki biyosorbanın izoelektrik noktasının pH 2,0 civarında olduğu tespit edilmiştir. pH arttıkça yüzey yükü daha negatif değerlere çıkmış ( $p < 0,05$ ) ve pH 4,0'den itibaren hemen hemen sabit kalmıştır ( $p > 0,05$ ). Bu nedenle biyosorban yüzeyindeki negatif yüklerin artmasından dolayı pH 4,0'de en yüksek biyosorpsiyon verimine ulaşılmıştır. Daha yüksek pH değerlerinde zeta potansiyel değerleri değişmediğinden biyosorpsiyon verimi de değişmemiştir. pH etkisi ve zeta potansiyeli sonuçları göz önüne alındığında MM boyarmaddesinin biyosorpsiyonu için en uygun pH aralığının 4,0–10,0 olduğu görülmektedir. Bu nedenle, pratik uygulama ve ekonomiklik açısından

değerlendirildiğinde çalışma pH'ı olarak MM çözeltisinin orijinal pH'ı olan 7,0 seçilmiştir (Akar et al., 2009).

### 7.1.2. Biyosorban miktarının etkisi

*P. coccinea* ve DMGMB biyosorbanları ile MM boyarmaddesinin biyosorpsiyon verimlerinin biyosorban miktarı ile değişimi Şekil 7.3'de sunulmaktadır.



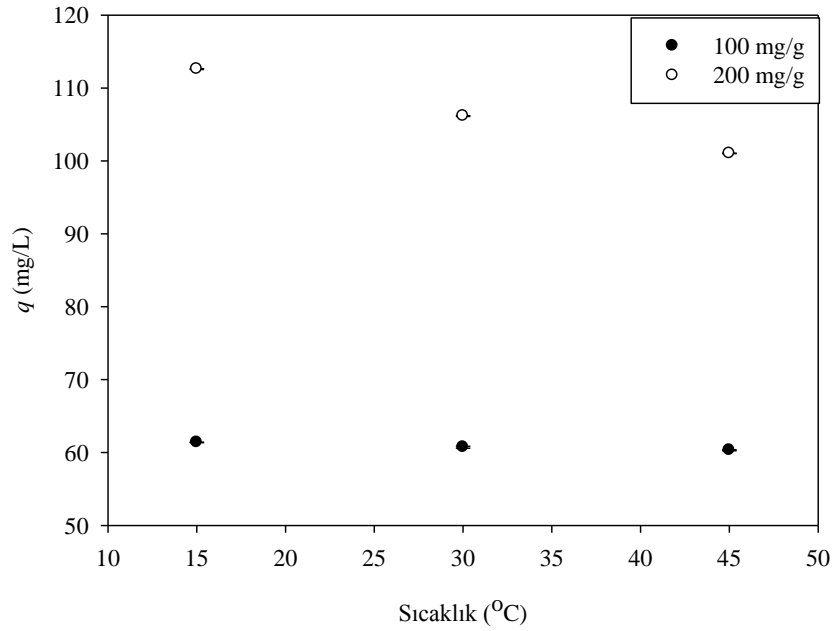
**Şekil 7.3.** *P. coccinea* ve DMGMB ile MM boyarmaddesinin biyosorpsiyon verimlerinin biyokütle miktarı ile değişimi

Şekil 7.3'de görüldüğü gibi her iki biyosorbanın da biyosorpsiyon verimi, artan biyosorban miktarı ile artış göstermiştir ( $p < 0,05$ ). *P. coccinea* için 3,2 g/L, DMGMB için ise 1,2 g/L biyosorban aralığında sırasıyla % 93,26 ve %97,03 biyosorpsiyon verimine ulaşılmıştır. Bu değerlerden sonra biyosorpsiyon verimlerinde önemli bir artış gözlenmemiştir ( $p > 0,05$ ). Bu durum, biyosorban miktarının artmasına bağlı olarak

boyarmadde molekülünün bağlanabileceği yüzey alanının da artması ve belli bir miktardan sonra biyosorban yüzeyinin doygunluğa ulaşması ile açıklanabilmektedir (Akar et al., 2009). Buradan elde edilen sonuçlar, modifiye biyosorban kullanıldığında daha az miktar ile daha yüksek verime ulaşılabilirdiğini açıkça göstermektedir. Bu nedenle bundan sonraki çalışmalar sadece DMGMB kullanılarak gerçekleştirilmiş ve optimum miktarı 1,2 g/L olarak belirlenmiştir.

### 7.1.3. Biyosorpsiyona sıcaklık ve denge süresinin etkisi

DMGMB ile farklı sıcaklıklarda (15, 30 ve 45°C) MM biyosorpsiyonuna ait sonuçlar Şekil 7.4'de gösterilmektedir.

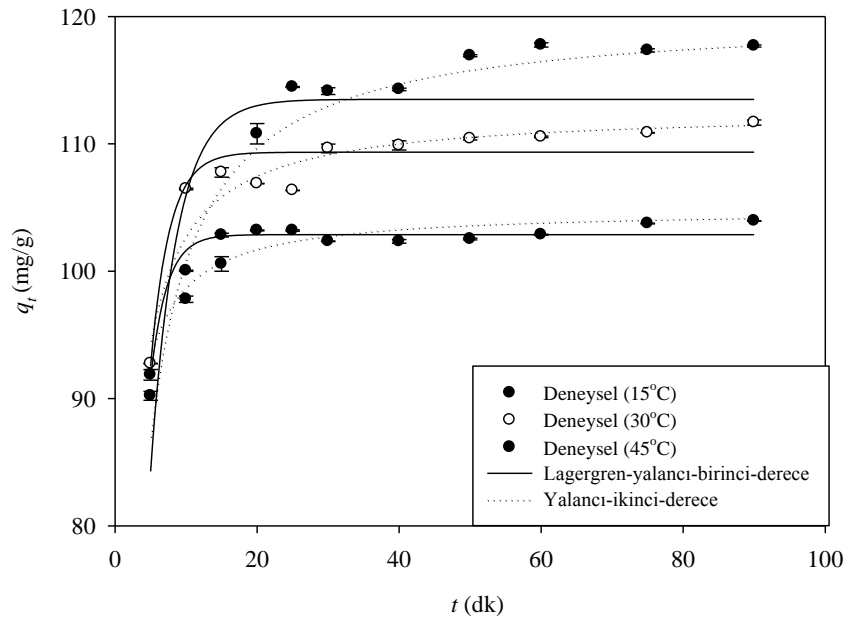


**Şekil 7.4.** DMGMB ile MM biyosorpsiyonuna sıcaklığın etkisi

Şekil 7.4 incelendiğinde 100 mg/L MM çözeltisi kullanıldığında her üç sıcaklıkta da % 99'dan fazla giderim verimi elde edilmiştir. Bu nedenle DMGMB ile MM

biyosorpsiyonuna sıcaklığın etkisi sağlıklı bir şekilde değerlendirilememiş ve aynı çalışma 200 mg/L boyarmadde derişiminde tekrarlanmıştır. Bu durumda, sıcaklık artışı ile birlikte biyosorpsiyon kapasitesinde azalma gözlenmiştir (15°C’de 112,52 mg/L; 30°C’de 106,17 mg/L ve 45°C’de 101,03 mg/L). Bu veriler DMGMB ile MM biyosorpsiyonunun ekzotermik olduğunu göstermektedir (Singh et al., 2006).

Temas süresi, biyosorpsiyon çalışmalarında incelenmesi gereken bir diğer önemli parametredir. Şekil 7.5’de DMGMB ile MM biyosorpsiyonuna ait veriler zamanın bir fonksiyonu olarak gösterilmektedir.



**Şekil 7.5.** Zamanın bir fonksiyonu olarak DMGMB ile MM biyosorpsiyonunun değişimi ve doğrusal olmayan eşitliklerden elde edilen kinetik grafikleri

Şekil 7.5’den görüldüğü gibi biyosorbanın her üç sıcaklıkta da biyosorpsiyon kapasitesi zamanla doğrusal olarak artmış ( $p < 0,05$ ) ve MM biyosorpsiyonu 15°C’de 50 dk, 30°C’de 40 dk ve 45°C’de 15 dk’da dengeye ulaşmıştır ( $p > 0,05$ ). Dengeye ulaştıktan sonra biyosorban yüzeyi boyarmadde molekülleri tarafından doygunluğa

ulaştığı için, başka bir deyişle biyosorban yüzeyinde MM boyarmaddesinin aktif olarak bağlanabileceği grup kalmadığı için biyosorpsiyon kapasitesinde önemli bir değişiklik gözlenmemiştir (Hamdaoui et al., 2008; Mall et al., 2007).

#### 7.1.4. Biyosorpsiyon kinetiği

Biyosorpsiyonun kontrol mekanizmasını ve dinamiğini belirlemek için MM boyarmaddesinin farklı sıcaklıklardaki biyosorpsiyonu yalancı–birinci–dereceden ve yalancı–ikinci–dereceden kinetik modelleri ile değerlendirilmiştir. Bu değerlendirmede modellerin doğrusal ve doğrusal olmayan eşitliklerinin her ikisi de kullanılmış ve elde edilen veriler birbiri ile karşılaştırılmıştır.

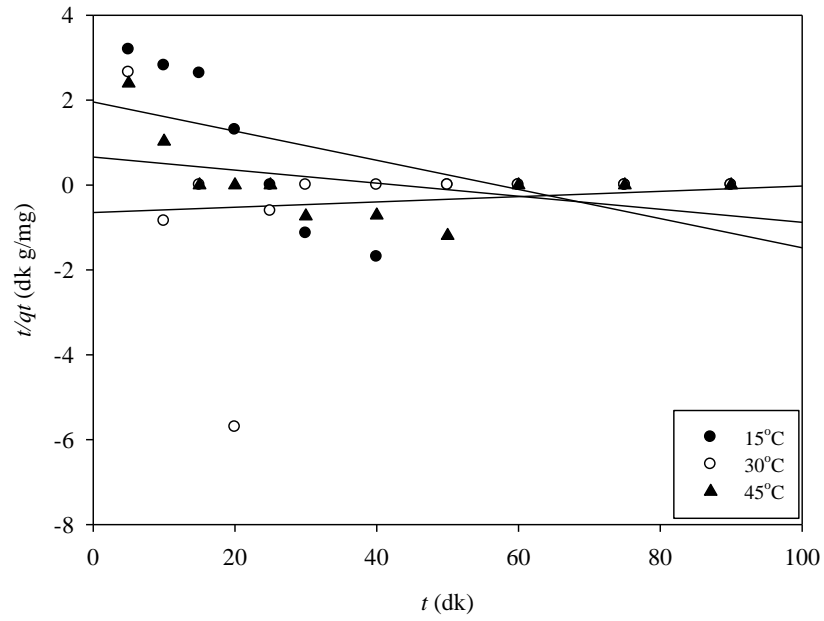
Şekil 7.5’de doğrusal olmayan eşitlikler kullanılarak çizilen yalancı–birinci–dereceden ve yalancı–ikinci–dereceden kinetik grafikleri görülmektedir. Bu grafiklerin doğrusal olmayan regresyon analizinden hesaplanan model parametreleri ise Çizelge 7.1’de verilmektedir.

Şekil 7.6 ve 7.7 doğrusallaştırılmış yalancı–birinci–dereceden ve yalancı–ikinci–dereceden kinetik eşitlikleri kullanılarak çizilen model grafiklerini göstermektedir. Bu grafiklerin eğim ve kesim noktaları yardımıyla hesaplanan model parametreleri ise Çizelge 7.2’de verilmektedir.

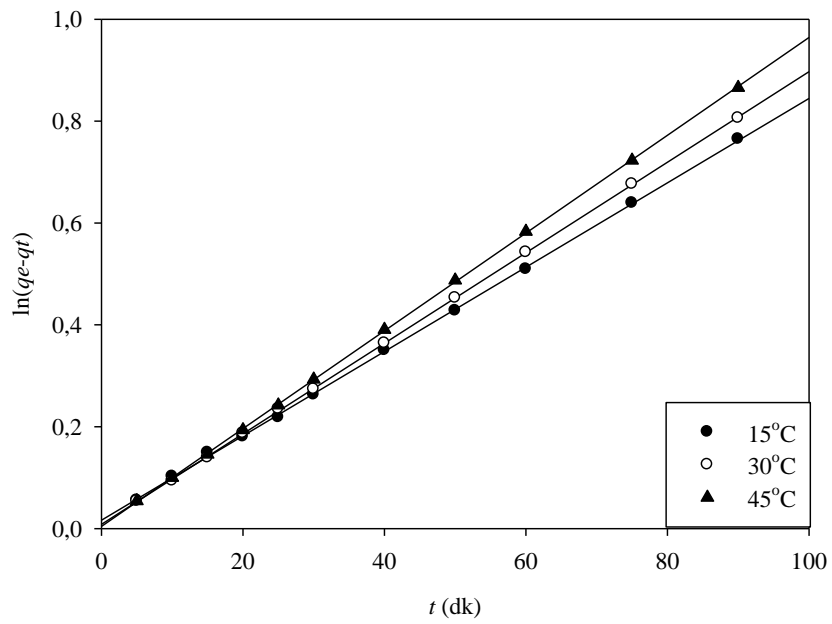
Çizelge 7.2’deki  $R^2$  değerleri incelendiğinde DMGMB ile MM biyosorpsiyonunun, çalışılan tüm sıcaklıklarda daha çok yalancı–ikinci–dereceden kinetik modeline uyum gösterdiği görülmektedir. Ancak, doğrusal olmayan regresyon analizinden elde edilen  $R^2$  değerleri 15 ve 30°C’deki verilerin, yalancı–ikinci–dereceden, 45°C’deki verilerin ise yalancı–birinci–dereceden kinetik modeline daha çok uyum gösterdiğini belirtmektedir. Ayrıca  $F$  değerleri de aynı eğilimi doğrulamaktadır. Buradan, DMGMB ile MM biyosorpsiyonunun kimyasal olarak gerçekleştiği ve sıcaklık arttıkça reaksiyonun birinci–dereceden kinetik modeline yakınlığının daha fazla olduğu sonucu çıkarılabilir.

**Çizelge 7.1.** DMGMB ile MM biyosorpsiyonuna ait doğrusal olmayan eşitliklerden hesaplanan kinetik parametreler

Yalancı–birinci–derece kinetik modeli				Yalancı–ikinci–derece kinetik modeli			
<b>15°C</b>		<i>t</i>	<i>p</i>	<b>15°C</b>		<i>t</i>	<i>p</i>
$q_e$ (mg/g)	113,50	55,40	<0,0001	$q_e$ (mg/g)	120,23	9,11	<0,0001
$k_1$ (1/dk)	0,27	7,54	<0,0001	$k_2$ (g/mg dk)	$4,36 \times 10^{-3}$	8,42	<0,0001
$R^2: 0,684; S.E.: 0,565; F: 19,48$				$R^2: 0,923; S.E.: 0,278; F: 108,22$			
<b>30°C</b>		<i>t</i>	<i>p</i>	<b>30°C</b>		<i>t</i>	<i>p</i>
$q_e$ (mg/g)	109,34	191,50	<0,0001	$q_e$ (mg/g)	112,70	8,97	<0,0001
$k_1$ (1/dk)	0,38	18,96	<0,0001	$k_2$ (g/mg dk)	$9,25 \times 10^{-3}$	8,58	<0,0001
$R^2: 0,913; S.E.: 0,904; F: 95,02$				$R^2: 0,915; S.E.: 0,165; F: 97,23$			
<b>45°C</b>		<i>t</i>	<i>p</i>	<b>45°C</b>		<i>t</i>	<i>p</i>
$q_e$ (mg/g)	102,87	404,43	<0,0001	$q_e$ (mg/g)	104,91	7,85	<0,0001
$k_1$ (1/dk)	0,44	32,25	<0,0001	$k_2$ (g/mg dk)	$1,54 \times 10^{-2}$	7,62	<0,0001
$R^2: 0,957; S.E.: 0,077; F: 200,70$				$R^2: 0,887; S.E.: 0,126; F: 70,54$			



**Şekil 7.6.** DMGMB ile MM biyosorpsiyonu için farklı sıcaklıklardaki yalancı-birinci-dereceden kinetik grafikleri



**Şekil 7.7.** DMGMB ile MM biyosorpsiyonu için farklı sıcaklıklardaki yalancı-ikinci-dereceden kinetik grafikleri



**Çizelge 7.2.** DMGMB ile MM biyosorpsiyonuna ait doğrusal eşitliklerden hesaplanan kinetik parametreler

Yalancı–birinci–dereceden kinetik modeli				Yalancı–ikinci–dereceden kinetik modeli		
T	$k_1$	$q_e$	$R^2$	$k_2$	$q_e$	$R^2$
(°C)	(dk <sup>-1</sup> )	(mg/g)		(g/mg dk)	(mg/g)	
15	$3,44 \times 10^{-2}$	7,08	0,344	$4,17 \times 10^{-3}$	120,73	0,999
30	$-6,25 \times 10^{-3}$	0,52	0,773	$9,48 \times 10^{-3}$	112,50	0,999
45	$1,54 \times 10^{-3}$	1,93	0,197	$2,09 \times 10^{-2}$	104,19	0,999

### 7.1.5. Biyosorpsiyon izotermi

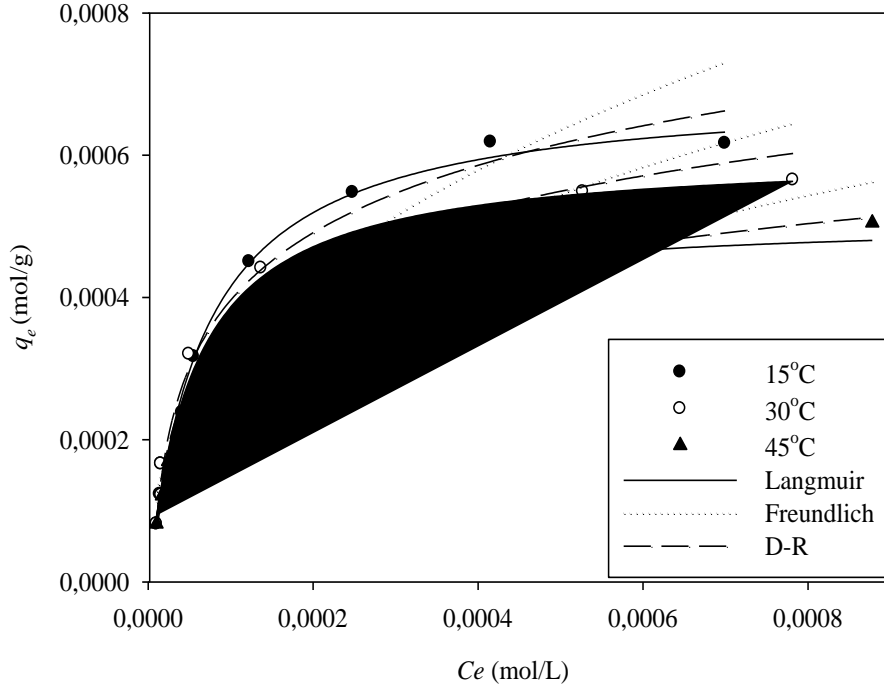
DMGMB ile MM biyosorpsiyonu, farklı derişimlerdeki çözeltilerde farklı sıcaklıklarda incelenmiş ve elde edilen denge verileri Freundlich, Langmuir ve D–R izoterm modelleri ile değerlendirilmiştir.

Değerlendirmede modellerin doğrusal ve doğrusal olmayan eşitlikleri ayrı ayrı kullanılmıştır. Doğrusal olmayan regresyon analizi ile elde edilen izoterm grafikleri Şekil 7.8’de, bu grafiklerden hesaplanan model parametreleri ise Çizelge 7.5’de verilmektedir. Doğrusal model eşitliklerine göre çizilen Freundlich, Langmuir ve D–R izoterm grafikleri ise sırasıyla Şekil 7.9, 7.10 ve 7.11’de hesaplanan model sabitleri ise Çizelge 7.4’de sunulmaktadır.

Çizelgelerdeki  $R^2$  değerleri dikkate alındığında; biyosorpsiyon denge verilerinin üç izoterm modeline de uygunluk gösterdiği ve uygunluk derecesi Langmuir>Freundlich> D–R sırası ile azaldığı söylenebilir.

MM boyarmaddesi giderimi için Langmuir izoterminden (doğrusal olmayan) elde edilen maksimum tek tabakalı biyosorpsiyon kapasiteleri 15°C’de  $7,50 \times 10^{-4}$  mol/g

(266,92 mg/g), 30°C’de  $5,12 \times 10^{-4}$  mol/g (182,22 mg/g) ve 45°C’de  $4,83 \times 10^{-4}$  mol/g (171,89 mg/g) olarak bulunmuştur. Hesaplanan bu değerler, deneysel olarak elde edilen değerlerle de uyum içindedir. Sıcaklık arttıkça denge biyosorpsiyon kapasitelerinin azalması ekzotermik bir sürecin göstergesidir. Ayrıca elde edilen maksimum biyosorpsiyon kapasitesi değerinin literatürdeki çeşitli sorbanların MM boyarmadde giderimine ait kapasite değerleriyle (Çizelge 7.5) karşılaştırılabilir düzeyde olduğu belirlenmiştir.



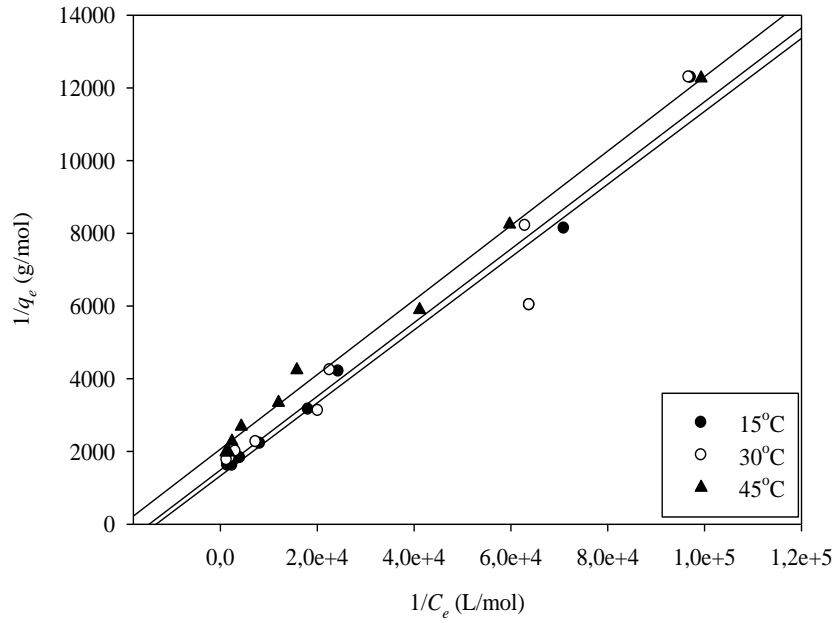
**Şekil 7.8.** DMGMB ile MM biyosorpsiyonuna ait genel izoterm ve doğrusal olmayan regresyon analizi ile elde edilen model eğrileri

Çizelge 7.3. DMGMB ile MM biyosorpsiyonu için doğrusal olmayan izoterm parametreleri

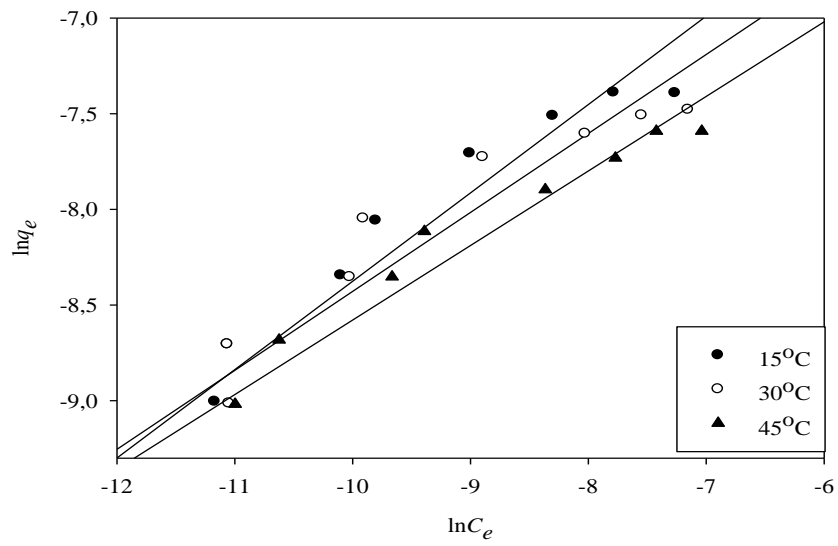
Model	15°C			30°C			45°C		
	<i>t</i>	<i>p</i>		<i>t</i>	<i>p</i>		<i>t</i>	<i>p</i>	
Langmuir	$q_{\max}$ (mol/g)	$6,93 \times 10^{-4}$	14,35 <0,0001	$q_{\max}$ (mol/g)	$6,04 \times 10^{-4}$	11,1088 <0,0001	$q_{\max}$ (mol/g)	$5,12 \times 10^{-4}$	10,49 <0,0001
	$K_L$ (L/mol)	$1,49 \times 10^4$	10,26 <0,0001	$K_L$ (L/mol)	$1,77 \times 10^4$	8,3081 <0,0001	$K_L$ (L/mol)	$1,71 \times 10^4$	8,08 <0,0001
	$R^2: 0,989; SE: 0,0001; F: 651,22$			$R^2: 0,982; SE: 0,0001; F: 373,18$			$R^2: 0,982; SE: 0,001; F: 378,66$		
Freundlich	<i>n</i>	2,42	2,46 0,0438	<i>n</i>	2,66	2,46 0,0434	<i>n</i>	2,76	3,83 0,0064
	$K_F$ (L/g)	$1,48 \times 10^{-2}$	8,96 <0,0001	$K_F$ (L/g)	$9,5 \times 10^{-3}$	8,07 <0,0001	$K_F$ (L/g)	$7,2 \times 10^{-3}$	11,83 <0,0001
	$R^2: 0,919; SE: 0,004; F: 79,84$			$R^2: 0,904; SE: 0,004; F: 65,88$			$R^2: 0,957; SE: 0,002; F: 157,17$		
D-R	$q_{\max}$ (mol/g)	$1,70 \times 10^{-3}$	25,33 <0,0001	$q_{\max}$ (mol/g)	$1,50 \times 10^{-3}$	19,89 <0,0001	$q_{\max}$ (mol/g)	$1,2 \times 10^{-3}$	38,68 <0,0001
	$\beta$ (mol <sup>2</sup> /kJ <sup>2</sup> )	$1,0 \times 10^{-2}$	22,13 <0,0001	$\beta$ (mol <sup>2</sup> /kJ <sup>2</sup> )	$1,0 \times 10^{-2}$	17,08 <0,0001	$\beta$ (mol <sup>2</sup> /kJ <sup>2</sup> )	$9,87 \times 10^{-3}$	32,22 <0,0001
	<i>E</i> (kJ/mol)	7,07		<i>E</i> (kJ/mol)	7,07		<i>E</i> (kJ/mol)	7,12	
$R^2: 0,986; SE: 0,002; F: 489,97$			$R^2: 0,977; SE: 0,002; F: 291,60$			$R^2: 0,993; SE: 0,001; F: 1038,431$			

**Çizelge 7.4.** DMGMB ile MM biyosorpsiyonu için doğrusal izoterm parametreleri

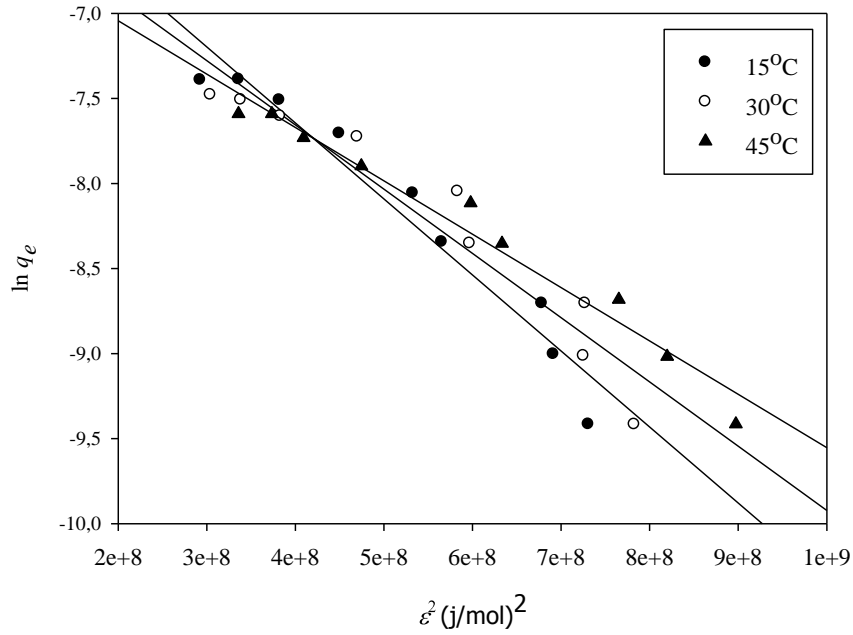
$t$ (°C)	Langmuir			Freundlich				D-R			
	$q_{\max}$ (mol/g)	$K_L$ (L/mol)	$R_L^2$ $R_L$	$n$	$K_F$ (L/g)	$R_F^2$	$q_m$ (mol/g)	$\beta$ (mol <sup>2</sup> /kJ <sup>2</sup> )	$R_{D-R}^2$	$E$ (kJ/mol)	
15	$7,50 \times 10^{-4}$	$1,33 \times 10^4$	0,956 $4,26 \times 10^{-2}$	9,759	$2,33 \times 10^{-2}$	0,993	$2,86 \times 10^{-3}$	$2,11 \times 10^{-3}$	0,946	10,87	
30	$5,12 \times 10^{-4}$	$1,93 \times 10^4$	0,949 $2,98 \times 10^{-2}$	2,423	$1,35 \times 10$	0,922	$2,15 \times 10^{-3}$	$1,94 \times 10^{-3}$	0,920	16,04	
45	$4,83 \times 10^{-4}$	$2,02 \times 10^4$	0,970 $2,85 \times 10^{-2}$	2,567	$9,20 \times 10^{-3}$	0,949	$1,64 \times 10^{-3}$	$1,77 \times 10^{-3}$	0,970	16,80	



**Şekil 7.9.** DMGMB ile MM biyosorpsiyonu için farklı sıcaklıklardaki Langmuir izoterm grafikleri



**Şekil 7.10.** DMGMB ile MM biyosorpsiyonu için farklı sıcaklıklardaki Freundlich izoterm grafikleri



Şekil 7.11. DMGMB ile MM biyosorpsiyonu için farklı sıcaklıklardaki D–R izoterm grafikleri

Çizelge 7.5. Literatürde MM boyarmaddesinin gideriminde kullanılan sorbanlara çeşitli örnekler

Materyal	Kapasite (mg/g)	Desorpsiyon verimi (%)	Desorpsiyon döngü sayısı	Referans
Poli(metakrilik asit) ile modifiye edilen ekmek mayası	869,6	–	–	Yu et al., 2009a
TiO <sub>2</sub> ile modifiye edilen piromellitik dianhidrit	800	52,2	1	Yu et al., 2010
Poli(amik asit) ile modifiye edilen ekmek mayası	680,3	–	–	Marungrueng and Pavasant, 2007
Yeni Zelanda kömüründen elde edilen aktif karbon	588	–	–	Kannan and Sundaram, 2001
Papaya tohumları	555,55	–	–	McKay et al., 1999
Modifiye <i>Corynebacterium glutamicum</i>	500,60	99,7	5	Vijayaraghavan et al., 2008

Polivinilenflorür liflerinden elde edilen aktif karbon	486	–	–	Yamashita et al., 2001
Filtratorb 400	476	–	–	El Qada et al., 2008
Samandan elde edilen aktif karbon	472,10	–	–	Kannan and Sundaram, 2001
Çim	457,64	–	–	Hameed, 2009a
Hint kamışından elde edilen aktif karbon	454,20	–	–	Hameed et al., 2007
Aktif karbon (şeker/sülfirik asit)	435	–	–	Legrouri et al., 2005
Aktif karbon	400	–	–	El Qada et al., 2008
Venezuela kömüründen elde edilen aktif karbon	380	–	–	Kumar et al., 2006
Sodyum dodesil sülfat (SDS) ile modifiye edilen <i>Rhizopus arrhizus</i> (İpliksi mantar)	370,3	–	–	Aksu et al., 2010
Greyfurt ( <i>Citrus grandis</i> ) kabuğu	344,83	–	–	Hameed et al., 2008a
Pirinç kabuğundan elde edilen aktif karbon	343,50	–	–	Kannan and Sundaram, 2001
Bataklık kömürü	324	–	–	El Qada et al., 2008
Kömür	323,68	–	–	Fernandes et al., 2007
Pirinç kabuğu	312,26	–	–	McKay et al., 1999
Çay atığı	300,05	–	–	Hameed, 2009b
Kil	300	–	–	Bagane and Guiza, 2000
Modifiye aktif karbon	300	–	–	Liu et al., 2009
Guava yaprağı	295	–	–	Ponnusami et al., 2008
Montmorillonit	289,12	–	–	Almeida et al., 2009
Pamuk atıkları	277,77	–	–	McKay et al., 1999
Norit	276	–	–	Raposo et al., 2009
Aktif çamur biyokütlesi	256,41	–	–	Gülnaz et al., 2004
Aktif çamur	256,41	–	–	Gülnaz et al., 2004
Muz sapı atıkları	243,90	–	–	Hameed et al., 2008b
NaOH ile modifiye edilen atık çay	242,11	–	–	Nasuha and Hameed, 2011
Filtratorb 300	240	–	–	Stavropoulos and Zabaniotou, 2005
Aktif karbon	238	–	–	Marungrueng and Pavasant, 2007

Çekirdek lifi	233,41	–	–	Ofomajo, 2007
Kömür	230	–	–	McKay et al., 1986
Modifiye saman	208,33	–	–	Gong et al., 2007
Ticari aktif karbon	200	–	–	Bestani et al., 2008
Diatomit	198	–	–	Al-Ghouti et al., 2003
Bakla kabuğu	192,72	–	–	Hameed and El-Khaiary, 2008a
Modifiye kil	188,60	–	–	Auta and Hameed, 2012
Yosun	185	–	–	Low et al., 1995
Bitümlü kömür	176	–	–	Tamai et al., 1996
Perlit	162,3	–	–	Doğan et al., 2000
Bentonit	151-175	–	–	Hong et al., 2009
Bentonit	150	–	–	McKay and Poots, 1986
Talaş	142,36	–	–	Oladoja et al., 2008a
Kül	142,54	–	–	Kumar, 2001
Kabak çekirdeği	141,92	–	–	Hameed and El-Khaiary, 2008b
Guava	133,33	–	–	Singh and Srivastava, 1999
Sitrik asitle ile modifiye edilen kenaf çekirdeği	131,6	59,8	1	Sajab et al., 2011
Lastik (850 <sup>0</sup> C)	130	–	–	Saniz-Diaz and Griffiths, 2000
Su sümbül kökü	128,9	–	–	Low et al., 1995
Aktif kil	127,5	–	–	Weng and Pan, 2007
Talaş	120,48	–	–	Ahmad et al., 2009
Ananas kökü	119,05	–	–	Hameed et al., 2009
Alg atıkları	104	–	–	Vilar et al., 2007
Hindistan cevizi kabuğu	99	–	–	Low and Lee, 1996
Öğütülmüş tuğla	96,61	–	–	Hamdaoui, 2006
Kahve kabukları	90,1	–	–	Oliveira et al., 2008
Çay atığı	85,16	–	–	Uddin et al., 2009
Lifli kil mineralleri	85	–	–	Hajjaji et al., 2006
Tik ağacı kabuğu	84	–	–	Hameed and Ahmad, 2009
Sarımsak kabuğu	82,64	–	–	Hameed and Ahmad, 2009
Kauçuk tohum kabuğu	82,64	–	–	Oladoja et al., 2008b
Fındık kabukları	76,9	–	–	Ferrero, 2007
Fıstık	68,03	–	–	Gong et al., 2005b



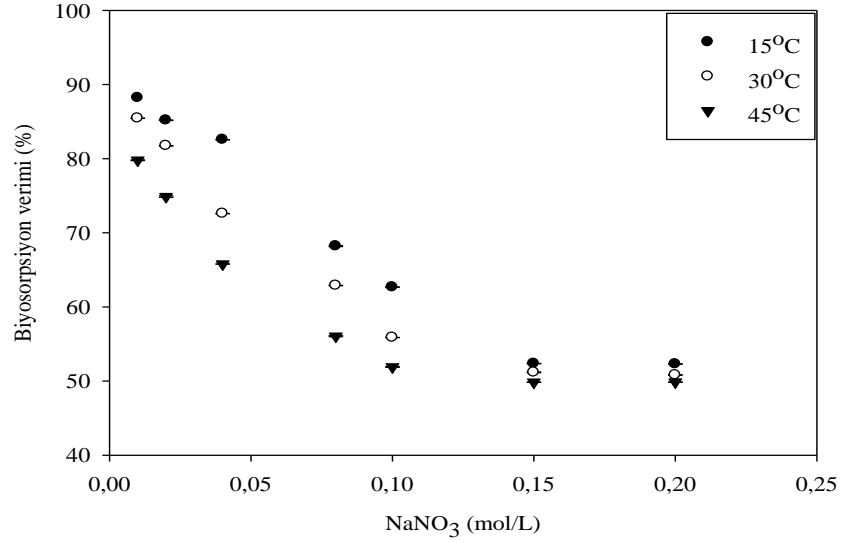
Kömür (Karakalem)	62,7	75,0	1	Banat et al., 2007
Zeolit	53,1	–	–	Doğan et al., 2000
Ekmek mayası	51,5	–	–	Yu et al., 2009b
Çamur	50	–	–	Kumar, 2001
Zeytin atığı	42,3	–	–	Banat et al., 2007
Modifiye talaş	32,3	–	–	De and Basu, 1998
Fe(III)/Cr(III) Hidroksit	22,8	95	1	Namasivayam and Sumithra, 2005
0,01M NaCl ile modifiye edilen kömür uçucu kül	16,6	–	–	Wang et al., 2008
Melamin-formaldehit- üre reçine	15	–	–	Ozdemir et al., 2009
Kömür uçucu külü	12,7	–	–	Wang et al., 2008
Zeolit	10,82	–	–	Woolard et al., 2002
Talaş	9,78	–	–	Batzias and Sidoras, 2004
Kalsine edilmiş saf kaolin	8,88	–	–	Ghosh and Bhattacharyya, 2002
HNO <sub>3</sub> ile modifiye edilen uçucu kül	7,99	–	–	Wang et al., 2005
Uçucu kül posası	6,46	–	–	Gupta et al., 2000
Kil	6,3	–	–	Gürses et al., 2004
Uçucu kül (CFA)	6,04	–	–	Janos et al., 2003
Hindiztan cevizinden elde edilen aktif karbon	5,87	18	1	Kavitha and Namasivayam, 2007
Kül	5,31	–	–	Kumar, 2001
Uçucu kül	5,57	–	–	Kumar et al., 2005
<i>Caulerpa racemosa</i> <i>var cylindracea</i>	5,23	–	–	Cengiz and Cavas, 2008
Kül	4,46	–	–	Viraraghavan and Ramakrishna, 1999
Kül	2,85	–	–	Kumar, 2001
Kırmızı çamur	2,49	–	–	Wang et al., 2005
Cam yünü	2,24	–	–	Chakrabarti and Dutta, 2005
Uçucu kül (SFA)	1,47	–	–	Janos et al., 2003
Canlı biyokütle	1,17	–	–	Fu and Viraraghavan, 2000
Köknar ahşap esaslı aktif karbon	1,21	–	–	Wu and Tseng, 2008
Kül	1,10	–	–	Woolard et al., 2002

Mısır koçanından elde edilen aktif karbon	0,84	–	–	Tseng et al., 2006
Yumurta kabuğu zarı	0,80	–	–	Tsai et al., 2006
Krom çamuru	0,51	–	–	Low and Lee, 1996
Poliakrilik aside bağlı manyetik nanopartiküller	0,199	80	6	Mak and Chen, 2004
DMGMB	246,63 (15°C)	97,12	20	Bu çalışma

### 7.1.6. İyonik şiddetin etkisi

Tekstil atıksuları genellikle yüksek derişimlerde tuz içermektedir. Bu nedenle, DMGMB ile MM biyosorpsiyonunun gerçek atıksularda uygulanabilirliğini belirlemek için, optimum koşullarda iyonik şiddetin etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla, ortamın iyonik şiddetini ayarlamak için, boyarmadde çözeltilerine 0,01 mol/L ile 0,2 mol/L arasında değişen derişimlerde NaNO<sub>3</sub> çözeltileri ilave edilmiştir. İyonik şiddetin DMGMB ile MM biyosorpsiyonuna etkisi üç farklı sıcaklıkta incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 7.12’de gösterilmiştir.

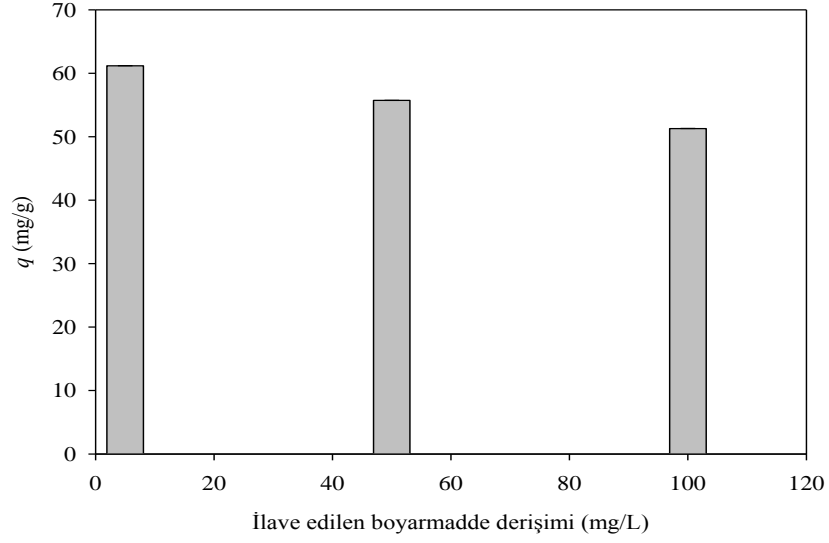
Şekil 7.12’de görüldüğü gibi NaNO<sub>3</sub> derişimi 0,01mol/L değerinde iken 15°C’de %88,21, 30°C’de %85,45 ve 45°C’de %79,79 oranında MM boyarmaddesi ortamdan uzaklaştırılmıştır. NaNO<sub>3</sub> derişimi 0,15 mol/L’ye artırıldığında her üç sıcaklıkta da MM gideriminde gözle görülür bir azalış olmakta (p<0,05) ve bu noktadan sonra önemli bir değişiklik gözlenmemektedir (p>0,05). Bu durum biyosorban ile ortamdaki NO<sub>3</sub><sup>-</sup> iyonları arasındaki olası etkileşimin artması, bu nedenle de iyonik şiddetin artışına bağlı olarak da biyosorpsiyon veriminin azalması ile açıklanabilmektedir (Al-Degs et al., 2008).



**Şekil 7.12.** DMGMB ile MM biyosorpsiyonuna iyonik şiddetin etkisi

### 7.1.7. Boyarmadde karışımları

Tekstil atıksuları çoğu durumda birden fazla boyarmaddeyi aynı anda içerebilmektedir. Bu nedenle, DMGMB ile MM biyosorpsiyonu, Rodamin B (RB) ve Metil Viyole (MV) boyarmaddelerinin varlığında incelenmiştir. Bu amaçla, her iki boyarmaddeyi farklı derişimlerde içeren MM çözeltileri hazırlanmış ve bu ortamda MM giderimi incelenmiştir (Şekil 7.13). Her iki boyarmaddeyi içeren ortamda biyosorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 61,18 mg/g, 55,71 mg/g ve 51,26 mg/g, biyosorpsiyon verimleri ise %93,54, %86,96 ve %80,16 olarak elde edilmiştir. Ortamdaki yabancı boyarmadde derişimi arttıkça MM biyosorpsiyon kapasitesinde ve verimindeki azalma, RB ve MV boyarmaddelerinin de DMGMB üzerine bağlanabilmesi ve bu nedenle MM boyarmaddesi ile etkileşen aktif merkezlerin azalması ile açıklanabilmektedir. Çünkü, her iki boyarmadde de katyonik özelliktedir ve bu durum MM ile biyosorban yüzeyine bağlanmak için yarışa neden olabilmektedir.



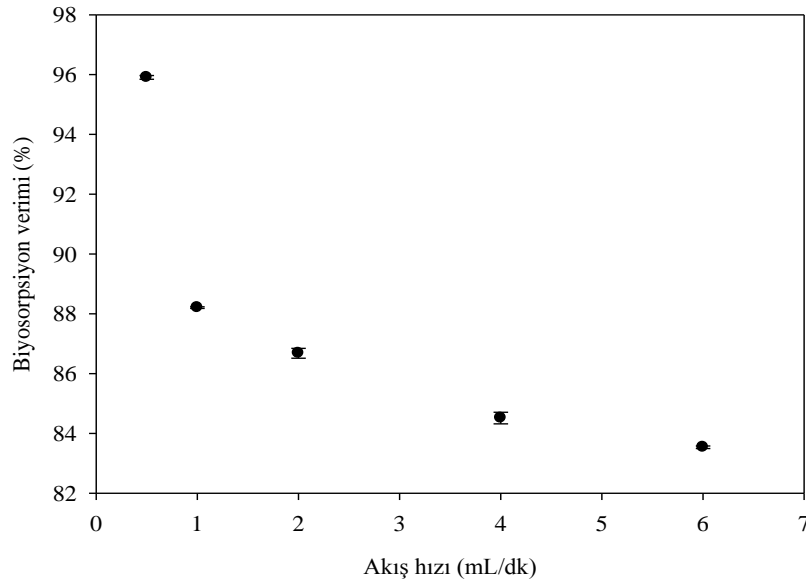
**Şekil 7.13.** DMGMB ile MM biyosorpsiyonuna farklı derişimlerdeki yabancı boyarmaddelerin etkisi

## 7.2. Sürekli sistemde DMGMB ile MM Biyosorpsiyonu

DMGMB ile MM biyosorpsiyonu sürekli sistemde incelenmiş, akış hızı ve biyosorban miktarının etkisi belirlenmiştir. Ayrıca, sentetik atıksu ortamından MM giderimi, desorpsiyon ve biyosorbanın tekrar kullanılabilirliği gibi uygulamalar da sürekli sistemde gerçekleştirilmiştir.

### 7.2.1. Akış hızının etkisi

DMGMB ile MM biyosorpsiyonuna akış hızının etkisi 0,5–6,0 mL/dk aralığında incelenmiş ve elde edilen veriler Şekil 7.14’de sunulmuştur.



**Şekil 7.14.** Sürekli sistemde DMGMB ile MM biyosorpsiyonuna akış hızının etkisi

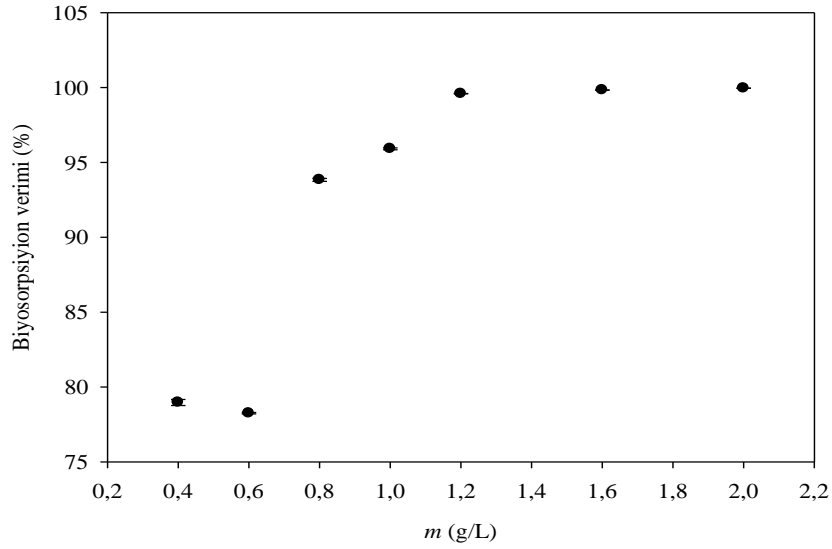
Sürekli sistemde en yüksek MM biyosorpsiyon verimi, 0,5 mL/dk'da % 95,91 olarak bulunmuştur. Akış hızı artırıldığında biyosorpsiyon veriminde azalma görülmektedir ( $p < 0,05$ ). Düşük akış hızında MM boyarmaddesi ile biyosorban daha uzun süre etkileşim halindedir ve böylece daha çok miktarda MM boyarmaddesi ortamdan uzaklaştırılabilmektedir. Yüksek akış hızında MM ile biyosorbanın etkileşim süresi azalacağından boyarmaddenin kolonda tutunması zorlaşır (Vieira et al., 2008). Bu nedenle, MM biyosorpsiyon verimi, akış hızı 6,0 mL/dk'ya çıkarıldığında %89,72 düştüğü için bundan sonraki sürekli sistem biyosorpsiyon çalışmalarında akış hızı 0,5 mL/dk olarak seçilmiştir.

### 7.2.2. Biyosorban miktarının etkisi

Kolona doldurulan biyosorban miktarı 0,4–2,0 g/L aralığında değiştirilerek sürekli sistemde MM biyosorpsiyonu üzerine biyosorban miktarının etkisi incelenmiştir.

Bu amaçla, 11 mm çapındaki cam kolonlar farklı miktarlarda biyosorban ile doldurulmuş ve MM boyarmadde çözeltisi (100 mg/L, pH 7,0) 0,5 mL/dk akış hızında kolondan geçirilmiştir. MM biyosorpsiyon veriminin biyosorban miktarı ile değişimi Şekil 7.15’de gösterilmektedir.

Kolona doldurulan biyosorban miktarı arttıkça biyosorbanın yüzey alanı artmakta ve böylelikle boyarmadde çözeltisi ile temas süresi de artmaktadır. Bunun sonucu olarak da, yüksek giderim verimine ulaşılmaktadır. Daha sonra biyosorban yüzeyi MM moleküllerince doygunluğa ulaştığından MM giderim verimi sabit kalmaktadır (Deng et al., 2010). DMGMB ile MM biyosorpsiyonunda en yüksek giderim verimi 1,2 g/L biyosorban miktarı ile % 99,59 olarak bulunmuştur. Bu noktadan sonra biyosorban performansında herhangi bir değişiklik gözlenmemiştir ( $p>0,05$ ).



**Şekil 7.15.** Sürekli sistemde DMGMB ile MM biyosorpsiyonuna biyosorban miktarının etkisi

### 7.3. Sentetik Atıksu Uygulamaları

Atıksu koşullarında boyarmadde gideriminde DMGMB'nin uygulanabilirliğini incelemek amacıyla sürekli ve kesikli sistem için en uygun biyosorpsiyon koşullarında, MM boyarmaddesi içeren sentetik atıksuyla biyosorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar Çizelge 7.6'da verilmektedir.

**Çizelge 7.6.** DMGMB ile sentetik atıksudan MM biyosorpsiyonu için kesikli ve sürekli sistem performanslarının karşılaştırılması

	Biyosorbent miktarı (g/L)	% Giderim
Kesikli sistem	1,6	53,18
Sürekli sistem	1,2	59,50

Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar, önerilen biyosorban ile atıksulardaki MM boyarmaddesinin gideriminde uygulanabilir olduğunu göstermektedir. Atıksu ortamında DMGMB ile MM boyarmaddesinin biyosorpsiyon verimindeki bu düşüş, sentetik atıksu bileşimindeki katyonik bileşenlerin biyokütlenin bağlanma bölgelerine bağlanarak boyarmadde moleküllerinin bağlanabileceği bölgeleri azaltmaları ile açıklanabilir (Georgiou and Aivasidis, 2006).

### 7.4. Desorpsiyon ve Tekrar Kullanılabilirlik

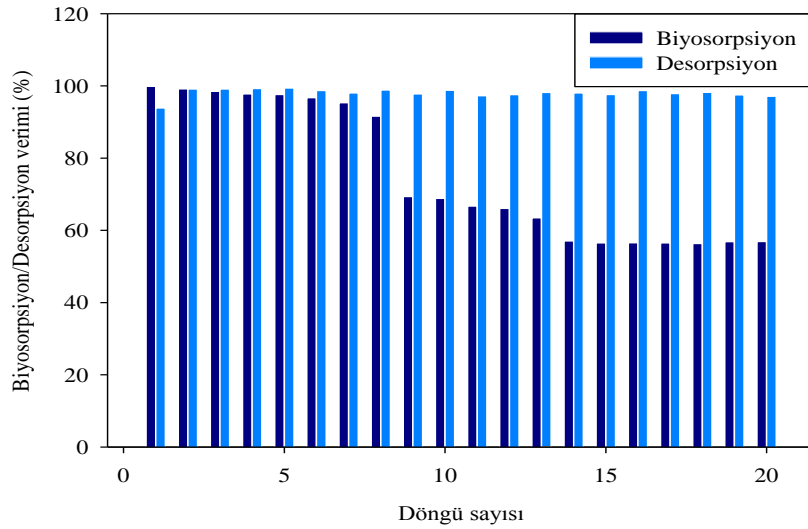
DMGMB ile MM biyosorpsiyon işleminden sonra biyokütlenin desorpsiyon ve tekrar kullanılabilirliğini incelemek amacıyla geri alma çözeltisi olarak 0,01 mol/L derişiminde HCl çözeltisi kullanılarak biyosorpsiyon–desorpsiyon döngüleri gerçekleştirilmiştir. Bir biyosorbanın desorpsiyon veriminin yüksek olması ve

biyosorpsiyon işleminde tekrar tekrar kullanılabilmesi, biyosorbanın maliyetini düşürdüğü için önemli bir özelliktir. Bu amaçla gerçekleştirilen çalışmalara ait veriler Şekil 7.16’da görülmektedir.

Modifiye biyosorbanın biyosorpsiyon verimi 14. döngü sonunda %99,87’den %56,53’e düşmüş ve daha sonra sabit kalmıştır. Desorpsiyon veriminde ise herhangi bir değişiklik gözlenmemiştir. Biyosorpsiyon verimindeki azalma, HCl ile muamele edilen biyosorban yapısında bazı kimyasal değişikliklerin gerçekleşme olasılığı ile açıklanabilir. Desorpsiyon veriminin 20. tur sonunda bile yaklaşık %100 olması biyosorbanın tekrar kullanılabilirliği açısından oldukça önemli bir avantajdır.

### 7.5. Kırılma Noktası Eğrisi

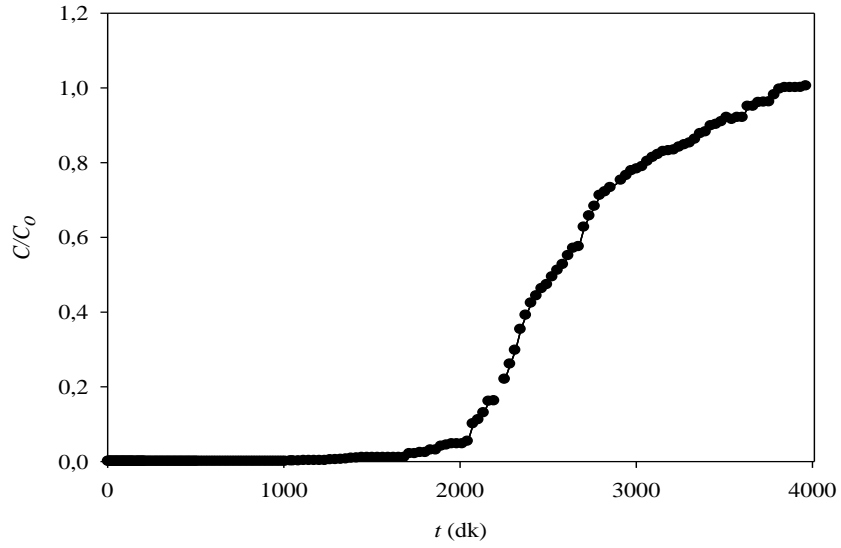
DMGMB ile MM biyosorpsiyonunun başka bir uygulamasını incelemek amacıyla sürekli sistem düzeneğinde büyük hacimli boyarmadde çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilen çalışmaya ait veriler Şekil 7.17’de sunulmaktadır.



Şekil 7.16. DMGMB ile MM giderimine ait biyosorpsiyon–desorpsiyon döngüsü



Şekil 7.17 incelendiğinde başlangıçtan itibaren 1010. dk'ya kadar MM için % 100 giderim verimi söz konusu iken, 2000 dk'ya kadar da sürekli akış sisteminde oldukça etkili bir biçimde MM boyarmaddesinin sulu ortamdan uzaklaştırıldığı görülmektedir. Biyosorbanın 3980 dk'dan sonra tamamen boyarmadde molekülleri ile doygunluğa ulaştığı söylenebilir. Bu sonuçlar, biyosorbanın sürekli sistemde de iyi bir biyosorpsiyon performansı sergilediğini ve daha ileri boyutlarda kolon uygulamalarında da sulu çözeltilerden MM gideriminde etkili olabileceğini düşündürmektedir.



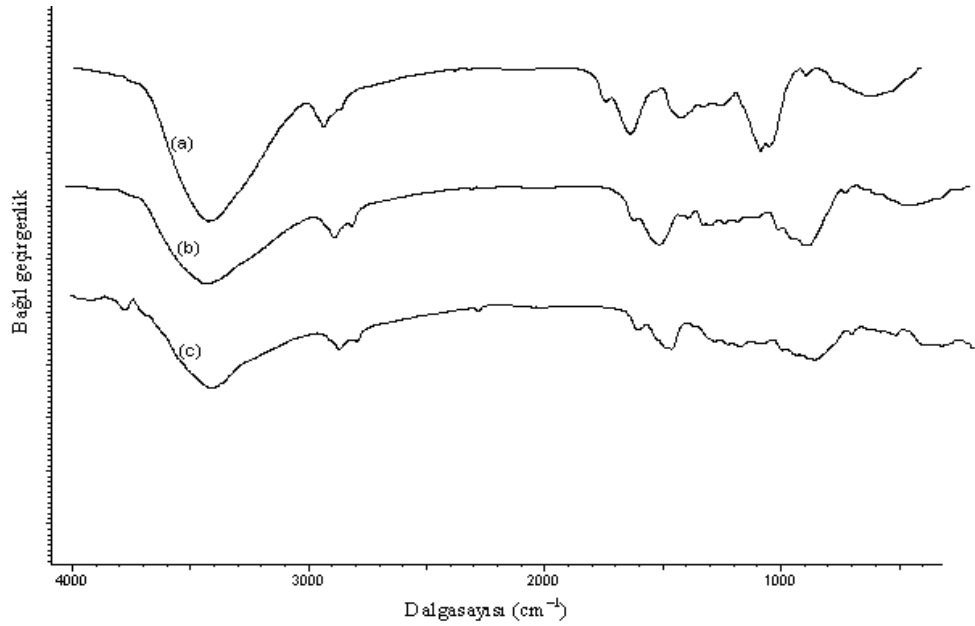
Şekil 7.17. DMGMB ile MM biyosorpsiyonuna ait kırılma eğrisi

## 7.6. IR Analizi

*P. coccinea*, DMGMB ve boyarmadde yüklenmiş DMGMB'ne ait IR spektrumları Şekil 7.18'de gösterilmektedir.

*P. coccinea* biyokütlesinin [Şekil 7.18(a)] IR spektrumu daha önce yapılan bir çalışmada (Akar et al., 2009) incelenmiş ve biyokütlenin yapısında tespit edilen başlıca fonksiyonel gruplara ait piklerin; 3415, 2926, 2856, 1739, 1621, 1516 ve 1421-587  $\text{cm}^{-1}$

aralığında olduğu belirtilmiştir. Bu çalışmada, *P. coccinea*'nın DMG ile modifikasyonundan sonra elde edilen IR spektrumu [Şekil 7.18(b)] incelendiğinde –OH, –NH gruplarına ait absorpsiyon bandının  $3421\text{ cm}^{-1}$ 'e kaydığı gözlenmiştir. Modifiye biyokütlenin spektrumunda ayrıca  $1458$  ve  $1161\text{ cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkan yeni pikler  $-\text{CH}_3-\text{N}^-$  ve  $-\text{C}-\text{N}-\text{C}^-$  gruplarının gerilme titreşimlerini göstermektedir. Bu bulgu, bu fonksiyonel grupları yapısında bulunduran DMG ile doğal biyokütlenin başarılı bir şekilde modifiye edildiğinin bir kanıtı olarak düşünülmektedir. Doğal biyokütlenin IR spektrumunda  $1080\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen ve fosfat gruplarına ait olduğu düşünülen absorpsiyon bandı modifikasyondan sonra  $1105\text{ cm}^{-1}$ 'e kayarken,  $1041\text{ cm}^{-1}$ 'deki absorpsiyon bandının şiddeti artmış ve dalga sayısı  $1055\text{ cm}^{-1}$ 'e kaymıştır.



**Şekil 7.18.** (a) *P. coccinea* (b) DMGMB ve (c) MM yüklü DMGMB' e ait IR spektrumları

MM boyarmaddesinin biyosorpsiyonundan sonra modifiye biyokütlenin IR spektrumundaki farklılıklar incelenerek, süreçte rol oynayabilecek temel gruplar belirlenmeye çalışılmıştır. Bu amaçla alınan IR spektrumu [Şekil 7.18(c)]

incelendiğinde modifiye biyokütlerdeki karbonil gruplarına ait absorpsiyon bandının ( $1633\text{ cm}^{-1}$ )  $1625\text{ cm}^{-1}$ 'e kaydığı ve  $1604\text{ cm}^{-1}$ 'de düşük şiddette yeni bir absorpsiyon bandının ortaya çıktığı gözlenmiştir. Ayrıca modifiye biyokütlenin IR spektrumunda  $1458\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik ortadan kalkarken,  $1330$  ve  $1253\text{ cm}^{-1}$ 'de yeni pikler ortaya çıkmıştır. Bu piklerin,  $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$  ve  $-\text{SO}_3$  gruplarına ait olduğu düşünülmektedir. Bunların dışında  $1055\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik  $1033\text{ cm}^{-1}$ 'e kayarken,  $713-403\text{ cm}^{-1}$  aralığında yeni pikler ortaya çıkmıştır.

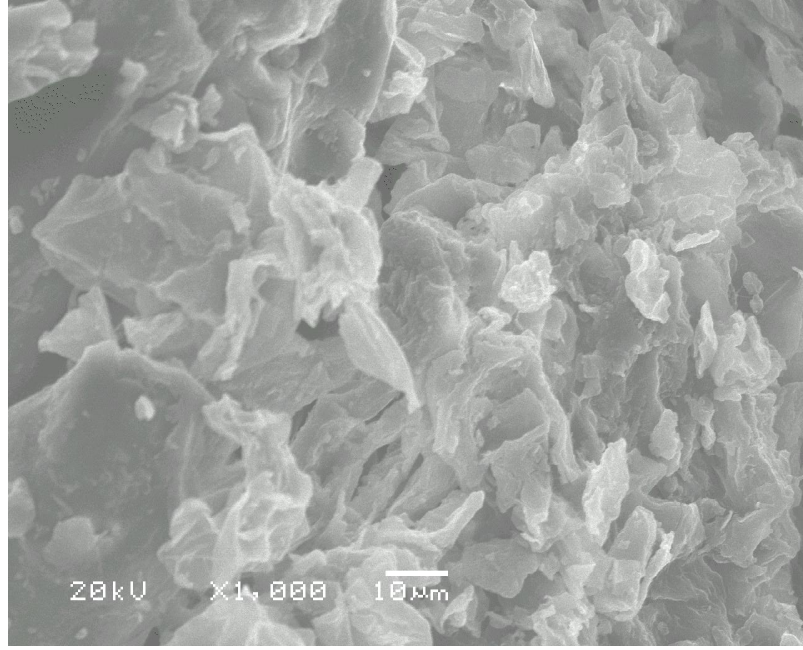
IR analizi ile elde edilen tüm bu bulgular, *P. coccinea* biyokütlesinin DMG ile modifikasyonunu ve modifiye biyokütle ile MM biyosorpsiyonunda belirtilen fonksiyonel grupların katkılarını doğrulamaktadır.

### 7.7. SEM Analizi

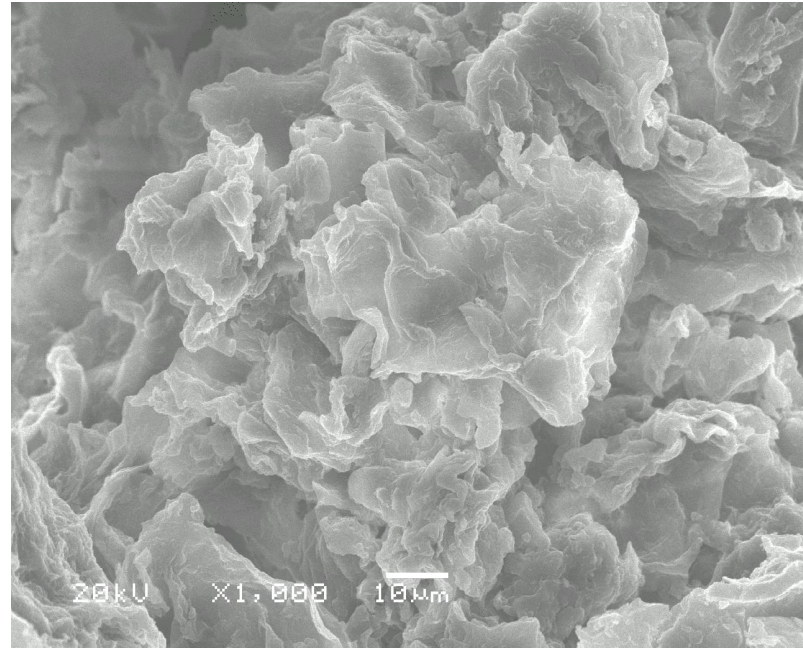
*P. coccinea*, DMGMB ve MM yüklü DMGMB biyosorbanlarının yüzey görüntüleri Şekil 7.19, 7.20 ve 7.21'de görülmektedir.



**.Şekil 7.19.** *P. coccinea* biyosorbanının yüzey görüntüsü



**Şekil 7.20.** DMGMB'nin yüzey görüntüsü



**Şekil 7.21.** MM boya maddesi yüklü DMGMB'nin yüzey görüntüsü

Şekil 7.19 ile Şekil 7.20'deki biyosorbanların 1000 kez büyütülmüş yüzey görüntülerine dikkatlice bakıldığında açıkça görülmektedir ki, *P. coccinea* biyosorbanının yüzeyinde yer alan ipliksi görüntüler DMGMB'de ortadan kalmaktadır. Bu da *P. coccinea* biyosorbanın DMG ile etkileşiminin gerçekleştiğini net bir şekilde göstermektedir. Şekil 7.20'deki DMGMB'nin yüzeyi düzensiz boşluklar, pürüzlü ve mikrogözenekli bir yapıya sahiptir. Bu görüntü, boyarmadde moleküllerinin DMGMB'nin farklı bölgelerine bağlanabilmesi adına önemli sayılabilecek yapısal uygunluğu ifade etmektedir. Şekil 7.21'deki MM boyarmaddesi ile yüklü DMGMB'nin yüzeyinin biraz daha düzenli ve daha pürüzsüz hale gelmesi, DMGMB'nin yüzeyine MM boyarmaddesinin bağlandığını doğrulamaktadır (Akar et al., 2009).

## BÖLÜM 8

### SONUÇ

Bu çalışmada sulu çözeltilerden Metilen Mavisi (MM) boyarmaddesinin uzaklaştırılmasında dimetilglioksim (DMG) ile modifiye edilen *P. coccinea* biyosorbanın kullanılabilirliği araştırılmıştır. Bu amaçla, kesikli ve sürekli sistemde biyosorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Kesikli sistemde, pH, biyosorban miktarı, sıcaklık, temas süresi, başlangıç boyarmadde derişimi ve iyonik şiddet gibi parametreler, sürekli sistemde ise biyosorban miktarı, akış hızı ve biyosorbanın tekrar kullanılabilirliği incelenmiştir. Kesikli sistemde *P. coccinea* ve DMGMB ile MM biyosorpsiyon deneyleri sırasında, herhangi bir pH ayarlaması yapılmadan, boyarmadde çözeltisinin orijinal pH'ı olan 7,0'de çalışılmıştır. *P. coccinea* ile 3,2 g/L biyosorban dozajı ile % 93,26, modifiye biyosorban kullanıldığında ise sadece 1,6 g/L dozajda % 97,03 biyosorpsiyon verimi elde edilmiştir. DMGMB ile MM biyosorpsiyonu sırasında artan sıcaklık ile biyosorpsiyon kapasitesinde bir miktar azalma olduğu saptanmıştır. Bu nedenle, temas süresi ve başlangıç boyarmadde derişimin etkisi, farklı sıcaklıklarda (15, 30 ve 45°C) incelenmiş ve bu sıcaklıklarda denge süreleri sırasıyla 50, 40 ve 15 dk olarak bulunmuştur. Bu durum biyosorpsiyon hızının sıcaklıkla arttığını gösterirken, biyosorpsiyon kapasitesi değerlerinin sıcaklıkla azalması sürecin ekzotermik olarak gerçekleştiğini ifade etmektedir. MM biyosorpsiyonunun Freundlich, Langmuir ve D-R izotermine uygunluğu değerlendirilmiş ve Langmuir izotermi en uygun model olarak belirlenmiştir. Langmuir izoterm modeline göre MM boyarmaddesi için maksimum tek tabakalı biyosorpsiyon kapasitesi 15°C'de  $7,50 \times 10^{-4}$  mol/g (266,92 mg/g), 30°C'de  $5,12 \times 10^{-4}$  mol/g (182,22 mg/g) ve 45°C'de  $4,83 \times 10^{-4}$  mol/g (171,89 mg/g) olarak bulunmuştur. Geliştirilen modifiye biyosorbanın, MM biyosorpsiyonu için sürekli akış sisteminde önemli bir tekrar kullanılabilirlik potansiyeli (20 döngü) taşıdığı saptanmıştır. Biyosorbanın biyosorpsiyon verimi bir miktar düşmesine rağmen, sentetik atıksu ortamında da MM biyosorpsiyonu için uygulanabilirliği kanıtlanmıştır.

DMGMB'nin uzun süre (2000 dk) yüksek biyosorpsiyon verimini koruması, geliştirilen biyokütlenin endüstriyel ölçekte kullanımı açısından da önemli bir avantaj olarak düşünülebilir.

Sonuç olarak, bu çalışma kapsamında geliştirilen biyosorbanın biyosorpsiyon ve rejenerasyon performansının yüksek olması, katyonik boyarmaddelerin sulu ortamdan uzaklaştırılmasında kolay bulunabilir, ucuz, etkili ve alternatif bir biyokütle olabileceğini açıkça göstermektedir.

## KAYNAKLAR DİZİNİ

- Ahmad, A., Rafatullah, M., Sulaiman, O., Ibrahim, M.H. and Hashim, R., 2009, Scavenging behaviour of meranti sawdust in the removal of methylene blue from aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials*, 170, 357–365.
- Akar, T., Anilan, B., Gorgulu, A. and Tunalı Akar, S., 2009, Assessment of cationic dye biosorption characteristics of untreated and non-conventional biomass: *Pyracantha coccinea* berries, *Journal of Hazardous Materials*, 168, 1302–1309.
- Akgün, T., 1999, Adsorpsiyon teknikleriyle tekstil atıksularının renklerinin giderilmesi, Y. Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi.
- Akın, S., 2006, Mathematical modeling of steam-assisted gravity drainage, *Computer&Geosciences*, 32, 240–246.
- Akkaya, G., 2005, Supranol Red 3BW (Acid Red 274) boyasının *Dicranella varia*'ya biyosorpsiyonuna ortam koşullarının etkisinin araştırılması, Y. Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin, 93 s.
- Aksu, Z., 2005, Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review, *Process Biochemistry*, 40, 997–1026.
- Aksu, Z. and Kabasakal, E., 2004, Batch adsorption of 2,4-dichlorophenoxy-acetic acid (2,4-D) from aqueous solution by granular activated carbon, *Separation and Purification Technology*, 35, 223–240.
- Aksu, Z., Ertuğrul, S. and Dönmez G., 2010, Methylene Blue biosorption by *Rhizopus arrhizus*: effect of SDS (sodium dodecylsulfate) surfactant on biosorption properties, *Chemical Engineering Journal*, 158, 474–481.
- Al-Degs, Y.S., El-Barghouthi, M.I, El-Sheikh, A.H. and Walker, G.M., 2008, Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon, *Dyes and Pigments*, 77, 16–23.



**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Almeida, C.A.P., Debacher, N.A., Downs, A.J., Cottet, L., and Mello, C.A.D., 2009 Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay, *Journal of Colloid and Interface Science*, 332, 46–53.
- Al-Ghouti, M.A., Khraisheh, M.A.M., Allen, S.J. and Ahmad M.N., 2003, The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth, *Journal of Environmental Management*, 69, 229–238.
- Annadurai, G., Juang, R.S. and Lee, D.J., 2002, Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials*, 92, 263–274.
- Anonim, 1988, Su Kirliliği Yönetmeliği, Resmi Gazete, Başbakanlık Basımevi, Ankara.
- Arıcı, Y., 2000, Tekstil endüstrisinde reaktif boyarmaddelerden kaynaklanan rengin fenton prosesi ile giderilmesi, Y. Lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 88 s.
- Aspland, J.R., 1993, Chapter 13: *Dyeing Blends: Polyester/Cellulose*, *American Dyestuff Reporter*, 25, 21–26.
- Auta, M. and Hameed, B.H., 2012, Modified mesoporous clay adsorbent for adsorption isotherm and kinetics of methylene blue, *Chemical Engineering Journal*, 198,199, 219–227.
- Bagane, M. and Guiza, S., 2000, Removal of a dye from textile effluents by adsorption, *Annales de Chimie Science des Matériaux*, 25, 615–626.
- Banat, F., Al-Asheh, S., Al-Ahmad, R. and Bni-Khalid, F., 2007, Bench-scale and packed bed sorption of methylene blue using treated olive pomace and charcoal, *Bioresource Technology*, 98, 3017–3025.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Basıbuyuk, M. and Forster, C.F., 2003, An examination of adsorption characteristics of a basic dye (Maxilon Red BL-N) and live activated sludge system, *Process Biochemistry*, 38, 1311–1316.
- Başer, İ. ve İnanıcı, Y., 1990, *Boyarmadde Kimyası*, M.Ü., Teknik Eğitim Fakültesi, Tekstil Eğitimi Bölümü, İstanbul.
- Batzias, F.A. and Sidiras, D.K., 2004, Dye adsorption by calcium chloride treated beech sawdust in batch and fixed-bed systems, *Journal of Hazardous Materials*, B114, 167–174.
- Bayramoğlu, G., Yılmaz, M. and Arıca, M.Y., 2003, Affinity dye-ligand poly(hydroxyethyl methacrylate)/chitosan membrane for adsorption İzsozme and kinetic properties, *Biochemical Engineering Journal*, 13, 35–42.
- Bayat, B., 2002, Comparative study of adsorption properties of Turkish fly ashes: I. The case of nickel(II), copper(II) and zinc(II), *Journal of Hazardous Materials*, 95, 251–273.
- Bayramoglu, G. and Arica, M.Y., 2007, Biosorption of benzidine based textile dyes “Direct Blue 1 and Direct Blue 128” using native heat-treated biomass of *Trametes versicolor*, *Journal of Hazardous Materials*, 143, 135–143.
- Benfield, L.D., Judkins, J.R, and Weand, B.L., 1982, *Process Chemistry For Water And Wastewater Treatment*, Englewood Cliffs, New Jersey, p 433–435.
- Bestani, B., Benderdouche, N., Benstaali, B., Belhakem, M. and Addou, A., 2008, Methylene blue and iodine adsorption onto an activated desert plant, *Bioresource Technology*, 99, 8441–8444.
- Cengiz, S. and Cavas, L., 2008, Removal of methylene blue by invasive marine seaweed: *Caulerpa racemosa var. cylindracea*, *Bioresource Technology*, 99, 2357–2363.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Chakrabarti, S. and Dutta, B.K., 2005, Note on the adsorption and diffusion of methylene blue in glass fibers, *Journal of Colloid and Interface Science*, 286, 807–811.
- Chu, H.C. and Chen, K.M., 2002, Reuse of activated sludge biomass: II. The rate processes for the adsorption of basic dyes on biomass, *Process Biotechnology*, 37, 1129–1134.
- Chubar, N., Jorge, R., Carvalho, M. and Joana Neiva Correia, M., 2004, Heavy metals biosorption on cork biomass: effect of the pre-treatment, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 238, 51–58.
- Ciardelli, G., Corsi, L. and Marucci, M., 2001, Membrane separation for wastewater reuse in the textile industry, *Conservation and Recycling*, 31, 189–197.
- Crini, G., 2006, Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a Review, *Bioresource Technology*, 97, 1061–1085.
- Cooney, D.O., 1999, *Adsorption Design for Wastewater Treatment*, Boca Raton, Lewis Publishers.
- Çelik, G., 2005, Sulu ortamlardan tekstil boyalarının *Phanerochaete chrysosporium* ile uzaklaştırılması, Y. Lisans Tezi, Kırıkkale.
- Çınar, Ö., 2008, Çevre Kirliliği ve Kontrolü, Nobel Yayın Dağıtım A. S., 201 s.
- Çiçek, A., 2006, Çevre Sağlığı, Anadolu Üniversitesi Açıköğretim Fakültesi Yayınları, 266 s.
- Çobanoğlu, Z., 1997, Su Kalitesi, 1. Baskı, Ankara.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Daifullah, A.A.M. and Girgis, B.S., 1998, Removal of some substituted phenols by activated carbon obtained from agricultural waste, *Water Research*, 32, 1169–1117.
- De, D.S. and Basu, J.K., 1998, Adsorption of methylene blue on to a low cost adsorbent developed from sawdust, *Industrial Journal of Environmental Protection* 19, 416–421.
- Deng, L.Y., Xu, G.R., Yan, Z.C., Liu, Q.H. and Li, G.B., 2010, Removal effect of Cr (VI) by adsorbent made from sewage sludge, *Water Science and Technology*, 62, 2961–2969.
- Dogan, M., Alkan, M. and Onager, Y., 2000, Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto perlite, *Water, Air and Soil Pollution*, 120, 229–248.
- Doğan, A., 1989, Bir pamuklu tekstil fabrikası atık suyunun adsorpsiyon yöntemiyle arıtılabilirliğinin incelenmesi, Y. Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Dubin, M.M. and Radushkevich, L.V., 1947, Equation of the characteristic curve of activated charcoal, *Proceedings of the Academy of Sciences, Physical Chemistry Section, U.S.S.R.*, 55, 331–333.
- El Qada, E.N., Allen, S.J. and Walker, G.M., 2008, Adsorption of basic dyes from aqueous solution onto activated carbons, *Chemical Engineering World*, 135, 174–184.
- Eren, Z., 2002, Tekstil boyarmaddesi içeren sulu ortamdan renk giderimi, Y. Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, 51 s.
- Fernandes, A.N., Almeida, C.A.P., Menezes, C.T.B., Debacher, N.A. and Sierra, M.M.D., 2007, Removal of methylene blue from aqueous solution by peat, *Journal of Hazardous Materials*, 144, 412–419.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Ferrero, F., 2007, Dye removal by low cost adsorbents: Hazelnut shells in comparison with wood sawdust, *Journal of Hazardous Materials*, 142, 144–152.
- Freundlich, H.M.F., 1906, Über die adsorption in lösungen, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 57, 385–470.
- Forgacs, E., Cserhati, T. and Oros, G., 2004, Removal of synthetic dyes from wastewaters: A-review, *Environment International*, 30, 953–971.
- Fu, Y. and Viraraghavan, T., 2000, Removal of a dye from an aqueous solution by the fungus *Aspergillus niger*, *Water Quality Research Journal of Canada*, 35, 95–111.
- Fu, Y. and Viraraghavan, T., 2002a, Dye biosorption sites in *Aspergillus niger*, *Bioresource Technology*, 82, 139–145.
- Fu, Y. and Viraraghavan, T., 2002b, Removal of Congo Red from an aqueous solution by fungus *Aspergillus niger*, *Advances in Environmental Research*, 7, 239–247.
- Georgiou, D. and Aivasidis, A., 2006, Decoloration of textile wastewater by means of a fluidized bed loop reactor and immobilized anaerobic bacteria, *Journal of Hazardous Materials*, B135, 372–377.
- Ghosh, D. and Bhattacharyya, K.G., 2002, Adsorption of methylene blue on kaolinite, *Applied Clay Science*, 20, 295–300.
- Gong, R., Ding, Y., Li, M., Yang, C., Liu, H. and Sun, Y., 2005a, Utilization of powdered peanut hull as biosorbent for removal of anionic dyes from aqueous solution, *Dyes and Pigments*, 64, 187–192.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Gong, R., Jin, Y., Chen, J., Hu, Y. and Sun, J., 2007, Removal of basic dyes from aqueous solution by sorption on phosphoric acid modified rice straw, *Dyes and Pigments* 73, 332–337.
- Gong, R., Li, M., Yang, C., Sun, Y. and Chen, J., 2005b, Removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption on peanut hull, *Journal of Hazardous Materials*, 121, 247–250.
- Gönen, F., 2006, Atıksulardaki tekstil boyarmaddeleri ve metal iyonlarının tekli ve ikili karışımlarının serbest ve tutuklanmış mikroorganizma sistemleri ile biyogideriminin kesikli ve sürekli sistemlerde incelenmesi, Y. Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 189 s.
- Gupta, V.K., Mohan, D., Sharma, S. and Sharma, M., 2000, Removal of basic dyes (Rhodamine B and methylene blue) from aqueous solutions using baggase fly ash, *Separation Science and Technology*, 35, 2097–2113.
- Gölnaz, O., Kaya, A., Matyar, F. and Arıkan, B., 2004, Sorption of basic dyes from aqueous solution by activated sludge, *Journal of Hazardous Materials*, B108, 183–188.
- Gürses, A., Karaca, S., Dogar, C., Bayrak, R., Acıkyıldız, M. and Yalcın, M., 2004, Determination of adsorptive properties of clay/water system: Methylene blue sorption, *Journal of Colloid and Interface Science*, 269, 310–314.
- Hajjaji, M., Alami, A. and El Bouadili, A., 2006, Removal of methylene blue from aqueous solution by fibrous clay minerals, *Journal of Hazardous Materials*, B135, 188–192.
- Haktanır, K., 1987, Çevre Kirliliği, Ziraat Fakültesi No. 140. Ankara.
- Hall, K.R., Eagleton, L.C., Acrivos, A. and Vermeulen, T., 1966, Pore and solid diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions, *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 5, 212–223.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Hamdaoui, O., Saoudi, F., Chiha, M. and Naffrechoux, E., 2008, Sorption of malachite green by a novel sorbent, dead leaves of plane tree: Equilibrium and kinetic modeling, *Chemical Engineering Journal*, 143, 73–84.
- Hamdaoui, O., 2006, Batch study of liquid-phase adsorption of methylene blue using cedar sawdust and crushed brick, *Journal of Hazardous Materials*, B135, 264–273.
- Hameed, B.H., 2009a, Evaluation of papaya seeds as a novel non-conventional lowcost adsorbent for removal of methylene blue, *Journal of Hazardous Materials*, 162, 939–944.
- Hameed, B.H., 2009b, Spent tea leaves: A new non-conventional and low-cost adsorbent for removal of basic dye from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials*, 161, 753–759.
- Hameed, B.H. and Ahmad, A.A., 2009, Batch adsorption of methylene blue from aqueous solution by garlic peel, an agricultural waste biomass, *Journal of Hazardous Materials*, 164, 870–875.
- Hameed, B.H. and El-Khaiary, M.I., 2008a, Sorption kinetics and isotherm studies of a cationic dye using agricultural waste: Broad bean peels, *Journal of Hazardous Materials*, 154, 639–648.
- Hameed, B.H. and El-Khaiary, M.I., 2008b, Removal of basic dye from aqueous medium using a novel agricultural waste material: Pumpkin seed hull, *Journal of Hazardous Materials*, 155, 601–609.
- Hameed, B.H., Din, A.T.M. and Ahmad, A.L., 2007, Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: Kinetics and equilibrium studies, *Journal of Hazardous Materials*, 141, 819–825.
- Hameed, B.H., Krishni, R.R. and Sata, S.A., 2009, Novel agricultural waste adsorbent for the removal of cationic dye from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials*, 162, 305–311.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Hameed, B.H., Mahmoud, D.K. and Ahmad, A.L., 2008a, Sorption of basic dye from aqueous solution by pomelo (*Citrus grandis*) peel in a batch system, *Colloids Surfaces A: Physicachemical and Engineering*, 316, 78–84.
- Hameed, B.H., Mahmoud, D.K. and Ahmad, A.L., 2008b, Sorption equilibrium and kinetics of basic dye from aqueous solution using banana stalk waste, *Journal of Hazardous Materials*, 158, 499–506.
- Hasany, S.M. and Chaudhary, M.H., 1996, Sorption potential of Hare River sand for the removal of antimony from acidic aqueous solution, *Applied Radiation and Isotopes*, 47, 467–471.
- Helfferich, F., 1962, *Ion exchange*, McGraw Hill, New York, USA, 166 p.
- Ho, Y.S., Chiang, T.Z. and Hsueh, Y.M., 2005, Removal of basic dye from aqueous solution using tree fern as a biosorbent, *Process Biochemistry*, 40, 119–124.
- Ho, Y. S. and McKay, G., 1999, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochemistry*, 34, 451–465.
- Hong, S., Wen, C., He, J., Gan, F. and Ho, Y.S., 2009, Adsorption thermodynamics of methylene blue onto bentonite, *Journal of Hazardous Materials*, 167, 630–633.
- Janos, P., Buchtova, H. and Ryznarova, M., 2003, Sorption of dyes from aqueous solution onto fly ash, *Water Research*, 37, 4938–4944.
- Kabay, N., Demircioğlu, M., Ersöz, E. and Kurucaovali, I., 2002, Removal of calcium and magnesium hardness by electro dialysis, *Desalination*, 149, 343–349.
- Kannan, N. and Sundaram, M.M., 2001, Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons: a comparative study, *Dyes and Pigments* 51, 25–40.



**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Karaca, A., 2011, Çevre Kirliliği, Bölüm: 5, 1250, Ankara Üniveristesi, Ankara.
- Karapınar, İ. ve Kargı, F., 1996, Atık sulardan boyarmaddelerin adsorpsiyonla giderimi, Çevre Bilimleri, Hacettepe Üniversitesi Çevre Uygulamaları ve Araştırma Merkezi, 4, 1–7.
- Kargı F. and Özmihci, S., 2004, Biosorption performance of powdered activated sludge for removal of different dyestuffs, Enzyme and Microbial Technology, 35, 267–271.
- Kavitha, D. and Namasivayam, C., 2007, Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon, Bioresource Technology, 98, 14–21.
- Keskinkan, O., Goksu, M. Z. L., Yuceer, A., Basibuyuk, M. and Forster, C. F., 2003, Heavy metal adsorption characteristics of a submerged aquatic plant (*Myriophyllum spicatum*), Process Biochemistry, 39, 179–183.
- Keskinler, B., Çakıcı, A. ve Yıldız, E., 1994, Çevre Mühendisliği Temel İşlemler ve Prosesler Ders Notları, A. Ü., Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, No:35.
- Kocaer, F.O. ve Alkan, U., 2002, Boyar Madde İçeren Tekstil Atıksularının Arıtım Alternatifler Uludağ Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi, 7, 47–55.
- Koch, D., 2002, Bentonites as a basic material for technical base liners and site encapsulation cut off walls, Applied Clay Science, 21, 1–11.
- Koziorowski, B. and Kucharski, J., 1972, Industrial waste disposal, 370 pp., Pergamon Press, London.
- Kumar, K.V., 2001, Adsorption isotherm for basic dye onto low cost adsorbents, Research Journal of Chemical Environment, 6, 61–65.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Kumari, K. and Abraham, T.E., 2007, Biosorption of anionic textile dyes by nonviable biomass of fungi and yeast, *Bioresource Technology*, 98, 1704–1710.
- Kumar, K.V. and Sivanesan, S., 2006, Equilibrium data, isotherm parameters and process design for partial and complete isotherm of methylene blue onto activated carbon, *Journal of Hazardous Materials*, 134, 237–244.
- Kumar, K.V., Ramamurthi, V. and Sivanesan, S., 2005, Modeling the mechanism involved during the sorption of methylene blue onto fly ash, *Journal of Colloid Interface Science*, 284, 14–21.
- Kural, E., 2000, *Tekstil boyahane atıksularının nanofiltrasyon membranları ile geri kazanımı ve renk giderimi*, Y. Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- Lagergren, S., 1898, Zur theorie der sagenannten adsorption geliöster stoffe, *Kunglika Svenska vetenskapsakademiens Handlingar*, 24, 1–39.
- Langmuir, I., 1918, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *Journal of American Chemical Society*, 40, 1361–1403.
- Legrouri, K., Khouyab, E., Ezzinea, M., Hannachea, H., Denoyelc, R., Pallierd, R. and Naslaid, R., 2005, Production of activated carbon from a new precursor molasses by activation with sulphuric acid, *Journal of Hazardous Materials*, B118, 259–263.
- Lin, S.H. and Peng, C.F., 1994, Treatment of Textile Wastewater by Electrochemical Method, *Water Research*, 28, 277–282.
- Liu, O.S., Zheng, T., Li, N., Wang, P. and Abulikemu, G., 2009, Modification of bamboo-based activated carbon using microwave radiation and its effects on the adsorption of methylene blue, *Applied Surface Science*, 256, 3309–3315.
- Low, K.S. and Lee, C.K., 1996, The removal of cationic dyes using coconut husk as an adsorbent, *Pertanika*, 13, 221–228.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Low, K.S., Lee, C.K. and Tan, K.K., 1995, Biosorption of basic dyes by water hyacinth roots, *Bioresource Technology*, 52, 79–83.
- Mak, S.Y. and Chen, D.H., 2004, Fast adsorption of methylene blue on polyacrylic acidbound iron oxide magnetic nanoparticles, *Dyes and Pigments*, 61, 93–98.
- Malik, P.K. and Saha, S.K., 2003, Oxidation of direct with hydrogen peroxide using ferrous ion as catalyst, *Separation and Purification Technology*, 31, 241–250.
- Mall, I.D., Srivastava, V.C. and Agarwal, N.K., 2007, Adsorptive removal of Auramine O: Kinetic and equilibrium study, *Journal of Hazardous Materials*, 143, 386–395.
- Marungrueng, K. and Pavasant, P., 2007, High performance biosorbent (*Caulerpa lentillifera*) for basic dye removal, *Bioresource Technology*, 98, 1567–1572.
- Maurya, N.S., Mittal, A.K., Cornel, P. and Rother, E., 2006, Biosorption of dyes using dead macro fungi: Effect of dye structure, ionic strength and pH, *Bioresource Technology*, 97, 512–521.
- McKay, G., Porter, J.F. and Prasad, G.R., 1999, The removal of dye colours from aqueous solutions by adsorption on low-cost materials, *Water Air Soil Pollut.* 114, 423–438.
- McKay, G. and Poots, V., 1986, Kinetics and diffusion processes in color removal from effluent using wood, *January Chemical Technology Biotechnology*, 30, 279–282.
- McKay, G., Ramprasad, G. and Pratapamowli, P., 1986, Equilibrium studies for the adsorption of dyestuffs from aqueous solution by low-cost materials, *Water Air Soil Pollut.*, 29, 273–283.
- Mishra, G., Tripathy, M. and A Critical, 1993, Review of the treatments for decolourization of textile effluent, *Colourage*, 40, 35–38.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Namasivayam, A. and Sumithra, S., 2005, Removal of Direct Red 12B and methylene blue from water by adsorption onto Fe(III)/Cr(III) hydroxide, an industrial solid waste, *Journal of Environmental Management*, 74, 207–215.
- Nasuha, N. and Hameed, B.H., 2011, Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto NaOH-modified rejected tea, *Chemical Engineering Journal*, 166, 783–786.
- Ofomaja, A.E., 2007, Sorption dynamics and isotherm studies of methylene blue uptake on to palm kernel fibre, *Chemical Engineering Journal*, 126, 35–43.
- Oladoja, N.A., Aboluwoye, C.O., Oladimeji, Y.B., Ashogbon, A.O. and Otemuyiwa, I.O., 2008a, Studies on castor seed shell as a sorbent in basic dye contaminated wastewater remediation, *Desalination*, 227, 190–203.
- Oladoja, N.A., Asia, I.O., Aboluwoye, C.O., Oladimeji, Y.B. and Ashogbon, A.O., 2008b, Studies on the sorption of basic dye by rubber (*Hevea brasiliensis*) seed shell, *Turkish Journal of Engineering Environmental Science*, 32, 143–152.
- Oliveira, L.S., Franca, A.S., Alves, T.M. and Rocha, S.D.F., 2008, Evaluation of untreated coffee husks as potential biosorbents for treatment of dye contaminated waters, *Journal of Hazardous Materials*, 155, 507–512.
- O'Mahony, T., Guibal, E. and Tobin, J.M., 2002, Reactive dye biosorption by *Rhizopus arrhizus* biomass, *Enzyme and Microbial Technology*, 31, 456–463.
- Onyango, M.S., Kojima, Y., Aoyi, O., Bernardo, E.C. and Matsuda, H., 2004, Adsorption equilibrium modeling and solution chemistry dependence of fluoride removal from water by trivalent-cation-exchanged zeolite F-9, *Journal of Colloid and Interface Science*, 279, 341–350.
- Ozdemir, F.A., Demirata, B. and Apak, R., 2009, Adsorptive removal of methylene blue from simulated dyeing wastewater with melamine–formaldehyde–urea resin, *Journal of Applied Polymer Science*, 112, 3442–3448.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Özcan, Y., 1978, Tekstil Elyaf ve Boyama Tekniği, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul.
- Ponnusami, V., Vikram, S. and Srivastava, S.N., 2008, Guava (*Psidium guajava*) leaf powder: Novel adsorbent for removal of methylene blue from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials*, 152, 276–286.
- Raposo, F., De La Rubia, M.A. and Borja, R., 2009, Methylene blue number as useful indicator to evaluate the adsorptive capacity of granular activated carbon in batch mode: Influence of adsorbate/adsorbent mass ratio and particle size, *Journal of Hazardous Materials*, 165, 291–299.
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R. and Nigam, P., 2001, Remediation of dyes in textile effluent a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *Bioresource Technology*, 77, 247–255.
- Sajab, M.S., Chia, C.H., Zakaria, S., Jani, S.M., Ayob, M., Chee, K.L., Khiew, P.S. and Chiu, W.S., 2011, Citric acid modified kenaf core fibres for removal of methylene blue from aqueous solution, *Bioresource Technology*, 102, 7237–7243.
- Samsunlu, A., 1987, Kullanılmış Suların Arıtılması, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, 378 s.
- Saniz-Diaz, C. and Griffiths, A., 2000, Activated carbon from solid wastes using a pilotscale batch flaming pyrolyser, *Fuel*, 79, 1863–1871.
- Sarıkaya, Y., 2007, Fizikokimya ve Problem Çözümleri, Gazi Kitabevi, Ankara, 1151 s.
- Sawyer, C.N. and McCarty P.L., 1978, *Chemistry for Environmental Engineering*, 3rd Ed., McGraw Hill Inc., Singapore, 519 p.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Shereve, R.N. and Brink, J.A., 1985, Kimyasal Proses Endüstrileri, Washington State Üniveristesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Çeviren: Çataltaş, A.İ., İ.T.Ü., Kimya—Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 4. Baskı, 2, 459–517.
- Shore, J., 1998, *Blends Dyeing*, Society of Dyers and Colourists Publication, Manchester-UK.
- Singh, K.K., Singh A.K. and Hasan, S.H., 2006, Low cost bio–sorbent ‘wheat bran’ for the removal of cadmium from wastewater: Kinetic and equilibrium studies, *Bioresource Technology*, 97, 994–1001.
- Singh, D.K. and Srivastava, B., 1999, Removal of basic dyes from aqueous solutions by chemically treated *Psidium guyava* leaves, *Indian Journal of Environmental Health*, 41, 333–345.
- Singleton, R.W., 1983, Textiles, Kirk—Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, A Wiley—Interscience Publication, John Wiley&Sons, Vol: 22, USA.
- Slokar, Y.M. and Le Marechal, A.M., 1997, Methods of decolouration of textile wastewaters, *Dyes and Pigments*, 37, 335–356.
- Stavropoulos, G.G. and Zabaniotou, A.A., 2005, Production and characterization of activated carbons from olive-seed waste residue, *Microporous and Mesoporous Materials*, 82, 79–85.
- Sternberg, D., 2002, Cadmium removal using *Cladophora* in batch, semi batch and flow reactors *Bioresource Technology*, 81, 249–255.
- Sumathi, S. and Manju, B.S., 2000, Uptake of reactive textile dyes by *Aspergillus foetidus*, *Enzyme and Microbial Technology*, 27, 347–355.
- Şengül, F. ve Müezzinoğlu, A., 2001, Çevre Kimyası, Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Basım Ünitesi, No:228, İzmir.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Şengül, F., 1991, Endüstriyel atıksuların özellikleri ve arıtımı, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Yayınları, No:172, İkinci Baskı, İzmir.
- Tamai, H., Kakii, T., Hirota, Y., Kumamoto, T. and Yasuda, H., 1996, Synthesis of extremely large mesoporous activated carbon and its unique adsorption for giantmolecules, Chemistry of Materials, 8, 454–462.
- Tsai, W.T. Yang, J.M. Lai, C.W., Cheng, Y.H. Lin, C.C. and Yeh, C.W., 2006, Characterization and adsorption properties of eggshells and eggshell membrane, Bioresource Technology, 97, 488–493.
- Tseng, R.L., Tseng, S.K. and Wu, F.C., 2006, Preparation of high surface area carbons from corncob using KOH combined with CO<sub>2</sub> gasification for the adsorption of dyes and phenols from water, Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects, 279, 69–78.
- Türe, C., 2009, Ekoloji, Anadolu Üniversitesi Açıköğretim Fakültesi Yayınları, 204 s.
- Uddin, M.T., İslam, M.A., Mahmud, S., and Rukanuzzaman, M., 2009, Adsorptive removal of methylene blue by tea waste, Journal of Hazardous Materials, 164, 53–60.
- Vieira,, M.G.A., Oisiovici, R.M., Gimenes, M.L. and Silva, M.G.C., 2008, Biosorption of chromium(VI) using a *Sargassum* sp. packed-bed column, Bioresource Technology, 99, 3094–3099.
- Vijayaraghavan, K. and Yun, Y.S, 2008,. Biosorption of C.I. Reactive Black 5 from aqueous solution using acid-treated biomass of brown seaweed Laminaria sp, Dyes and Pigments, 76, 726–730.
- Vilar, V.J.P., Botelho, C.M.S. and Boaventura, R.A.R., 2007, Methylene blue adsorption by algal biomass based materials: Biosorbents characterization and process behaviour, Journal of Hazardous Materials, 147, 120–132.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Viraraghavan, T. and Ramakrishna, K.R., 1999, Fly ash for colour removal from synthetic dye solutions, *Water Quality Research Journal of Canada*, 34, 505–517.
- Volesky, B., 1990, *Biosorption of Heavy Metals*, CRC Pres, 396 p.
- Volesky, B., 1999, Sorption for the next century, *International Biohydrometallurgical Symposium*, El Escorial, Spain, 20-23.
- Volesky B., 2000, Biosorption: A solution to pollution, *International Microbiology*, 3, 17-24.
- Wang, S., Ma, Q. and Zhu, Z.H., 2008, Characteristics of coal fly ash and adsorption application, *Fuel*, 87, 3469–3473.
- Wang, S. Boyjoo, Y. and Choueib, A.A., 2005, Comparative study of dye removal using fly ash treated by different methods, *Chemosphere* 60, 1401–1407.
- Wase, J. and Forster, C., 1997, *Biosorbents for Metal Ions*, Taylor&Francis, 238 p.
- Weber, J.R., 1972, *Physicochemical processes for water quality control*: Wiley—Interscience, USA, 640 p.
- Weber, T.W. and Chakravorty, R.K., 1974, Pore and solid diffusion models for fixed bed adsorbers, *Journal-American Institute of Chemical Engineers*, 20, 228–238.
- Weng, C.H. and Pan, Y.F., 2007, Adsorption of a cationic dye (methylene blue) onto spent activated clay, *Journal of Hazardous Materials*, 144, 355–362.
- Woolard, C., Strong, J. and Erasmus, C., 2002, Evaluation of the use of modified coal ash as a potential sorbent for organic waste streams, *Applied Geochemistry*, 17, 1159–1164.



**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Wu, F.C. and Tseng, R.L., 2008, High adsorption capacity NaOH-activated carbon for dye removal from aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials*, 152, 1256–1267.
- Yakartepe, M., 1998, Genel Tekstil Terbiyesi, *Tekstil Konfeksiyon Araştırma Merkezi Yayınları*, 12, 520–600.
- Yamashita, J., Shioya, M., Kikutani, T. and Hashimoto, T., 2001, Activated carbon fibers and films derived from poly(vinylidene fluoride), *Carbon*, 39, 207–214.
- Yang, Y., Wyatt II, D.T. and Bahorsky, M., 1998, Decolorization of dyes UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Photochemical Oxidation, *Textile Chemist and Colorist*, 30, 27–35.
- Yavuz, Y., 1998, Tekstil atıksularından boyarmaddelerin elektroadsorpsiyonla giderimi, Y. Lisans Tezi, Çevre Mühendisliği, Anadolu Üniversitesi.
- Yeşilada, Ö., Asma, D. and Ching S., 2003, Decolorization of textile dyes by fungal pellets, *Process Biochemistry*, 38, 933–938.
- Yu, J.X., Chi, R.A., Su, X.Z., He, Z.Y., Qi, Y.F. and Zhang, Y.F., 2010, Desorption behavior of methylene blue on pyromellitic dianhydride modified biosorbent by a novel eluent: Acid TiO<sub>2</sub> hydrosol, *Journal of Hazardous Materials*, 177, 222–227.
- Yu, J.X., Li, B.H., Sun, X.M., Yuan, J. and Chi, R.A., 2009a, Polymer modified biomass of baker's yeast for enhancement adsorption of methylene blue, Rhodamine B and Basic Magenta, *Journal of Hazardous Materials*, 168, 1147–1154.
- Yu, J.X., Li, B.H., Sun, X.M., Yuan, J. and Chi, R.A., 2009b, Poly(amic acid)-modified biomass of baker's yeast for enhancement adsorption of methylene blue and basic magenta, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 160, 1394–1406.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

Zeraoul, Y., Kim, B.S., Kim, C.S., Blaghen, M. and Lee, K.M., 2006, Biosorption of Bromophenol Blue from aqueous solutions by *Rhizopus sitonifer* biomass, Water, Air and Soil, Pollution, 177, 135–146.

Xu, Y. and Lebrun, R.E., 1999, Treatment of textile dye plant effluent by nanofiltration membrane, Separation Science and Technology, 34, 2501–2529.