

GAZİANTEP ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ  
BİYOLOJİ ANA BİLİM DALI

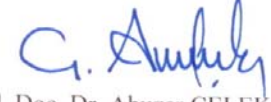
Tezin Adı : *Chara contraria* ile Lanaset Red G'nin Artımı  
Öğrencinin Adı Soyadı : Barış TANRIVERDİ  
Tez Savunma Tarihi : 21 Temmuz 2010

Prof. Dr. Ramazan KOÇ  
FBE Müdürü

Bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak gerekli şartları sağladığını onaylıyorum.

  
Prof. Dr. Mehmet ÖZASLAN  
Biyoloji ABD Başkanı

Bu tez tarafımca (tarafımızca) okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

  
Yard. Doç. Dr. Abuzer ÇELEKLİ  
Tez Danışmanı

Bu tez tarafımızca okunmuş, kapsam ve niteliği açısından oy birliği/oy çokluğu ile bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri:

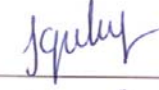
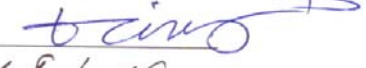

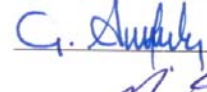
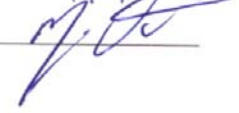
Doç. Dr. Filiz Özbaş GERÇEKER

Doç. Dr. Hüseyin BOZKURT

Yard.Doç.Dr. M. İsmail VAROL

Yard. Doç. Dr. Abuzer ÇELEKLİ

Öğr.Gör.Dr. Muhittin DOĞAN

*Çocuklarım*  
*Mehmet BERK VE Çağın*  
*MERT'E*  
*ithafen...*

## ÖZET

### ***Chara contraria* İLE LANASET RED G'NİN ARITIMI**

TANRIVERDİ Barış  
Yüksek Lisans Tezi, Biyoloji Bölümü  
Tez Yöneticisi: Yard. Doç. Dr. Abuzer ÇELEKLİ  
Temmuz 2010, 80 sayfa

*Chara contraria* ile Lanaset Red (LR) G'nin adsorpsiyonu etkileşim zamanı, başlangıç boya konsantrasyonu, başlangıç pH rejimi ve farklı parçacıklı adsorbentten fonksiyonunda gerçekleştirilmiştir. Adsorbentin karakterizasyonu FTIR spektrum ile doğrulanmıştır. Başlangıç boya konsantrasyonunun artması dengede adsorbent üzerinde tutulan boya miktarının artmasına ( $p<0,01$ ) neden olmuştur. Makro algin pH sıfır yük noktası ( $pH_{syn}$ ) 7,9 olarak bulunmuştur. Başlangıç pH düzeyinin 4'ten 1'e düşürülmesi, çekimin elektrostatik gücündeki artış nedeniyle LR G'nin adsorpsiyonunu ( $p<0,01$ ) arttırmıştır. Logistik model, deneysel kinetik verilere iyi uyum göstermiştir. Ayrıca, adsorpsiyon mekanizması intrapartikül difüzyon ile açıklanabilmiştir. Deneysel veriler, Langmuir ve Freundlich izotermi ile modellenmiştir. Korelasyon katsayısı ve hata fonksiyonu değerlerine göre, makro alg üzerine LR G'nin adsorpsiyonunu tanımlayan en uygun izotermi Freundlich model olmuştur. Sonuçlar, bu adsorbentin çevreye dost bir işlem olarak LR G'nin uzaklaştırmasında büyük bir potansiyele sahip olduğunu göstermiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Adsorpsiyon, *Chara contraria*, Lanaset Red G, Modelleme

## ABSTRACT

### TREATMENT OF LANASET RED G ON *Chara contraria*

TANRIVERDİ Barış

M.Sc. in Biology Department

Supervisor: Asist. Prof. Dr. Abuzer ÇELEKLİ

July 2010, 80 pages

The adsorption of Lanaset Red (LR) G on *Chara contraria* was performed as a function of contact time, initial dye concentration, initial pH regimes, and different particle size of adsorbent. Characterization of the adsorbent was confirmed by FTIR spectrum. Increasing initial dye concentration caused to increase ( $p < 0.01$ ) the equilibrium dye uptake on the adsorbent. Zero point charge ( $pH_{zpc}$ ) of the macro-alga was found as pH 7.9. Decreasing the initial pH values from 4.0 to 1.0 increased ( $p < 0.01$ ) the adsorption of LR G due to enhancement in the electrostatic forces of attraction. Logistic model showed to well fit for experimental kinetic data. Besides, this adsorption mechanism could be also explained by the intra-particle diffusion. The experimental data were analyzed by Langmuir and Freundlich isotherms. According to values of error function and correlation coefficient, Freundlich model was more appropriate isotherm to describe the adsorption of LR G on the macro-alga. Results indicated that this adsorbent had a great potential for removing of LR G as an eco-friendly process.

**Keywords:** Adsorption, *Chara contraria*, Lanaset Red G, Modelling

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim ve çalışmamız süresince öğretici özelliklerinin yanı sıra eğitici özellikleri ile bana yön veren ve her zaman destek olan **Sayın Hocam Yard. Doç. Dr. Abuzer ÇELEKLİ**' ye,

Maddi ve manevi olarak her zaman desteklerini hissettiren değerli **AİLEME** ve baldızım **Filiz BEZGİN**'e

Teknik ve idari yardımlarından dolayı **Gaziantep Üniversitesi Rektörlüğü**'ne, **Fen-Edebiyat Fakültesi Dekanlığı**'na ve **Biyoloji Bölüm Başkanlığı**'na teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

Sayfa No

<b>ÖZET</b> .....	<b>iii</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>iv</b>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	<b>v</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	<b>viii</b>
<b>TALOLAR DİZİNİ</b> .....	<b>x</b>
<b>SİMGE VE KISALTMALAR-SEMBOLLER DİZİNİ</b> .....	<b>xi</b>
<b>BÖLÜM 1: GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
<b>BÖLÜM 2: ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR</b> .....	<b>14</b>
<b>BÖLÜM 3: MATERYAL VE METOD</b> .....	<b>19</b>
3.1. Adsorbentlerin Hazırlanması .....	19
3.2. <i>Chara contraria</i> 'nın Sıfır Yük Noktasının Belirlenmesi .....	20
3.3. Adsorbentlerin Karakterizasyonu .....	20
3.4. Boya Çözeltileri .....	20
3.5. Kesikli Ortam Çalışmaları .....	21
3.5.1. Lanaset Red G .....	21
3.6. Boya Konsantrasyon Analizi .....	21
3.7. Kinetik Modelleme .....	22

3.8. Denge Modellemesi .....	23
3.9. Modellerin Hata Analizi .....	24
3.10. İstatistiksel Yöntemler .....	25
<b>BÖLÜM 4: BULGULAR VE TARTIŞMA .....</b>	<b>26</b>
4.1. <i>Chara contraria</i> 'nın Teşhisi ve Karakterize Edilmesi .....	26
4.2. pH Sıfır Yük Noktasının Belirlenmesi( $pH_{syn}$ ) .....	29
4.3. Başlangıç pH düzeyinin ( $pH_i$ ) Etkisi .....	30
4.4. <i>Chara contraria</i> (45-63 $\mu m$ ) ile Lanaset Red G'nin Adsorbsiyonu.....	32
4.4.1. Başlangıç Lanaset Red G ve Etkileşim Zamanının Etkisi.....	34
4.4.2. Lanaset Red G'nin (45-63 $\mu m$ ) Kinetik Modellemesi .....	38
4.4.3. Lanaset Red G'nin (45-63 $\mu m$ ) Denge Modellemesi.....	44
4.5. <i>Chara contraria</i> (125-250 $\mu m$ ) ile Lanaset Red G'nin Adsorbsiyonu.....	47
4.5.1. <i>Chara contraria</i> (125-250 $\mu m$ ) ile Lanaset Red G'nin Kinetik Modellemesi .....	49
4.5.2. <i>Chara contraria</i> (125-250 $\mu m$ ) ile Lanaset Red G'nin Denge Modellemesi .....	55
4.6. <i>Chara contraria</i> (250-500 $\mu m$ ) ile Lanaset Red G'nin Adsorbsiyonu.....	59
4.6.1. Başlangıç Lanaset Red G ve Etkileşim Zamanının Etkisi.....	61
4.6.2. <i>Chara contraria</i> (250-500 $\mu m$ ) ile Lanaset Red G'nin Kinetik Modellemesi .....	62
4.6.3. 250-500 $\mu m$ 'lik Adsorbent ile Lanaset Red G'nin Denge Modellemesi .....	67
<b>BÖLÜM 5: SONUÇLAR.....</b>	<b>71</b>
<b>BÖLÜM 6: ÖNERİLER.....</b>	<b>72</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>73</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

<b>Şekil 1.1</b> <i>Chara contraria</i> 'nın doğadaki görüntüsü (Adıyaman Durukaynak Köyü yerleşkesindeki havuzdan).....	11
<b>Şekil 2.1</b> <i>Chara contraria</i> 'nın morfolojik yapısı (John vd., 2002).....	12
<b>Şekil 3.1</b> Adıyaman Durukaynak Köyü yerleşkesinde bulunan havuzdan <i>Chara contraria</i> örnekleme.....	19
<b>Şekil 4.1</b> <i>Chara contraria</i> 'nın yapısı (skala; 1,0 mm).....	27
<b>Şekil 4.2</b> <i>Chara contraria</i> 'nın başlangıç Lanaset Red G'yi tutması (skala; 0,42 mm).....	28
<b>Şekil 4.3</b> <i>Chara contraria</i> 'nın sıfır yük noktasının ( $pH_{syn}$ ) belirlenmesi. Çözeltilerin sırasıyla başlangıç ve son pH'sını, $pH_i$ ve $pH_f$ olarak göstermektedir. ....	29
<b>Şekil 4.4</b> Başlangıç $pH_i$ düzeyinin <i>Chara contraria</i> 'nın Lanaset Red G'yi adsorpsiyonu üzerine etkisi ( $C_o$ 100 mg/l, 150 devir/dak ve M 1 g/l).....	30
<b>Şekil 4.5</b> <i>Chara contraria</i> 'nın 45-63 $\mu m$ parçacık büyüklüğüne sahip yapısı (skala, 0,30 mm) .....	32
<b>Şekil 4.6</b> <i>Chara contraria</i> 'nın (45-63 $\mu m$ ) (a) doğal ve (b) boyalı FTIR analizi.....	33
<b>Şekil 4.7</b> <i>Chara contraria</i> 'nın (45-63 $\mu m$ ) Lanaset Red G'yi tutma kapasitesi üzerine başlangıç boya konsantrasyonu ve etkileşim zamanının $pH_i$ 1'deki etkisi. Deneysel veriler daire sembolü ile çizgiler ise Logistik modelleme ile hesaplanan değerleri göstermektedir. ....	35
<b>Şekil 4.8</b> <i>Chara contraria</i> 'nın (45-63 $\mu m$ ) LR G boyasını tutma kapasitesi üzerine başlangıç boya konsantrasyonlarının etkisi .....	37
<b>Şekil 4.9</b> Pseudo birinci derece eşitliği ile Lanaset Red G adsorpsiyonunun modellenmesi (parçacık büyüklüğü; 45-63 $\mu m$ ).....	40
<b>Şekil 4.10</b> Lanaset Red G adsorpsiyonunun pseudo ikinci derece kinetik modellemesi (parçacık büyüklüğü; 45-63 $\mu m$ ).....	41
<b>Şekil 4.11</b> <i>Chara contraria</i> (45-63 $\mu m$ ) ile Lanaset Red G adsorpsiyonunun intrapartikül difüzyon modellemesi.....	43



<b>Şekil 4.12</b> Lanaset Red G adsorbsiyonunun deneysel ve tahmini izotermeler (parçacık büyüklüğü; 45-63 µm).....	46
<b>Şekil 4.13</b> 125-250 µm parçacık büyüklüğüne sahip <i>Chara contraria</i> 'nin yapısı (skala 0,35 mm).....	47
<b>Şekil 4.14</b> <i>Chara contraria</i> 'nin (125-250 µm) (a) doğal ve (b) boyalı FTIR analizi.....	48
<b>Şekil 4.15</b> Lanaset Red G adsorsiyonunun pseudo birinci derece eşitliğine uygunluğu (parçacık büyüklüğü; 125-250 µm).....	51
<b>Şekil 4.16</b> 125-250 µm'lik adsorbent ile Lanaset Red G adsorsiyonunun pseudo ikinci derece eşitliğine uygunluğu.....	52
<b>Şekil 4.17</b> 125-250 µm'lik makro algin Lanaset Red G'yi tutma kapasitesi üzerine başlangıç boya konsantrasyonu ve etkileşim zamanının pH 1'teki etkisi. Çizgiler Logistik modelden elde edilen değerleri göstermektedir. ....	53
<b>Şekil 4.18</b> <i>Chara contraria</i> (125-250 µm) ile Lanaset Red G adsorpsiyonunun Intrapartikül difüzyon modellemesi.....	55
<b>Şekil 4.19</b> 125-250 µm'lik adsorbent ile Lanaset Red G adsorbsiyonunun deneysel ve tahmini izotermeler.....	58
<b>Şekil 4.20</b> 250-500 µm parçacık büyüklüğüne sahip <i>Chara contraria</i> 'nin yapısı (skala 0,2 mm).....	59
<b>Şekil 4.21</b> <i>Chara contraria</i> 'nin (250-500 µm) (a) doğal ve (b) boyalı FTIR analizi.....	60
<b>Şekil 4.22</b> 250-500 µm'lik makro algin Lanaset Red G'yi tutma kapasitesi üzerine başlangıç boya konsantrasyonu ve etkileşim zamanının pH 1'deki etkisi. Çizgiler Logistik modelden elde edilen değerleri göstermektedir.....	62
<b>Şekil 4.23</b> Lanaset Red G adsorsiyonunun pseudo birinci derece eşitliğine uygunluğu (parçacık büyüklüğü; 250-500 µm).....	65
<b>Şekil 4.24</b> 250-500 µm'lik adsorbent ile Lanaset Red G adsorsiyonunun pseudo ikinci derece eşitliğine uygunluğu.....	66
<b>Şekil 4.25</b> <i>Chara contraria</i> (250-500 µm) ile Lanaset Red G adsorpsiyonunun intrapartikül difüzyon modellemesi.....	67
<b>Şekil 4.26</b> 250-500 µm'lik adsorbent ile Lanaset Red G adsorbsiyonunun deneysel ve tahmini izotermeler.....	70

## TABLULAR DİZİNİ

### Sayfa No

<b>Tablo 1.1</b> Tekstil boyama endüstrisinde kullanılan başlıca boyalar (Demirbaş, 2009) .....	7
<b>Tablo 2.1</b> Farklı adsorbentlerin maksimum boya tutma ( $q_{max}$ ; mg/g) kapasiteleri .....	15
<b>Tablo 3.1</b> Kinetik model eşitlikleri .....	23
<b>Tablo 3.2</b> Denge model eşitlikleri .....	24
<b>Tablo 4.1</b> Başlangıç boya konsantrasyonlarında, pseudo birinci ve ikinci derece kinetik ve Logistik model sabitlerinin değerleri (parçacık büyüklüğü; 45-63 $\mu\text{m}$ , M: 1 g/l, pH 1). .....	39
<b>Tablo 4.2</b> <i>Chara contraria</i> (45-63 $\mu\text{m}$ ) ile Lanaset red G'nin denge adsorpsiyon modellerinin parametreleri, korelasyon katsayıları ve hata fonksiyonu .....	44
<b>Tablo 4.3</b> Başlangıç boya konsantrasyonlarında, pseudo birinci ve ikinci derece kinetik ve Logistik model sabitlerinin değerleri (parçacık büyüklüğü; 125-250 $\mu\text{m}$ , M: 1 g/l, pH 1). .....	50
<b>Tablo 4.4</b> 125-250 $\mu\text{m}$ 'lik adsorbent ile Lanaset Red G adsorpsiyonunun denge modelleme sonuçları .....	56
<b>Tablo 4.5</b> Başlangıç boya konsantrasyonlarında, pseudo birinci ve ikinci derece kinetik ve Logistik model sabitlerinin değerleri (parçacık büyüklüğü; 250-500 $\mu\text{m}$ , M: 1 g/l, pH 1). .....	63
<b>Tablo 4.6</b> <i>Chara contraria</i> (250-500 $\mu\text{m}$ ) ile Lanaset Red G adsorpsiyonunun denge modellemesi .....	69

## SİMGE VE KISALTMALAR-SEMBOLLER DİZİNİ

<b>ANOVA</b>	Varyans analizi
<b><i>b</i></b>	Langmuir sabiti (l/g)
<b><i>C<sub>eq</sub></i></b>	Dengede çözültide kalan boya konsantrasyonu (mg/l)
<b><i>C<sub>t</sub></i></b>	<i>t</i> zamanda çözültide kalan boya konsantrasyonu (mg/l)
<b><i>C<sub>o</sub></i></b>	Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/l)
<b>FTIR</b>	Frouier Transform Infrared Spectrum
<b><i>k<sub>1</sub></i></b>	Pseudo birinci derece kinetik model sabiti (g mg/dak)
<b><i>k<sub>2</sub></i></b>	Pseudo ikinci derece kinetik model sabiti (g mg/dak)
<b><i>K<sub>F</sub></i></b>	Freundlich adsorpsiyon kapasitesi [(mg/g) (mg/l) <sup>-1/<i>n</i></sup> ]
<b><i>M</i></b>	Adsorbent miktarı (g/l)
<b><i>n</i></b>	Freundlich adsorpsiyon yoğunluğu
<b>pH<sub>f</sub></b>	Son pH düzeyi
<b>pH<sub>syn</sub></b>	pH sıfır yük noktası
<b>pH<sub>i</sub></b>	Başlangıç pH düzeyi
<b><i>q<sub>eq</sub></i></b>	Dengede birim alg kütlesi başına tutulan boya miktarı (mg/g)
<b><i>q<sub>max</sub></i></b>	Adsorbent kütlesi tarafında tutulan maksimum boya miktarı (mg/g)
<b><i>q<sub>o</sub></i></b>	Maksimum boya absorpsiyonu (Langmuir model) (mg/g)
<b><i>q<sub>t</sub></i></b>	<i>t</i> zamanda adsorplanan boya miktarı (mg/g)
<b>R<sup>2</sup></b>	Korelasyon katsayısı
<b>R<sub>L</sub></b>	Langmuir modeli, adsorpsiyon işlemi uygunluk sabiti
<b>LR G</b>	Lanaset Red G
<b><i>V</i></b>	Adsorbsiyon çözülti hacmi (l)

## BÖLÜM 1

### GİRİŞ

Dünya nüfusundaki artışa paralel olarak sanayi kuruluşları ve fabrikaların sayısı ile endüstriyel üretimlerin miktarı artmaktadır. Ağır metal, tekstil, boyarmadde, deri, pil ve demir-çelik sanayii sonucunda oluşan atık suların alıcı ortama gelişigüzel bırakılması ile doğal sular aşırı şekilde kirletilmektedir. Sanayi kuruluşlarından kaynaklanan atık sular önemli miktarda metal, boya ve tuz içermektedir. Bu maddeleri içeren atık sular sadece birleştiği suları kirletmekle kalmayıp, ekosistemlerdeki biyo-çeşitliliği de azaltmakta ve ekolojik döngünün bozulmasına neden olmaktadır. Bu yüzden yeraltı ve yerüstü su kaynaklarının kullanımı ve yaşatılması için sudaki zararlı kontaminasyonların önlenmesi ve suyun kirleticilerden arındırılması gerekmektedir.

Tekstil, boya, gıda, kağıt, deri, plastik ve kozmetik endüstrilerinden çıkan atık sulardaki boya ve pigmentler giderek artan boyutlarda ekosistemi tehdit etmektedir. Sağlık problemlerinin çoğu, gittikçe artan çevre kontaminasyonu ile ilgili olduğundan, atık sulardan bu kirleticilerin uzaklaştırılması büyük önem taşımaktadır. Çevre kirleticilerden olan boya ve boyarmaddelerden 100.000'nin üzerindeki ticari çeşidinden yılda  $7 \times 10^5$  ton üretilmektedir (Aksu, 2005; Demirbaş, 2009). Boyama işlemi sırasında kullanılan boyaların % 10 ile % 15'i, atık sularda kalması neticesinde kaybedilmektedir (Demirbaş, 2009). Ayrıca, sentetik boyalar üretim ve boyama işleme esnasında yaklaşık olarak % 12'lik bir kayba uğramaktadır (Demirbaş, 2009).

Endüstriyel faaliyetler sırasında kullanılan boyalar büyük oranda fabrika atık suları ile doğal sulara deşarj edilerek sucul sistemleri oldukça kirletmektedir (Aksu ve Tezer, 2005; Çelekli vd., 2009a). Bu atık suların ortama karışmasıyla sucul ortamda yaşayan birincil üreticiler olumsuz olarak etkilenmektedir.

Suyun üst yüzeyinde biriken atık sular suyun geçirgenliğini azaltmaktadır ve buna bağlı olarak fotosentez hızı azalmaktadır. Fotosentez azaldıkça birinci üreticiler yok olmakta ve buna bağlı olarak ta tüketicilerin yaşamı tehlikeye girmektedir. Büyük oranda renkli atık suların doğal sulara deşarj edilmesi dünyanın önemli çevresel problemlerinden biridir.

Atık sulardaki bazı boyalar ve bunların türevlerinin toksik ve kanserojenik olmaları nedeniyle bütün yaşam formlarının sağlığı için potansiyel zararlı maddelerdir (Ip vd., 2009; Lian vd., 2009). Bu şekilde sucul ortamdaki canlılık yok olmaktadır. Bu maddeleri içeren atık sular sadece birleştiği suları kirletmekle kalmayıp, ekosistemlerdeki biyo-çeşitliliği de azaltmakta ve ekolojik döngünün bozulmasına neden olmaktadır. Doğal su kaynaklarının verimli kullanımı ve sürdürülebilirliğinin sağlanması için istenmeyen kirleticilerden arıtılması gerekmektedir. Ayrıca, tekstil boya atık sularının doğal sulara verilmesi çevresel görüntü kirliliğine neden olmaktadır.

Tekstil atık suyu incelendiğinde göze çarpan ilk olumsuz bulgu renk varlığıdır. Bu atık suların, su yataklarına verilmeden önce arıtılması gerekmektedir. Bu tür kontaminantları içeren suların akarsulara karışması bir seri çevre problemlerini ortaya çıkarmaktadır:

- Sulardaki boyanın perdeleyici özelliği nedeniyle güneş ışığının girişi engellenmekte ve dolayısıyla organizmaların fotosentetik aktivitelerini olumsuz etkilenmektedir.
- Sucul sistemde ilk üretici olan canlıların yokluğu nedeniyle diğer organizmalar için de canlılık tehlikeye girmektedir.
- Boya çözeltileri içeriğindeki kimyasallar nedeniyle canlılar üzerinde toksik etki yapabilmektedirler.
- Renklenmiş suların karıştığı akarsularda kötü manzara ve kokuların oluşmasının yanı sıra sağlık problemleri ile karşı karşıya kalınmaktadır.
- Bu tür atık suları içeren sular ile sulanan endüstriyel bitkilerin insanlar tarafından tüketilmesi sonucunda önemli sağlık sorunları oluşabilmektedir.
- Ülkemizin can damarı olan akarsuların kirletilmesi ile doğal kaynaklar yok olmaya yüz tutmaktadır. Dolayısıyla, bu tür istenmeyen atık madde içeren

suların doğaya verilmeden önce arıtılması büyük önem teşkil etmektedir.

Günümüzde, tekstil boya atık suları fiziksel, kimyasal, fiziko-kimyasal ve biyolojik yöntemler ile arıtılmaktadır (Demirbaş, 2009; Doğan vd., 2009; Çelekli vd., 2010a). Kullanılmakta olan geleneksel arıtım metotları başlıca; kimyasal koagülasyon/flokülasyon, iyon değiştirme, irradyasyon, elektrokimyasal, ozonasyon, filtrasyon, ters ozmoz, oksidasyon, çökeltme ve adsorpsiyonu içermektedir (Doğan vd., 2009; Lian vd., 2009). Bu arıtım tekniklerinin boya arıtımında bazı dezavantajlara sahip olduğu ifade edilmektedir. Ortaya çıkan başlıca problemler:

- a) Atık suların renk gideriminde başarının tam olarak sağlanamaması (Doğan vd., 2009),
- b) Atık su arıtım tesis maliyetinin pahalı olması (Aksu, 2005),
- c) Çok fazla kimyasal kullanılması ile biriken yoğun kimyasallı çamur oluşması nedeniyle atık bertaraf problemlerinin tekrar ortaya çıkması (Aksu, 2005; Çelekli vd., 2010b),
- d) Atık su arıtma tesisine giren atık sulardaki fiziksel ve kimyasal değişkenlere karşı duyarlı olmalarıdır (Aksu, 2005).

Bu nedenle, çok sayıda boya arıtım teknikleri arasında, adsorpsiyon işlemi atık sulardan boyarmaddelerin uzaklaştırılmasında en etkili tekniklerden biridir (Demirbaş, 2009; Doğan vd., 2009). Son yıllarda, yapılan çalışmalarda atık sulardan boyarmaddelerin uzaklaştırılmasında adsorpsiyon yöntemi başarılı bir şekilde uygulanmıştır. Klasik metotlar ile atık sulardan istenmeyen maddelerin uzaklaştırılmasına alternatif olarak daha etkili ve ekonomik yöntemler geliştirilmeye çalışılmaktadır. Alternatif olarak, atık sulardan istenmeyen maddelerin uzaklaştırılmasında, bakteri (Chang vd., 1997), mantar (Arıca ve Bayramoğlu, 2007) ve algler (Dönmez ve Aksu 2002; Çelekli vd., 2009a; Çelekli vd., 2010b) gibi değişik mikroorganizmalar kullanılmıştır. Ayrıca, istenmeyen materyallerin uzaklaştırılmasında ananas (Hameed vd., 2009), yer fıstığı kabuğu (Han vd., 2008), pirinç kabuğu (Lakshmi vd., 2009) ve Antep fıstık kabuğundan (Çelekli vd., 2010a) elde edilen tarımsal atıklar da kullanılmıştır. Çalışmalarda, biyolojik olmayan metotlara göre biyolojik yöntemlerin tercih edilmesinin nedeni, uygulanmasının kolay, etkili ve daha ucuz maliyette olmasındandır (Aksu, 2005; Demirbaş vd., 2009; Demirbaş, 2009). Bu nedenle, fiziko-kimyasal metotlar ile atık sulardan istenmeyen

maddelerin uzaklaştırılmasına alternatif olarak daha etkili ve ekonomik yöntemler geliştirilmeye çalışılmaktadır.

Organizmaların hücre duvarı genellikle polisakkaritler, protein ve lipitleri içermektedir. Boya moleküllerini bağlamada çoğunlukla karboksil, hidroksil, tiyol, sülfat, fosfat, amino ve imidozal gibi fonksiyonel gruplar rol oynamaktadır (Aksu, 2005; Demirbaş, 2009). Biyokütlelerde mevcut fonksiyonel gruplar, pH değişimlerine bağlı olarak amfoterik özellik kazanmaktadır. Boya iyonları katyonik veya anyonik formda olup hücre duvarı yüzeyindeki negatif veya pozitif gruplar tarafından tutulur. Aktif olmayan biyokütle boya bağlama mekanizması türden türe değişiklik göstermekle birlikte boya türüne ve miktarına da bağlı olmaktadır (Aksu ve Tezer, 2005; Demirbaş, 2009). Dolayısıyla, biyokütlenin boya arıtma potansiyellerinde birçok faktör etkili olmaktadır; i) her türün kendine özgü bir yüzey yapısının olması, ii) pH, sıcaklık, ilk boya konsantrasyonu, tuz, metal iyonları, çözeltilerin çalkalanması gibi fiziko-kimyasal değişkenler ve iii) biyosorbent olarak kullanılan biyokütle miktarındaki farklılıktır (Aksu, 2005; Demirbaş, 2009).

Mikroorganizmaların iki farklı yöntem ile istenmeyen maddeleri ortamdan uzaklaştırdığı bilinmektedir. Bunlar, enerjiye bağımlı olan mekanizma “biyolojik birikim (biyobirikim: bioaccumulation)” ile enerjiden bağımsız olarak fiziko-kimyasal bir adsorpsiyon olan “biyosorbsiyon”dur (Aksu, 2005; Çelekli vd., 2009b). Bu terim özellikle hücre duvarında meydana gelen fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon, iyon değiştirme ve mikro presipitasyon gibi çok sayıda işlem için kullanılmaktadır. Çok sayıdaki boya uzaklaştırma yöntemleri arasında “adsorpsiyon” işlemi atık sulardan boyarmaddelerin uzaklaştırılmasında etkili tekniklerden biridir (Demirbaş, 2009; Doğan vd., 2009). Adsorpsiyon, boyarmaddelerin ortamdan uzaklaştırılması için konvansiyonel işlemlere göre tavsiye edilen potansiyel alternatif bir yöntemdir. Ancak, bu teknolojinin geliştirilmesi gerekmektedir (Crini, 2006). Bu teknolojinin önemli avantajları;

- ◆ çok düşük boya konsantrasyonlarının redüksiyonlarında bile etkili olmaları,
- ◆ arıtım işleminin ucuz olması,
- ◆ arıtım sonucunda kimsayal mil birikiminin söz konusu olmaması

- ◆ pahalı olmayan biyosorbent materyallerin kullanılmasıdır (Crini, 2006; Çelekli vd., 2009a).

Diğer taraftan, yaşayan biyokütle yerine ölü biyolojik kütlelerin tercih edilmesi ile organizma yaşam faaliyetleri için besin gereksinimi ve atıkların toksisite problemi ortadan kalkmış olmaktadır. Boyaların kendine özgü kimyasal yapısına bağlı olarak mikroorganizmalar ile olan etkileşimleri farklılık göstermektedir. Adsorbent ile boyarmaddeler arasındaki etkileşim hakkındaki mevcut bilgiler sınırlıdır (Crini, 2006). Adsorbent ile boya arasındaki bağlanma mekanizmaları fiziksel (örneğin, elektrostatik, Van der Waals güçleri) etkileşimlerden kimyasal bağlanmaya (örneğin, iyonik, kovalent) kadar değişmektedir (Aksu, 2005; Crini, 2006).

Alternatif adsorpsiyon sisteminin maliyetini düşürecek pahalı olmayan adsorbentler bulunması için araştırmalar devam etmektedir. Geçen yıllarda, bir takım çalışmalar ile atık sularındaki azo boyaların biyolojik birikimini veya yıkımını yapabilen bazı mikroorganizmalar belirlenmiştir. Bakteri, mantar ve algler gibi mikroorganizmalar ile oksijenli, anoksik ve anoksik-oksijenli arıtım işlemleri ile renk giderimi sağlanmıştır (Banat vd., 1996; Robinson vd., 2001). Sitoplazmik azo redüktaz, azo boyaların anaerobik biyoyıkımlarında önemli rol oynamaktadır. Bu işlem sonucunda renksiz aromatik aminler üretilmekte ve bunlar toksik ve kanserojen olabilmektedir. Bu aminler anaerobik mineralizasyona karşı dirençlidirler. Tekstil atık sularından boyaların uzaklaştırılması için aerobik biyolojik işlemler araştırılmaktadır. Sıvı fermentasyondaki renksizleştirme işleminde beyaz çürükçül funguslar (örneğin, *Phanerochaete chrysosporium*, *Trametes versicolor*, *Coriolus versicolor*), lignin peroksidaz ve mangan bağımlı peroksidaz gibi ekstraselüler enzimler ile birkaç azo boyaların biyodönüşümlerini sağlamak amacıyla bakteriler (örneğin, *Pseudomonas* suşları ile *Bacillus subtilis* karışım kültürleri) ve mayalar (örneğin, *Kluyveromyces marxianus*, *Candida zeylanoides*) kullanılmıştır. Bu mikroorganizmalar dışında lületaşı (Alkan vd., 2004), pamuk (Crini, 2006), dolomit (Walker vd., 2003) gibi çeşitli materyaller de boya arıtımında kullanılmıştır.

Adsorpsiyon mekanizmasında, mikroorganizmaların hücre duvarı özellikleri ve bunların elektrostatik etkileşimleri önemli rol oynamaktadır. Algler, birçok habitatta



bol bulunmaları, kolay ve hızlı gelişimleri gibi birçok nedenden dolayı potansiyel biyosorbentlerdir. Alg türlerinin hücre yüzeylerinde hidroksil (-OH), karboksil (-COO), amino (-NH<sub>2</sub>) ve fosfat (-PO<sub>4</sub>) gibi çeşitli fonksiyonel gruplar bulunmaktadır (Aksu, 2005; Çelekli vd., 2010a). Araştırmacılar, bu fonksiyonel grupların atık sulardan istenmeyen maddelerin uzaklaştırılmasından sorumlu olduklarına inanmaktadırlar. Bu nedenle, bu grupların boya arıtımında kullanılması ile boya moleküllerinin sulu fazdan katı biyosorbentte difüzyonu da gerçekleşebilmektedir. Her alg türünün kendine özgü hücre duvarı ve hücre duvarını kaplayan fonksiyonel gruplar bulunmaktadır. Yeryüzünde tanımlanan yüz binlerce alg türü olmasına rağmen (John vd., 2002; Çelekli vd., 2007), sadece onlarca alg türü atık sulardan istenmeyen maddelerin arıtımında kullanılmıştır (Aksu ve Tezer, 2000; Özer vd., 2005; Çelekli vd., 2009a).

Boyarmaddeler; genel olarak çözünürlük, kimyasal yapı, boyama özellikleri gibi çeşitli karakteristikleri göz önüne alınarak sınıflandırılırlar (Demirbaş, 2009). Bütün ticari boyalar organik kimyasallardır. Ticari olarak 100.000'nin üzerinde boyanın mevcut olduğu bildirilmektedir (Aksu, 2005; Demirbaş, 2009). Boyaların rengi kromofor bir grup varlığı ile sağlanmaktadır. Bir kromofor grup çift bağ ile bağlanmış bir radikal konfigürasyondur.

Boyarmaddelerin sınıflandırılması farklı şekillerde yapılmaktadır. Boyalar özelliklerine göre;

- ◆ Asit boyalar,
- ◆ Bazik boyalar,
- ◆ Direkt boyalar,
- ◆ Mordant boyalar,
- ◆ Vat boyalar,
- ◆ Reaktif boyalar,
- ◆ Dispers boyalar,
- ◆ Azo boyalar ve
- ◆ Sülfür boyalar olarak gruplandırılmaktadır (Demirbaş, 2009).

Tekstil boyama işlemlerinde sıklıkla kullanılan boyarmaddeler Tablo 1.1'de verilmiştir.

**Tablo 1.1.** Tekstil boyama endüstrisinde kullanılan başlıca boyalar (Demirbaş, 2009).

Boya sınıfı	Özellik
Asit Boyalar	Suda çözünen, anyonik içerikli boyalardır.
Bazik Boyalar	Suda çözünen, zayıf asidik boyama tankında uygulanan, çok parlak boyalardır.
Direkt boyalar	Suda çözünen, anyonik içerikli, mordant (krom ve bakır gibi metaller) olmaksızın selüloza doğrudan uygulanabilen boyalardır.
Dispers Boyalar	Suda çözünmeyen boyalardır.
Reaktif Boyalar	Suda çözünen, anyonik içerikli, en fazla çeşide sahip boyalardır.
Sülfür boyalar	Sülfür veya sodyum sülfid içeren organik yapıli boyalardır.
Vat boyalar	Suda çözünmez, en eski boyalar olup kimyasal olarak çok kompleks boyalardır.

Bazik boyarmaddeler parlak ve canlı renk vermelerine rağmen yaş haslıkları ve ışık haslıkları düşüktür. Yapılarından dolayı proton alan olarak etki ettiklerinden anyonik grup içeren liflerle bağlanırlar (Demirbaş, 2009).

Direkt boyarmaddeler anyonik boyarmaddeler olup çözücü grup olarak  $-SO_3Na$  grubu içermektedirler. Sudaki çözünürlükleri fazla olduğundan düşük yaş haslıklarına sahiptirler.

Asidik boyarmaddeler genellikle yün, ipek, poliamid, kağıt, deri ve besin maddelerinin boyanmasında kullanılırlar. Moleküllerinde bir veya birden fazla sülfonik asit grubu ( $SO_3H$ ) veya karboksilik asit grubu ( $COOH$ ) içermektedirler (Baser ve İnanıcı, 1990).

Kromofor grup boyarmaddeye renk veren kısımdır. Kromofor, organik bir molekül içinde renkli görünümü sağlayan atom, atom grubu veya elektronlardır. Kromofor gruplarının hepsi azot, nitro, nitroso ve karbonil grubu gibi çift bağ içerirler. Boyarmadde içerisinde yer alan ve kromofor içeren aromatik halkalı bileşiklere kromojen denir. Genellikle bunların renkleri soluk olduğundan oksokrom denilen

elektron verici hidroksil, amin, karboksil, sülfo gibi birinci dereceden yer değiştiricilerin ve antioksochrom denilen karbonil, nitroza gibi ikinci dereceden yer değiştiricilerin bağlanmasıyla hem renk koyulaşır hem de renkli bileşik liflere karşı afinite kazanarak boyarmadde niteliği kazanır (Tezer, 2002; Tatlı, 2003; Demirbaş, 2009).

Anyonik ve iyonik olmayan boyalardaki kromoforlar çoğunlukla azo grupları olur veya antraiyonik tiplerdir. Anthrakiyonik tabanlı boyalar, yıkımlara çok dirençli oldukları için atık sularda uzun süre kalabilirler. Reaktif boyalar tipik olarak azo tabanlı kromoforlar olup reaktif grupların farklı tipleri ile bileşik halinde bulunurlar. Reaktif gruplar çoğunlukla vinil sülfo, klorotiriazin, trikloropirimidin ve difluorokloropirimidindir. Bunlar diğer boyalardan farklı olarak pamuk gibi tekstil fibrillerine kovalent bağlar ile bağlanmaktadır. Reaktif boyalar, parlak renkli olmaları, suda kolay ve hızlı çözünmeleri ve düşük enerji tüketimli basit uygulanabilirliğine sahip olduklarından tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Suda çözünen reaktif boyalar arıtma tesislerinde uzaklaştırılmadan atık sulara deşarj edildiğinde problem teşkil etmektedir. Bu nedenle, boya içeren atık suların çevreye salınmadan önce arıtılması büyük önem taşımaktadır (Robinson vd., 2001). Bazik boyalar, yüksek parlaklık ve renk yoğunluğuna sahip olduğundan düşük konsantrasyonlarda bile yüksek görünürlükte dirler (Clarke ve Anliker, 1980; Banat vd., 1996; Fu ve Viraraghavan, 2002). Dispers boyalar sıvı bir ortamda iyonize olmazlar. Bazılarının biyobirikim eğiliminde oldukları görölmüştür (Banat vd., 1996). Bu boyalar, kimyasal olarak stabil olmaları ve biyolojik yıkımlarının çok zor olması nedeniyle konvansiyonel biyolojik atık suların arıtımında etkili olamamaktadır.

Tekstil endüstrisi atıksuları içerdikleri çok çeşitli kimyasallardan ve özellikle boyarmaddelerden dolayı arıtılması zor olan endüstriyel atıksulardır. Değişik organik madde, ağır metal, çözünmüş tuzlar, renk, bulanıklık içeren ve değişen pH'larda dış ortama verilen bu sular, birinci derece arıtma ihtiyacı duyulan atıksulardır. Arıtmadaki sorunlar atıksuların içerdeği boyarmaddelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Atıksularda renk giderimi yapılmadan alıcı ortamlara verilen bu atıksular önemli çevre problemlerine neden olmaktadır. Bunlardan en önemlisi estetik ve toksik etkilerdir. Ülkemizde su kirliliği kontrolü

yönetmeliğinde, deşarj standartlarında renkle ilgili parametre olmamasından dolayı, bu atıksuların arıtımında daha çok Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ), Biyolojik Oksijen İhtiyacı (BOİ) ve Askıda Katı Madde (AKM) giderimi amaçlanmaktadır. Buna karşın ABD ve Avrupa Birliği ülkelerinde renkle ilgili kesin deşarj sınırlamaları getirilmesinden dolayı son yıllarda tekstil atıksularının arıtılmasında bütün arıtma teknolojileri renk giderimi üzerine yoğunlaşmıştır (Tezer, 2002; Tatlı, 2003).

Tekstil endüstrisi atıksularından boyarmaddelerin uzaklaştırılmasında çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemlerden en önemlileri aşağıda verilmiştir.

- **Fiziksel yöntemler**
  - Adsorbsiyon
  - Membran sistemleri
  - Koagulasyon-flokülasyon
- **Kimyasal yöntemler**
  - Ozonlama
  - Kimyasal oksidasyon
  - Kimyasal indirgeme
  - Elektro-kimyasal yöntem
- **Biyolojik yöntemler**
  - Biyodegradasyon
  - Biyobirikim
  - Biyosorpsiyon

Lanaset boyarmaddeler ipek, yün ve naylon gibi bütün poliamid fibrilleri boyamada kullanılmaktadır (Hutnsman, 2010). Lanaset boyalar iki veya üç, tamamen farklı boya sınıfını içermektedir. Halı ve battaniye üretiminde kullanılan temel liflerden akriliğin katyonik boyarmaddelerle boyanması ve yine halılarda çok kullanılan yün lifinin asit boyarmaddelerle boyanması çektirme prensibine göre yapılmaktadır. Boyama işlemleri için elyaf boyama makineleri, jet boyama makineleri, çile iplik boyama makineleri gibi makineler kullanılmaktadır. 1 kg kumaş için tüketilen su miktarları göz önüne alındığında; bir jet boyama makinesinde ortalama 200 l, bir çile

boyama makinesinde ise ortalama 250 lt su tüketilmektedir (Christie, 2007). Bu rakamlar boyama işlemleri sonrası ortaya çıkan atık su miktarlarının ne kadar yüksek seviyelerde olduğunu göstermektedir.

Algler çok sayıda türü olan çok geniş bir organizma grubudur. Grubun üyelerinin hücreleri klorofil içermekte ve fotosentez yapmaktadırlar. Bu nedenle sucul ekosistemlerde ilk üretici canlılardır. Fotosentez yetenekleri ile besin zincirinin ilk basamağında yer alan algler, su kirliliği tayininde biyoidikatör olarak da kullanılmaktadırlar. Ayrıca, ortamın fiziksel ve kimyasal değişimlerine paralel olarak alglerin tür çeşitliliği ve yoğunlukları da değişmektedir. Önemli ekolojik rollere sahip olan alg türleri hemen hemen bütün habitatlarda yaşayabilmektedir. Her türün ayrı ekolojik ihtiyaçları olduğu gibi bazı türler geniş yayılış (kozmpolit) gösterirler. Farklı ekosistemlerde bulunan türler farklı özellikleri içermektedir. Alglerin içerdiği protein, karbohidrat ve lipit gibi organik bileşikler türden türe farklılık göstermektedir. Organik bileşikler, farklı karboksil, hidroksil, sülfat, fosfat ve amino gibi fonksiyonel gruplar içermektedir. Bu fonksiyonel gruplar adsorpsiyon işleminde önemli rol oynamaktadır. Her alg türü farklı hücre duvar özelliğine sahip olduğu için atık suların arıtımında etkinlikleri farklı olmaktadır (Çelekli vd., 2009a).

Mikroalg biyokütleleri boyarmaddelerin ortamdan uzaklaştırılmasında adsorbent olarak başarılı bir şekilde kullanılmıştır (Khataee vd., 2010). Ancak makro alglerin adsorpsiyon potansiyelleri yeterince incelenmemiştir. Halbuki makro algler tatlı sularda yaygın olup, kolay elde edilebilir ve kullanılabilir niteliktedir.

Chlorophyta (yeşil algler) filumunda yer alan Charales ordosu makroskobik algleri içermektedir. Bu ordonun altı cinsi bulunmaktadır. Bunlar; *Chara* Linnaeus, *Nitella* C. Agardh, *Lychnothammus* Ruprecht, *Tolypella* A. Braun, *Lamprothamnus* A. Braun ve *Nitellopsis* Hy.'dir (John vd., 2002). *Chara* Linnaeus türlerinin çoğu kozmpolittir. Bu cinse ait toplam 200'ün üzerinde tür ve varyete bulunmaktadır (Algaebase, 2010). *Chara* türlerinin su altında çamurlu zemine tutunan rhizoid yapıları mevcuttur. Türlerinin çoğu besin tuzlarınca fakir, yüksek pH'lı kalkerli sularda bulunmaktadır (John vd., 2002).

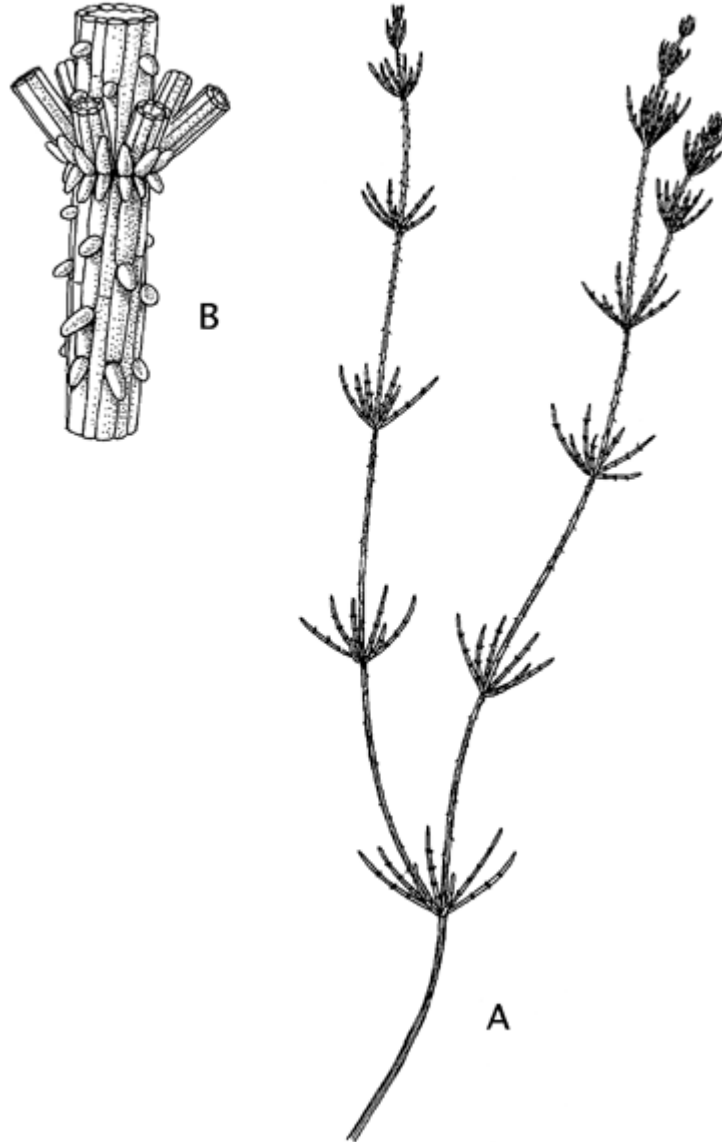
Charalen organizmalar derin ve sığ göllerde, gölet ve havuzlar gibi sucul ekosistemlerde yoğun olarak gelişmektedirler (Graham ve Wilcox, 2000). Çoğu formu, yüzeyinde kalsiyum karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) biriktirmektedir. Characeae üyeleri büyük rhizoidal sistemleri aracılığıyla sedimente tutunarak su altı çayırları oluştururlar. Characeae türleri özellikle kalsiyum karbonat (kireç) bakımından zengin, kalkerli sığ gölleri habitat olarak tercih etmektedirler. *Chara*'nın baskın olduğu sucul ekosistemlerde, *Chara* üyeleri üzerinde nadiren epifitik algler görülmesi ile birlikte bu ekosistemlerde düşük fitoplankton yoğunluğu görülmektedir (Horecka, 1991). Bazı türleri sülfür içeren allelopatik maddeler sentezlemektedir. *Chara globularis*'ten izole edilen Charamin adı verilen allelo kimyasal, antibiyotik aktivite göstermiştir (Anthoni vd., 1986). Characeae üyeleri genellikle 20 µg/l fosfat konsantrasyonlarının altında gelişerek su altı çayırlarını oluşturmaktadır.



**Şekil 1.1.** *Chara contraria*'nın doğadaki görüntüsü (Adıyaman Durukaynak Köyü yerleşkesindeki havuzdan).

*Chara contraria* A. Braun ex Kützing sualtı makro bir alg olup yumuşak çamurlara rhizoidleri ile tutunarak gelişmektedir. Bu tür göl, gölet, havuz ve yavaş akan dere

gibi farklı sucul ekosistemlerde bol miktarda bulunmaktadır. Genellikle temiz ve sert tatlı suları içeren sığ sucul ekosistemleri tercih etmektedir (John vd., 2002). Bu makro alg büyük kompleks tallus yapısına sahiptir. Tallus yapısından iki yana dallanma göstermektedir (Şekil 1.2).



**Şekil 1.2.** *Chara contraria*'nın morfolojik yapısı. A) morfolojisi ve B) spin yapısı (John vd., 2002).

Aktif olmayan alg kütesinin boya bağlama mekanizması alg türlerine göre değişiklik göstermekle birlikte boya türüne ve miktarına da bağlıdır (Aksu ve Tezer, 2005; Kumar vd., 2006; Marungrueng ve Pavasant, 2006).

Alglerin son yıllarda atık suların arıtımında kullanılması önem kazanmasına rağmen bu teknolojinin gelişmesi için çok sayıda çalışmanın yapılması gerekmektedir. Boya arıtımında algler, sucul sistemlerde ucuz olarak elde edilmesi ile birlikte geniş yüzey alanı ve yüksek bağlanma isteğine sahip olması nedeniyle potansiyel biyosorbent olarak kullanılabilir.

Bu konuda günümüze kadar yapılmış olan çalışmalar incelendiğinde, *Chara contraria*'nın boya arıtım potansiyeli ile ilgili herhangi bir araştırmaya rastlanılmamıştır. Çalışmada, *C. contraria*'nın inaktif biyokütlesi ile tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan Lanaset Red (LR) G'nin atık sulardan uzaklaştırılması amaçlanmıştır. Çalışmada kullanılan bu organizma, Dünya üzerinde geniş bir yayılım göstermesi, bölgesel olarak bol bulunması ve deneylere uygunabilirliğinin kolay olması nedeniyle seçilmiştir.

Ayrıca, *C. contraria*'nın göl, gölet ve havuzlardan kolaylıkla büyük miktarlarda elde edilebilmesi önemli bir tercih nedenidir. Bu çalışmada, tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan LR G'nin *C. contraria* ile arıtımı amaçlanmaktadır. Çalışmada türün, adsorpsiyon çözeltilerinden boyaların arıtım düzeyi değerlendirilmiştir. Algin farklı boya solüsyonlarının arıtım düzeyleri istatistiksel olarak karşılaştırılmıştır. Çalışma sonucunda boya biyosorbsiyon kinetik modellemesi yapılarak boya veya boyaların arıtımı için en uygun şartlar belirlenmiştir. Sanayi şehri olan Gaziantep'te tekstil boyalarının atık sulardan arıtılmasıyla çevre ve sağlık sorunlarının oluşması engellenecek ve aynı zamanda geliştirilecek olan ucuz yöntemle ekonomik kayıplar en aza indirgenecektir.



## BÖLÜM 2

### ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Bugüne kadar yapılan çalışmalarda çok sayıda farklı mikroorganizma boyarmaddelerin adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Adsorpsiyon çalışmalarında çoğunlukla algler, bakteriler, funguslar, mayalar ve tarım atıkları adsorbent olarak kullanılmıştır (Aksu, 2005; Arief vd., 2008; Demirbaş, 2009). Boyarmaddelerin arıtımında kullanılan adsorbentlerin boya uzaklaştırma potansiyeleri Tablo 2.1’de verilmiştir.

Farklı reaktif boyalar ve sülfür siyah 1 boyası filamentli mantarlar, maya mantarları ve bakteriler ile ortamdan uzaklaştırılmaya çalışılmış ve bu organizmaların adsorpsiyon kapasiteleri değerlendirilmiştir (Polman ve Breckenridge, 1996). Ayrıca çalışmada her türden canlı ve ölü biyokütlesi kullanılmış ve 28 mikrobiyal türün ölü formlarının canlı formlara oranla % 64 oranında daha çok reaktif siyah 5 adsorbe ettiği ve 21 türün reaktif mavi 19 boyasına bağlanma kapasitesi gösterdiği ve bunun sonucunda boyanın canlı forma karşılık % 71 oranında ölü biyokütleyle bağlandığı açıklanmıştır. Bu da ölü formlarda hücre yüzeyinin artmasıyla açıklanmıştır. Fakat 26 türün sülfür siyah 1 boyasını adsorbe ettiği ve canlı organizmalarda ölü formlara oranla % 54 oranında daha çok bağlandığı ve bunun nedeninin ise boyaların farklı kimyasal yapıda olmaları rapor edilmiştir.

Gram-negatif (*Aeromonas sp.*, *Pseudomonas luteola* ve *Escherichia coli*) ve gram pozitif (*Bacillus subtilis* ve *Staphylococcus aureus*) bakterilerin reaktif mavi, reaktif kırmızı, reaktif menekşe ve reaktif sarı boyarmaddelerin arıtım potansiyelleri araştırılmıştır (Hu, 1996). Kullanılan adsorbentin farklılığı, farklı ön işlemler ve farklı adsorpsiyon koşulları reaktif boyaların arıtım miktarını önemli derecede etkilemiştir. *Aeromonas sp.* türünün, başlangıç boya konsantrasyonlarının artması ile maksimum boya adsorpsiyon kapasitesi artmış ve 200 mg/g’a kadar çıktığı görülmüştür.

**Tablo 2.1.** Farklı adsorbentlerin maksimum boya tutma ( $q_{max}$ ; mg/g) kapasiteleri.

Adsorbent	$q_{max}$	Kaynakça
Ca-bentonit	107,41	Lian vd., 2009
<i>Caulerpa lentillifera</i>	75,80	Marungrueng ve Pavasant, 2006
<i>Caulerpa racemosa</i> var. <i>cylindracea</i>	19,88	Bekçi vd., 2009
<i>Chlorella vulgaris</i>	419,50	Aksu ve Tezer, 2005
<i>Corynebacterium glutamicum</i>	171,90	Mao vd., 2009
<i>Enteromorpha prolifera</i>	244,00	Özer vd., 2005
<i>Laminaria</i> sp.	101,50	Vijayaraghavan ve Yun, 2008
Papaya tohumu	555,56	Hameed, 2009
<i>Paspalum notatum</i>	31,00	Kumar ve Prokodi, 2007
<i>Phaenibacillus macerans</i>	94,98	Çolak vd., 2009
<i>P. macerans</i>	95,08	Çolak vd., 2009
<i>Phormidium</i> sp.	2,70	Sadettin ve Dönmez, 2006
<i>Pistacia vera</i>	324,88	Çelekli vd., 2010a
<i>Pithophora</i> sp.	66,40	Kumar vd., 2006
Pirinç kabuğu tozu	65,91	Lakshmi vd., 2009
<i>Synechococcus</i> sp.	10,62	Sadettin ve Dönmez, 2006
<i>Scenedesmus quadricauda</i>	68,0	Ergene vd., 2009
<i>Spirogyra majuscula</i>	722,44	Çelekli vd., 2009a
<i>Thuja orientalis</i>	97,06	Akar vd., 2008

Mittal ve Gupta (1996) çalışmalarında, katyonik boyaların farklı pH düzeyinde *Fomitopsis carnea* (mantar) türü ile ortamdan uzaklaştırılmasını araştırmışlardır.

*Kluyveromyces marxianus* IMB3 (maya)'un ile tekstil endüstrisinde sıklıkla kullanılan remazol siyah B, remazol turkuaz mavi, remazol kırmızı, remazol altın sarısı ve sibakron turuncu boya türlerinin ortamdan uzaklaştırma kapasitesi incelenmiştir (Bustard vd., 1998). Ayrıca, remazol turkuaz mavi boyasında bulunan bakır iyonunun boya ve biyosorbent arasındaki etkileşimde rol aldığı ve bu yüzden maya tarafından bu boyanın daha çok tutulduğu açıklanmıştır.

Aksu ve Tezer (2000) adsorpsiyon çalışmalarında, *Rhizopus arrhizus* (fungus) ile reaktif anyonik bir boya olan remazol siyah B boyasını arıtmışlardır. Adsorpsiyon olayında, mantar hücre yüzeyinde bulunan kitin, asidik polisakkaritler, lipitler, aminoasit gibi aktif grupların anyonik boyalardaki vinil sülfan reaktif gruplarıyla etkileşimi önemli rol oynamıştır. Ayrıca yüksek ve düşük sıcaklık, biyosorbentin adsorpsiyon kapasitesini önemli derecede etkilemiştir.

Farklı başlangıç pH düzeyinde asit mavi 29 ve bazik mavi 9 boyalarının *Aspergillus niger* (fungus) ile arıtımı çalışılmıştır (Fu ve Viraraghavan, 2000).

Aksu (2001), adsorpsiyon olayında bakterinin hücre duvarında bulunan asidik polisakkaritler, lipitler, aminoasitler ve diğer hücre komponentlerinin sorumlu olduğunu rapor etmiştir. Adsorpsiyon çalışmasında, bakteri ve protozoa içeren çamur ile reaktif mavi 2 ve reaktif sarı 2 boyalarının arıtımını incelemiştir. Aktif çamurun, organik kirleticileri ortamdan uzaklaştırmak için geniş bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu gözlemlenmiştir.

O'Mahony vd. (2002) yaptıkları çalışmada, adsorbent pH sıfır yük noktasının ( $pH_{syn}$ ) önemini vurgulamışlardır. Kullandıkları adsorbentin  $pH_{syn}$  altındaki çözeltinin başlangıç pH değerlerinde biyokütlenin pozitif yüklenmesine ve dolayısıyla anyonik reaktif boyaların ortamdan daha fazla uzaklaştırmasına neden olduğunu ifade etmişlerdir. Çalışmalarında, adsorbent olarak *R. arrhizus*'u kullanarak reaktif kırmızı, reaktif mavi 9 ve reaktif turuncu 16 boyalarının arıtımını araştırmışlardır. Bu mantarın maksimum boya adsorpsiyonu pH 2'de elde edilmiştir.

Aksu ve Dönmez (2003), remazol mavi reaktif boyasını ortamdan uzaklaştırmada farklı maya türlerini (*Saccharomyces cerevisiae*, *Schizosaccharomyces pombe*, *Kluyveromyces marxianus*, *Candida sp.*, *Candida tropicalis*, *Candida lipolytica*, *Candida utilis*, *Candida quilliermendii* ve *Candida membranaefaciens*) kullanmışlardır. Boya adsorpsiyon kapasitelerinde türden türe önemli farklılıklar olduğu görülmüştür. Bunun her türün hücre yapılarındaki farklılıklardan ileri geldiği ifade edilmiştir. Hücre duvarlarının iyon değişim özelliklerine sahip polisakkaritleri, proteinleri ve lipitleri içerdiği belirtilmiştir. Organik moleküllerin yapısında bulunan fonksiyonel grupların (amino, karboksilik, sülfat, fosfat, tiyol vd.) boyaların

bağlanmasından sorumlu olup, adsorbent boya arıtım kapasitesinde önemli rol oynadığı rapor edilmiştir.

Yeşil bir alg olan *Enteromorpha prolifera* türü asit kırmızı 274 boyasının arıtımında kullanılmıştır (Özer vd., 2005). Özer vd. (2006) çalışmalarında, tatlı sularda yoğun olarak bulunan yeşil bir alg olan *Spirogyra rhizopus*'un asit mavi 290 ve asit mavi 324 boyalarının adsorpsiyon kapasitesini araştırmışlardır. Arıtım işlemlerinde; adsorbent miktarı, ortam sıcaklığı, başlangıç pH ve boya konsantrasyonlarının alglerin boya adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkileri çalışılmıştır.

Astrazon mavi bazik boyasının ortamdaki uzaklaştırılması için kurutulmuş maya (*Saccharomyces cerevisiae*) biyosorbent olarak kullanılmıştır. Ayrıca çalışmada boya konsantrasyonu, etkileşim zamanı, sıcaklık ve pH değişkenlerinin adsorpsiyon üzerindeki etkileri incelenmiştir. Denge konsantrasyonu ve adsorpsiyon kapasitesi Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermeleri kullanılarak sonuçlar karşılaştırılmıştır (Farah vd., 2007).

*Lentinus sajor-caju* (fungus) ile reaktif kırmızı 120 boyasının adsorpsiyon çalışması yapılmıştır (Arıca ve Bayramoğlu, 2007). En fazla boya adsorpsiyonu pH 3'te olmuştur. Ayrıca, uzaklaştırılan boya miktarını, adsorbent miktarı, sıcaklık ve iyon miktarının önemli düzeyde etkilediği ifade edilmiştir.

Ekonomik olan badem kabuğu, direkt kırmızı 80 boyasının adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Çalışmada, kabuk türü (iç kısım, dış kısım ve bunların karışımı), başlangıç pH ve boya konsantrasyonunun adsorbentin adsorpsiyon kapasitesini önemli derecede etkilediği görülmüştür (Ardejani vd., 2008).

Tarımsal bir atık olan fasülye yapraklarının katyonik bir boya olan metilen mavisini sulu ortamdaki uzaklaştırma kapasitesi incelenmiştir (Hameed ve El-Khaiary, 2008). Ayrıca, çalışmada denge ve kinetik modeller ile çalışılan boyanın adsorpsiyonu açıklanmıştır.

Hameed ve El-Khaiary (2008) çalışmalarında, tarımsal katı bir atık olan yağlı palmye gövdesi elyafı ile malaşit yeşili boyasının sulu ortamlardan adsorpsiyonunu

araştırmışlardır. Etkileşim zamanı, başlangıç boya konsantrasyonu ve çözelti pH'sının adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Çalışma verileri Freundlich, Langmuir ve çok yüzeyli adsorpsiyon izotermi ile değerlendirilmiştir.

Bazik bir boya olan metilen mavisi adsorpsiyonu için Malezya'da çok yoğun olarak bulunan ananas gövdesi adsorbent olarak kullanılmıştır (Hameed vd., 2009). Başlangıç boya konsantrasyonu, etkileşim zamanı ve pH rejimi biyosorpsiyon düzeyini etkilemiştir.

Çelekli vd. (2009a) çalışmalarında doğada bol miktarda bulunan, yeşil bir alg olan *Spirogyra majuscula* ile reaktif kırmızı 120 boyarmaddesinin uzaklaştırılmasını araştırmışlardır. Adsorbent yüzeyindeki boyarmaddeyi tutmakta sorumlu olan fonksiyonel gruplar FTIR analizi ile ortaya konulmuştur.

Karim vd. (2009) çalışmalarında, Fas kili ile bazik kırmızı (basic red) 46 boyasını sulu ortamdan uzaklaştırma kapasitesini araştırmıştır. Kullanılan adsorbentin  $pH_{syn}$  9,5 olarak belirlenmiş ve yüksek pH seviyelerinde adsorpsiyon miktarı artmıştır. Bu boyanın tek tabaka maksimum adsorpsiyonu 54 mg/g olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon süresi olarak 20 dakikanın yeterli olduğunu rapor etmişlerdir.

Fıstık kabuğu ile reaktif kırmızı (reactive red) 120'nin sulu ortamdan uzaklaştırma kapasitesi çalışılmıştır (Çelekli vd., 2010a). Adsorpsiyon çalışmasında başlangıç boya konsantrasyonu, etkileşim zamanı ve başlangıç pH rejimi adsorbent üzerinde tutulan boya miktarını önemli miktarda etkilemiştir. Adsorbentin  $pH_{syn}$  8,5 olarak belirlenmiş ve düşük pH seviyelerinde adsorpsiyon miktarı artmıştır. Boya adsorpsiyon çalışmalarında ilk defa Logistik gelişim modeli uygulanmış ve bu boyanın kinetik adsorpsiyonu hakkında daha fazla bilgi sağlanmıştır.

## BÖLÜM 3

### MATERYAL VE METOD

#### 3.1. Adsorbentlerin Hazırlanması

Çalışmada kullanılan makro bir alg türü olan *Chara contraria*, Adıyaman Durukaynak Köyü yerleşkesinde bulunan havuzdan (Şekil 3.1) alınarak ortamdaki alınan suyun içinde laboratuvara getirilmiştir.



**Şekil 3.1.** Adıyaman Durukaynak Köyü yerleşkesinde bulunan havuzdan *Chara contraria* örnekleme

Havuzdan alınan örnekler, Gaziantep Üniversitesi, Hidrobiyoloji Laboratuvarı'na getirilerek, alg türünün sterio ve binoküler ışık mikroskopları altında morfolojik karakterlerine göre teşhisi yapılmıştır. Toplanan numuneler iki kez musluk suyu ile yıkanarak istenilmeyen maddelerin uzaklaştırılması sağlanmıştır. Yıkanmış numuneler etüvde 80 °C'de 24 saat bekletilerek kuru biyokütle elde edilmiştir. Elde edilen kuru biyokütle ezildikten sonra, 45-63, 125-250 ve 250-500 µm göz açıklığına sahip elekten geçirilmiştir. Önceden hazırlanmış olan kuru biyomas kapaklı plastik kaplarda muhafaza edilmiştir.

### **3.2. *Chara contraria*'nın Sıfır Yük Noktasının Belirlenmesi**

*C. contraria*'nın pH sıfır yük noktasının belirlenmesi ( $pH_{syn}$ ; pH zero point charge) adsorbent toz ekleme metoduna göre belirlenmiştir (Kumar ve Porkodi, 2007; Li vd., 2008; Çelekli vd., 2009a). 100 ml'lik erlen içerisinde 0,5 g adsorbent ile 50 ml NaCl çözeltisi karıştırılmıştır. İki serilik deneyler 0,1 M ve 0,01 M NaCl çözeltilerinde yürütülmüştür. Kesikli deney çözeltilerinin başlangıç pH'ları ( $pH_i$ ) 0,1 M HCl ve 1,0 M NaOH çözeltileri ile ayarlanmıştır. Erlenler çalkalayıcı üzerinde 150 devir/dak.'da 24 saat bekletilmiştir. Çözeltiler dengeye ulaştığında final pH'ları ( $pH_f$ ) ölçülmüştür.  $pH_{syn}$  düzeyi  $pH_i$ 'ye karşı  $pH_f$  eğrisinden belirlenmiştir.

### **3.3. Adsorbentlerin Karakterizasyonu**

Fourier transform infrared (FTIR) spectrum (Perkin Emler Spectrum 100 FTIR Spectrofotometre) ile adsorbent analiz edilmiştir. Ayrıca, adsorbentlerin doğal yapılarının ve boya arıtımından sonraki yapılarının FTIR analizi yapılmıştır. Bu analizler sonucunda boya adsorpsiyonundan sorumlu fonksiyonel gruplar belirlenmiştir.

### **3.4. Boya Çözeltisi**

Adsorpsiyon çalışmalarında Lanaset Kırmızı (Lanaset Red; (LR)) G kullanılmıştır. LR G'nin stok çözeltileri 1g/l olacak şekilde distile suda hazırlanmıştır. Boya derişimleri stok boya çözeltisinden alınan çözelti miktarları ile ayarlanmıştır. Biyosorbent ile farklı boya derişimi hazırlanmadan önce yoğun NaOH ve seyreltik HCl asit ile boya çözeltilerinin pH'ları ayarlanmıştır. Boya ve adsorbent çözeltilerin pH'ları ayarlandıktan sonra karıştırılmış ve çalışma yapılmıştır.

### 3.5. Kesikli Ortam Çalışmaları

LR G boyasının *C. contraria* ile uzaklaştırılmasında başlangıç pH'larının (pH<sub>i</sub> 1, 2, 3 ve 4), boya konsantrasyonlarının (50, 100, 200, 400, 600 ve 800 mg/l) ve farklı adsorbent parçaçık büyüklüklerinin (45-63, 125-250 ve 250-500 µm) etkileri araştırılmıştır. Adsorbsiyon çalışmaları, 100 ml adsorpsiyon çözeltisi (10 ml adsorbent ile 90 ml belirli boya konsantrasyonu) 250 ml'lik erlenlerde sürdürülmüştür. Erlenler çalkalayıcı üzerinde 150 devir/dak döngüde 360 dak. bekletilmiştir. Çözeltide kalan boya konsantrasyonları spektrofotometrik olarak belirlenmiştir. Çalışmalarda, boya ile biyosorbent karışımı spektrofotometrik ölçümler yapılmadan önce 6000 devir/dak'da 5 dakika santrifüj edilerek boya, biyosorbent çözeltisinden uzaklaştırılmıştır. Tüm deneyler iki kez tekrarlanarak yapılmıştır. Boya miktarı, standart eğrinin eğilimine göre mg/l olarak hesaplanmıştır.

LR G boyası için 475 nm dalga boyunda maksimum absorbans değerleri okunmuştur. Bu boyaların standart eğrisi çizilerek boya konsantrasyonu (mg/l) ile Optik Densite (O.D.) değerleri arasındaki ilişki belirlenmiştir.

#### 3.5.1. Lanaset Red (LR) G

LR G boyasının *C. contraria* üzerinde uzaklaştırılması farklı başlangıç pH'larda (1, 2, 3 ve 4) ve boya konsantrasyonlarında (50, 100, 200, 400, 600 ve 800 mg/l) çalışılmıştır. LR G'nin biyosorbsiyonu, 100 ml karışım (adsorbent ve boya konsantrasyonu) 250 ml'lik erlenlerde çalkalayıcı üzerinde 150 devir/dak döngüde 360 dak. sürdürülerek yapılmıştır. Boya çözeltilerinden 5 ml alınarak ilk boya konsantrasyonu belirlenmiş ve daha sonra belirli zaman aralıklarında (5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240, 300 ve 360 dak.) spektrofotometrik ölçüm yapılmıştır.

### 3.6. Boya Konsantrasyon Analizi

Spektrofotometrik olarak çözeltide kalan boya miktarlarının absorbansları belirlenmiştir. Boya absorbansları standart eğri eğimine göre mg/l olarak hesaplanmıştır. Deney ölçüm zamanları süresince adsorbent üzerinde adsorplanan boya miktarları ( $q_t$ , mg/g) aşağıdaki denkleme göre hesaplanmıştır.



$$q_t = \frac{(C_o - C_t)xV}{M} \quad (1)$$

$C_o$  ilk boya konsantrasyonu (mg/l);  $C_t$  deney sonunda kalan boya konsantrasyonu (mg/l);  $V$  çalışılan çözelti hacmi (litre);  $M$  adsorbent kütlesidir (g).

$$q_{eq} = \frac{(C_o - C_e)xV}{M} \quad (2)$$

$C_o$  ilk boya konsantrasyonu (mg/l);  $C_e$  dengede solusyonda kalan boya konsantrasyonu (mg/l);  $V$  çalışılan çözelti hacmi (litre);  $M$  adsorbent kütlesi; (g);  $q_{eq}$  (mg/g) dengede adsorbent üzerinde birim alg kütlesi başına tutulan boya miktarıdır.

### 3.7. Kinetik Modelleme

Biyokütle aracılığıyla sıvı çözeltilerden kirleticilerin (örneğin; boya, ağır metal, besin tuzları) pasif olarak uzaklaştırılması olayına adsorpsiyon denilmektedir (Aksu, 2005; Mehta ve Gaur, 2005). Bu mekanizma zaman gerektiren bir süreçtir. Adsorpsiyon sisteminin dizaynı için kesikli adsorpsiyon kinetiğinin tahmin edilmesi çok önemli bilgiler sağlamaktadır (Aksu, 2005). Adsorpsiyon kinetiği, çalışılan çevresel koşullarda deney verilerini iyi temsil edecek en iyi modelin araştırılmasını içermektedir. Çeşitli kinetik modeller, farklı çevre şartlarında kesikli adsorpsiyon kinetiğinin durumunu tanımlamak için kullanılmaktadır (Kumar vd., 2006; Aravindhan vd., 2007; Bekçi vd., 2009). Çalışmamızda, LR G boyasının kinetik adsorpsiyonlarını tanımlamak için yaygın olarak kullanılan pseudo birinci ve ikinci derece kinetik modelleri tercih edilmiştir.

**Tablo 3.1.** Kinetik model eşitlikleri

Kinetik Model	Eşitlik ve numarası	Kaynakça
Pseudo birinci derece kinetik model	$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{k_1}{2.303}t\right)$ (3)	Lagergren, 1898
Pseudo ikinci derece kinetik model	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{eq}^2} + \frac{t}{q_{eq}}$ (4)	Ho ve McKay, 1999
	$y = \frac{a}{\left\{1 + \left(\frac{x}{b}\right)^c\right\}}$ (5)	Dalgıç, 1998
Logistik Model	$\mu = \frac{-a}{4bc}(c+1)^2 \left(\frac{c-1}{c+1}\right)^{\frac{c-1}{c}}$ (6)	Dalgıç, 1998
	$\lambda = b \left(\frac{c+1}{c-1}\right)^{\frac{c-1}{c}}$ (7)	Dalgıç, 1998
Intra-partikül difüzyon modeli	$q_t = k_i t^{0.5} + I$ (8)	Weber ve Morris, 1963

### 3.8. Denge Modellenmesi

Dengedeki verilerin modelleme çalışmaları adsorbentın boya uzaklaştırma kapasitesi ile ilişkilidir. Adsorpsiyon ile ilgili bilgiler atık sulardan istenmeyen maddelerin uzaklaştırılmasında adsorbentın tasarımı ve değerlendirilmesi için gereklidir. Denge, çözültide kalan istenmeyen madde ( $C_{eq}$ , mg/l) ile birim kütle biyosorbent ile adsorplanan boya miktarı ( $q_{eq}$ , mg/g) arasındaki doğrusal olmayan (non-linear) durumu tanımlamada literatürde iki ve üç parametrelı modellerin kullanıldığı göze çarpmaktadır (Aksu, 2005; Çelekli vd., 2009a). Sıklıkla kullanılan modeller Langmuir, Freundlich, ve Redlich-Peterson'dur (Aksu, 2005; Çelekli vd., 2010b, Foo ve Hameed, 2010).

**Tablo 3.2.** Denge model eşitlikleri

Denge Modelleri	Eşitlik ve numarası	Kaynakça
Langmuir	$q_{eq} = \frac{bq_o C_{eq}}{1 + bC_{eq}}$ (6)	Langmuir, 1918
	$R_L = \frac{1}{1 + bC_o}$ (7)	Foo ve Hameed, 2010
Freundlich	$q_{eq} = K_F C_{eq}^{1/n}$ (8)	Freundlich, 1906

Langmuir modeline göre (Langmuir, 1918) katı yüzeyde sınırlı sayıda tanımlanan homojen bölgeler bulunmaktadır.

Freundlich modeli, ne homojen bölgeler ne de adsorpsiyonun sınırlayıcı düzeyinin olmadığını farz etmektedir (Freundlich, 1906).

### 3.9. Modellerin Hata Analizi

*C. contraria* ile tekstil boyalarının adsorpsiyonunu açıklayan en uygun denge modelini bulmak için; deneysel ve modellerden elde edilen verilere farklı hata fonksiyonları uygulanmıştır (Kumar ve Porkodi, 2007; Mane vd., 2007; Han vd., 2009). Çalışmada, hataların karelerinin toplamı fonksiyonu kullanılmıştır (Foo ve Hameed, 2010). Fonksiyon eşitliği;

$$SSE = \sqrt{\frac{\sum (q_{exp} - q_{cal})^2}{N}} \quad (9)$$

*SSE*; Hataların kareleri toplam (Sum of Square Error),

$q_{exp}$ ; deneysel birim alg kütlesi başına tutulan boya miktarı (mg/g),

$q_{cal}$ ; hesaplanan birim alg kütlesi başına tutulan boya miktarı (mg/g),

*N*; veri sayısıdır.

Eşitliklerde bulunan sembollerin açıklamaları Kısaltmalar bölümünde verilmiştir.

### **3.10. İstatistiksel Yöntemler**

Çalışma süresince, başlangıç boya konsantrasyonlarında, başlangıç pH düzeylerinde ve adsorbentin farklı parçacık büyüklüklerinde makro alg tarafından uzaklaştırılan boya miktarları arasındaki farklılıkları belirlemek için Varyans Analizi (ANOVA) kullanılmıştır. Ayrıca, farklı koşullarda boya uzaklaştırma miktarı ile kinetik ve denge model değişkenleri kıyasında ANOVA Tukey's Honestly Significant Difference (HSD) çoklu testten yararlanılmıştır. İstatistiksel analizler için SPSS versiyonu 15.0 (SPSS Inc., Chicago, IL, USA) paket programından faydalanılmıştır. Deney sonucunda elde edilen veriler ile modellerden tahmin edilen değerler arasındaki uyum ilişkisi SigmaPlot version 11 (Systat Software, Inc., California, USA) bilgisayar programı Marquardt-Levenberg algoritması yardımı ile hesaplanmıştır.

## BÖLÜM 4

### BULGULAR VE TARTIŞMA

Çalışma bulguları dört farklı deneyden alınan sonuçlara göre dört farklı alt bölüm altında verilmiştir. Bunlar;

- i) *C. contraria*'nın teşhisi ve karakterize edilmesi,
- ii) *C. contraria*'nın pH sıfır yük noktasının belirlenmesi,
- iii) 45-63 µm büyüklüğüne sahip *C. contraria* ile LR G'nin uzaklaştırılması,
- iv) 125-250 µm büyüklüğüne sahip *C. contraria* ile LR G'nin uzaklaştırılması,
- v) 250-500 µm büyüklüğüne sahip *C. contraria* ile LR G'nin uzaklaştırılmasıdır.

#### 4.1. *Chara contraria*'nın Teşhisi ve Karakterize Edilmesi

Çalışmalarda kullanılan yeşil bir alg türü *Chara contraria* A. Braun ex Kützing türü morfolojik karakterlerine göre tanımlanmıştır (John vd., 2002). Bu makro alg morfolojik olarak büyük kompleks tallus yapısına sahiptir (Şekil 4.1). Ana tallus hücrelerinden iki yana sekonder hücreler ile dallanma göstermektedir (Şekil 1.2). Makro algin özellikleri;

- i) tallusun orta büyüklükte olup 60 cm'ye kadar çıkması,
- ii) ana korteksin nodlarından sekonder dallar çıkmaktadır. Her primer dalın nodlarda iki yana sekonder dallar (diplostikus) bulunması,
- iii) primer korteksin nodlarında spin şeklinde çok sayıda hücrelerin bulunması (tilakanhus) (Şekil 2.1),
- iv) primer korteks nodlarındaki spin hücrelerinin kısmen gelişmiş (rudimentar) olması (Şekil 4.1),
- v) monoik (monoecious) olması nedenleriyle çalışılan makro alg *C. contraria* olarak teşhis edilmiştir (John vd., 2002).

Çalışmada kullanılan makro algin taksonomik sınıflandırılması aşağıdaki gibidir.

Filum : CHLOROPHYTA

Sınıf : CHAROPHYCEAE

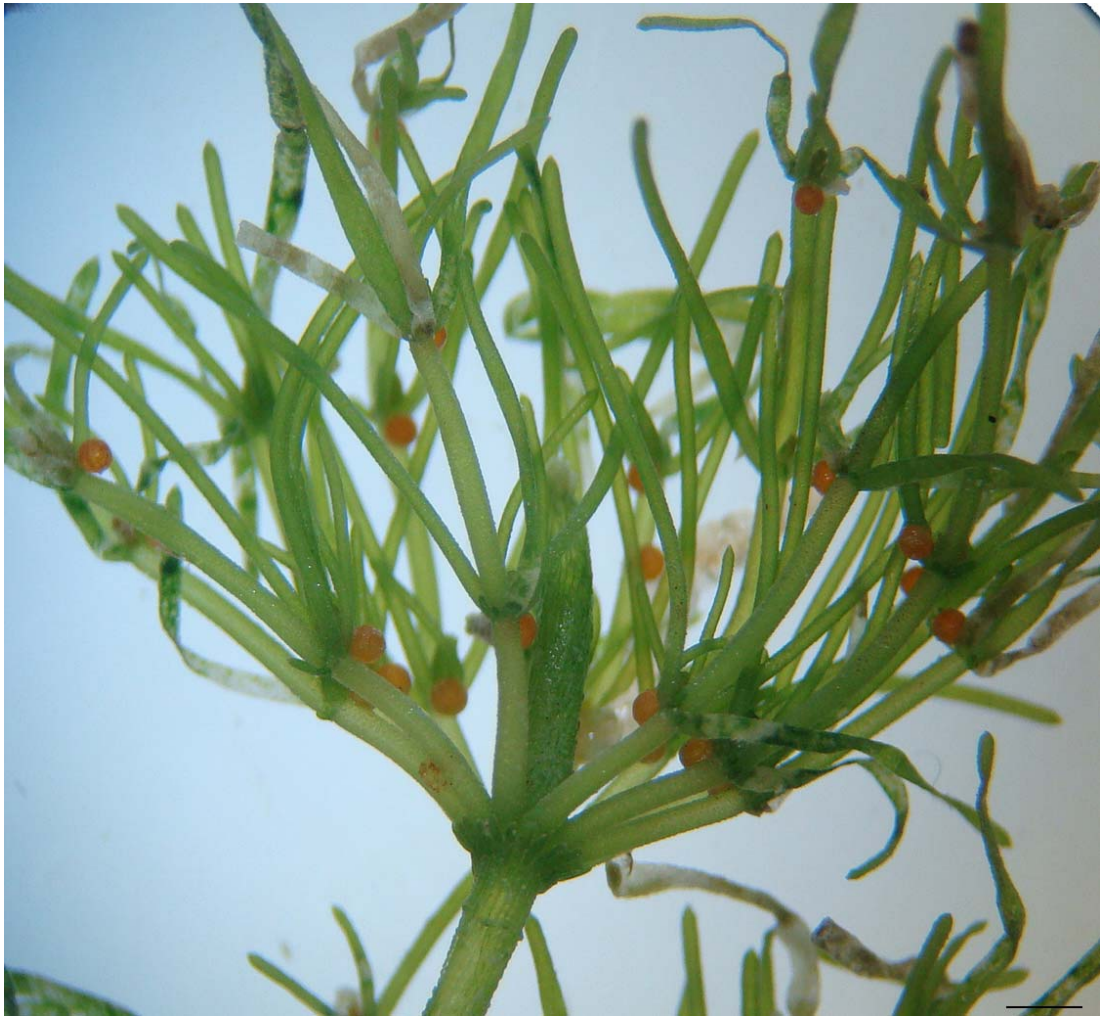
Ordo : CHARALES

Aile : CHARACEAE

Cins : *Chara* Linnaeus, 1753

Tür : *Chara contraria* A. Braun ex Kützing 1845

Chlorophyta (yeşil algler) içerisinde yer alan *Chara* makroskopik bir algdir (Şekil 4.1). Dünyada kozmopolit üyelere sahiptir. Su altında rhizoidleri ile çamurlu zemine tutunan yapıları mevcuttur. Türlerinin çoğu besin tuzlarınca fakir, yüksek pH'lı kalkerli sularda bulunmaktadır.



Şekil 4.1. *Chara contraria*'nin yapısı (skala 1,0 mm)

Çalışmada *Chara contraria* teşhis edildikten sonra türün LR G arıtım potansiyelini araştırmak için deneme çalışmaları yapılmıştır. Öncü çalışmalar, 100 mg/l başlangıç LR G konsantrasyonunda, 1 g/l adsorbent ve 150 devir dak. şartlarında yapılmıştır. Bu çalışmalarda 2-3 mm'lik parçaçık büyüklüğüne sahip adsorbent kullanılmıştır. Öncü çalışmalar, *C. contraria*'nın LR G'nin sulu ortamdan uzaklaştırılmasında önemli potansiyele sahip olduğunu göstermiştir (Şekil 4.2). Şekil 4.2'de de açıkça görüldüğü gibi adsorbentin liflerinin önemli miktarda boya tuttuğu belirlenmiştir. Bundan sonra yapılacak adsorpsiyon çalışmalarında *C. contraria*'nın LR G adsorpsiyon potansiyelini arttırabilecek koşullar araştırılmıştır.

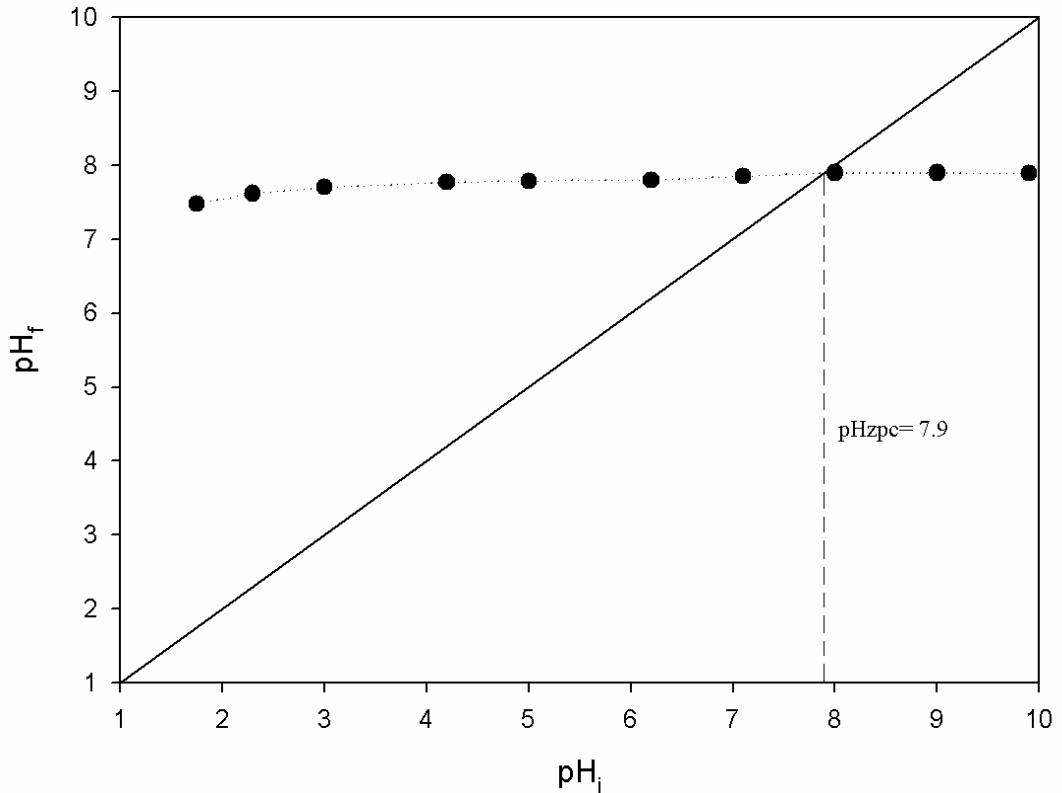
*C. contraria*'yı karakterize eden FTIR spektrumu farklı parçaçıklı adsorbentin değinildiği bölümde verilmiştir.



**Şekil 4.2.** *Chara contraria*'nın başlangıç Lanaset Red G'yi tutması (skala, 0,42 mm)

#### 4.2 pH Sıfır Yük Noktasının Belirlenmesi ( $pH_{syn}$ )

Adsorbentin pH sıfır yük noktasının belirlenmesi ( $pH_{syn}$ ) (zero point charge,  $pH_{zpc}$ ) adsorpsiyon mekanizmasının anlaşılması için kullanılan bir yöntemdir (Kumar ve Porkodi, 2007; Li vd., 2008; Çelekli vd., 2009a). *C. contraria* ile yürütülen çalışmada çözeltinin başlangıç pH ( $pH_i$ ) ile dengede pH ( $pH_f$ ) arasındaki ilişki Şekil 4.3'de gösterilmektedir. Çalışma sonucunda, *C. contraria*'nın  $pH_{syn}$ 'sı 7,9 olarak bulunmuştur. Adsorbentin pH sıfır yük noktasında, adsorblanan moleküller arasındaki elektrostatik itme kuvveti minimum düzeydedir. Adsorpsiyon çözeltisinin pH'sı  $pH_{syn}$ 'dan küçük olduğu zaman biyosorbentin yüzeyi pozitif yüklenerek elektrostatik çekim kuvveti sayesinde daha çok boya molekülü adsorbe edebilecektir. Diğer taraftan adsorpsiyon çözeltisinin pH'sı  $pH_{syn}$ 'dan daha yüksek olduğu zaman, biyosorbent yüzeyi negatif yüklenerek elektrostatik itme kuvveti nedeniyle adsorpsiyon kapasitesini azaltmaktadır.

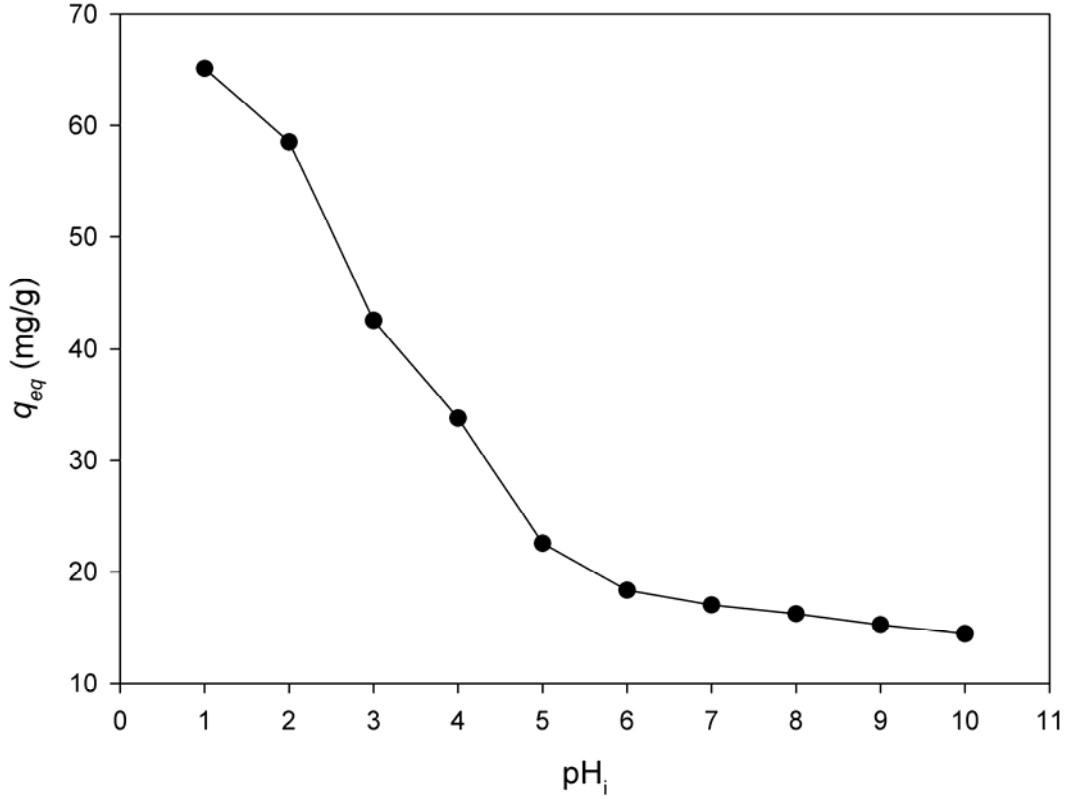


**Şekil 4.3.** *Chara contraria*'nın sıfır yük noktasının ( $pH_{syn}$ ) belirlenmesi. Çözeltilerin sırasıyla başlangıç ve son pH'sını,  $pH_i$  ve  $pH_f$  olarak göstermektedir.



### 4.3. Başlangıç pH düzeyinin (pH<sub>i</sub>) Etkisi

Adsorpsiyon çalışmalarında, pH önemli bir çevresel faktör olup hem çözültideki boyaların kimyasını hem de ayrışmalarını etkilemektedir. Ayrıca, oksidasyon-redüksiyon potansiyeli, çökelme ve hidroliz gibi çözültülerin özelliklerini de etkilemektedir. Çözültülerin başlangıç pH'sı ayrıca adsorbentin protonlanması veya hidroksillenmesinde rol oynamaktadır. Bu nedenle pH düzeyi sadece boyaların özelleştirilmesini ve adsorpsiyon mevcudiyetlerini değiştirmekle kalmamakta aynı zamanda biyosorbentin sorbsiyon kapasitesini de etkilemektedir (Crini, 2006; Aravindhana vd., 2007; Çelekli vd., 2010a).



**Şekil 4.4.** Başlangıç pH<sub>i</sub> düzeyinin *Chara contraria*'nın Lanaset Red G'yi adsorpsiyonu üzerine etkisi ( $C_o$  100 mg/l, 150 devir/dak. ve M 1 g/l).

*C. contraria* ile LR G'nin sulu ortamdan adsorpsiyonuna pH düzeyinin etkisi 100 mg/l başlangıç boya konsantrasyonunda çalışılmıştır (Şekil 4.4). Çözeltilerin başlangıç pH<sub>i</sub>'sının 1 ile 9 arasındaki değişimi, makro algin boya adsorpsiyon miktarını önemli derecede ( $p<0,01$ ) etkilediğini göstermiştir. LR G'nin adsorpsiyon miktarı pH<sub>i</sub> 1 ile 4 arasında diğer pH<sub>i</sub> düzeylerine göre daha fazla olmuştur. Başlangıç çözelti pH<sub>i</sub> 6'dan pH<sub>i</sub> 10'a kadar adsorpsiyon miktarında düşüş devam etmiştir. Reaktif mavi 49 boyasının makro funguslar ile arıtımında (Akar vd., 2009), remazol brilliant mavi R boyasının *Scenedesmus quadricauda* (Ergene vd., 2009) ve reaktif kırmızı 120 boyasının Antep fıstığı kabuğu ile ortamdan uzaklaştırılmasında (Çelekli vd., 2010a) benzer sonuçlar elde edilmiştir. Alkalın şartlarda (pH 8, 9 ve 10'da) *C. contraria* ile LR G'nin adsorpsiyon miktarında önemli bir değişim ( $p>0,05$ ) görülmemiştir (Şekil 4.4). Bu nedenle bundan sonra yapılacak olan adsorpsiyon çalışmalarında çözelti pH'ları 1, 2, 3 ve 4 olarak ayarlanmıştır.

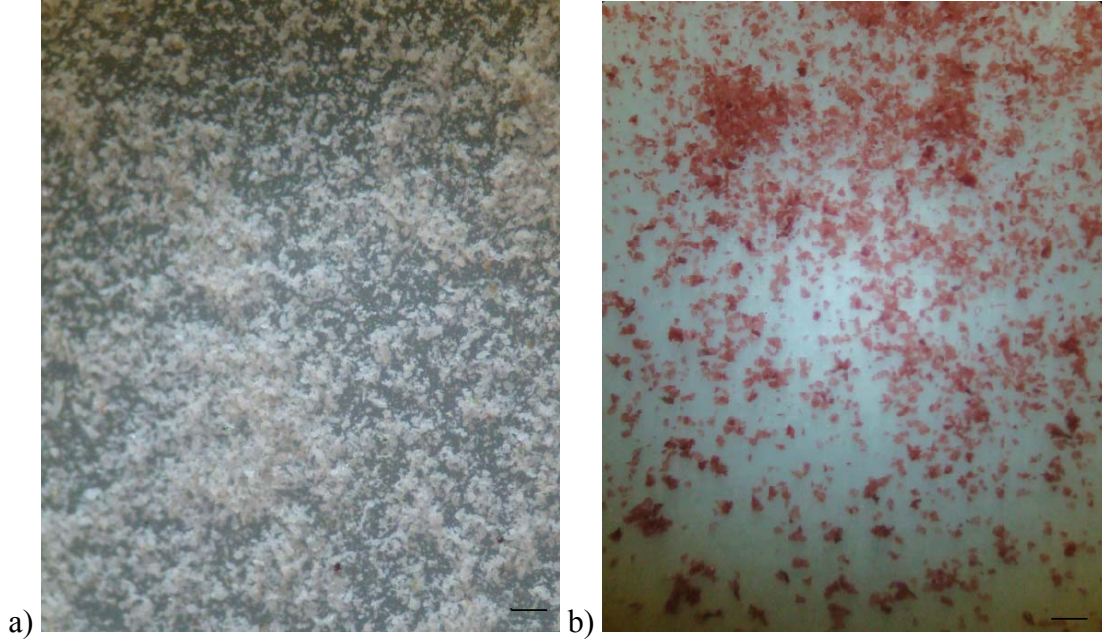
Şekil 4.4'de açıkça görüldüğü gibi, aynı zamanda Tukey HSD testinin sonucunda en fazla boya adsorpsiyonun ( $p<0,01$ ) pH 1'de olduğunu göstermektedir. Benzer olarak, Antep fıstık kabuğu ile reaktif kırmızı 120 boyasının optimum adsorpsiyonuna asidik çözeltilerde ulaşılmıştır (Çelekli vd., 2010b).

Literatürde ifade edildiği gibi, adsorbentin pH sıfır yük noktası (pH<sub>syn</sub>) adsorpsiyon çalışmalarında önemli rol oynamaktadır (Çelekli vd., 2009a; Lakshmi vd., 2009). LR G'nin adsorpsiyon miktarı adsorpsiyon çözeltilerinin başlangıç pH<sub>i</sub> azaldıkça artmıştır (Şekil 4.4). Kullanılan pH<sub>i</sub> düzeyi (pH<sub>i</sub> 1-4) adsorbentin pH<sub>syn</sub>'dan daha küçüktür. Adsorpsiyon çözeltisinin pH<sub>i</sub>'sı pH<sub>syn</sub> daha küçük olduğu zaman *Chara contraria* hücrelerinin yüzeyinde bulunan çok sayıdaki fonksiyonel grup, asidik şartlarda ortamda fazla bulunan H<sup>+</sup> iyonları ile pozitif olarak yüklenmektedir. Bu durum LR G boyasının adsorpsiyonunu desteklemektedir.

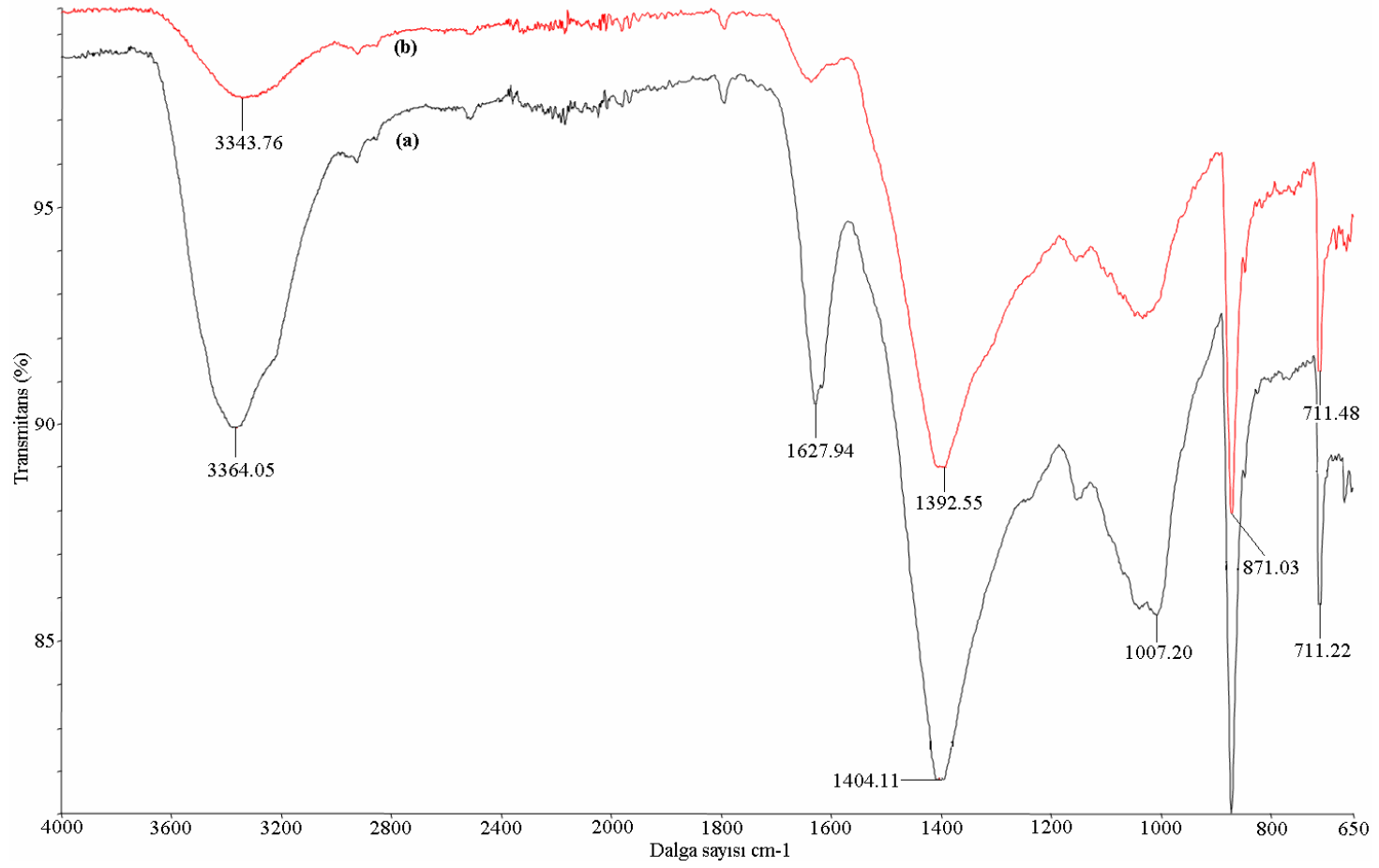
#### 4.4. *Chara contraria* (45-63 µm) ile Lanaset Red G'nin Adsorbsiyonu

Tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan LR G'nin sulu ortamdan *C. contraria* ile uzaklaştırılması çalışılmıştır. Çalışmada, türün 45-63 µm parçaçıklı adsorbentin adsorbsiyon kapasitesi farklı başlangıç pH<sub>i</sub> düzeylerinde ve başlangıç boya konsantrasyonlarında araştırılmıştır. Katyonik boyarmadde olan LR G, tekstil endüstrisinde halı ve battaniye üretiminde kullanılan temel liflerden akriliğin boyanmasında kullanılmaktadır (Christie, 2007).

Parçaçık büyüklüğü 45-63 µm olan adsorbentin çalışma (a) öncesi ve (b) sonrası yapısı Şekil 4.5'te gösterilmektedir.



**Şekil 4.5.** *Chara contraria*'nın 45-63 µm parçaçık büyüklüğüne sahip yapısı (skala, 0,30 mm). a) adsorpsiyon öncesi ve b) adsorpsiyon sonrası

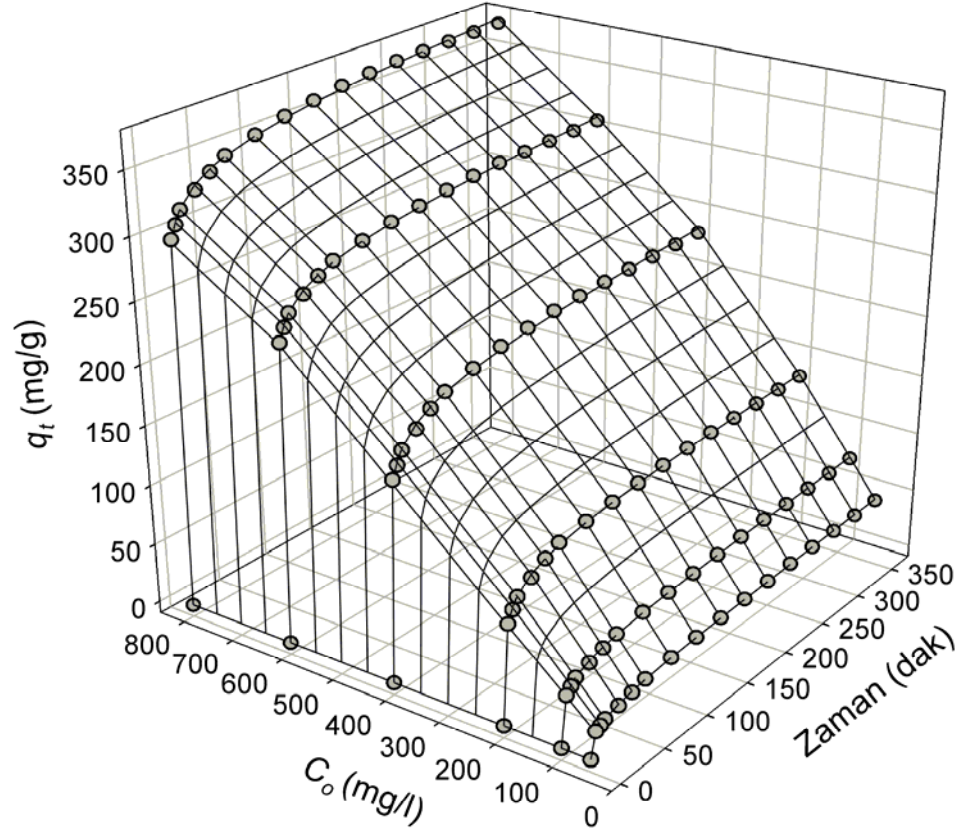


Şekil 4.6 *Chara contraria*'nın (45-63 µm) (a) doğal ve (b) boyalı FTIR analizi

Adsorbentlerin yüzey yapıları protein, karbohidrat, lipit gibi polimerlerden oluşmaktadır. Bu polimerlerin yüzeyde bulunma oranları adsorbent türüne göre farklılık göstermektedir (Wang ve Chen, 2009; Çelekli vd., 2010b). Aynı zamanda biyopolimer üzerinde bulunan fonksiyonel grupların tipleri ve sayıları da değişmektedir. Adsorbentin hücre yüzeyinde bulunan fonksiyonel gruplarının belirlenmesi adsorpsiyon çalışmalarında son derece önemlidir. FTIR analizi sonucunda tespit edilen algal fonksiyonel gruplar Şekil 4.6'de gösterilmektedir. Analiz sonuçlarına göre  $3364\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik  $-\text{OH}$  ve  $-\text{NH}_2$  gruplarını işaret etmektedir (Vijayaraghavan ve Yun, 2008; Arief vd., 2008; Onyancha vd., 2008; Çelekli vd., 2009a). FTIR spektrumunda,  $1627\text{ cm}^{-1}$ 'de bulunan pikler  $-\text{C}-\text{H}$  alkan türevlerini ve  $-\text{C}=\text{O}$  aldehit, keton, karboksilik asidi sembolize etmektedir (Arief vd., 2008; Bekçi vd., 2009; Çelekli vd., 2009a).  $1404\text{ cm}^{-1}$ 'deki bant ise amid ve sülfamid grupları göstermektedir (Arief vd., 2008; Çelekli vd., 2009a).  $1007\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler ise  $-\text{C}-\text{O}$  ve  $-\text{OH}$  grup türevlerini göstermektedir (Arief vd., 2008). Aromatik  $-\text{CH}$  grubu  $871\text{ cm}^{-1}$ 'de pikler ile ifade edilmektedir (Arief vd., 2008). FTIR sonuçları, LR G'nin adsorpsiyonunda, adsorbentin hücre duvarında bulunan amin ve amid fonksiyonel gruplarının sorumlu olduğunu göstermektedir. Benzer sonuçlar, *Lentinus sajor-caju* ile reaktif kırmızı120'nin adsorpsiyonunda rapor edilmiştir (Arıca ve Bayramoğlu, 2007).

#### 4.4.1. Başlangıç Lanaset Red G ve Etkileşim Zamanının Etkisi

*C. contraria*'nın LR G adsorpsiyon kapasitesi 50, 100, 200, 400, 600 ve 800 mg/l başlangıç boya konsantrasyonlarında çalışılmıştır. Başlangıç boya konsantrasyonu ve adsorpsiyon etkileşim zamanının birim algal kütle başına adsorplanan boya konsantrasyonuna ( $q_t$ , mg/g) etkisi Şekil 4.7'te gösterilmiştir.



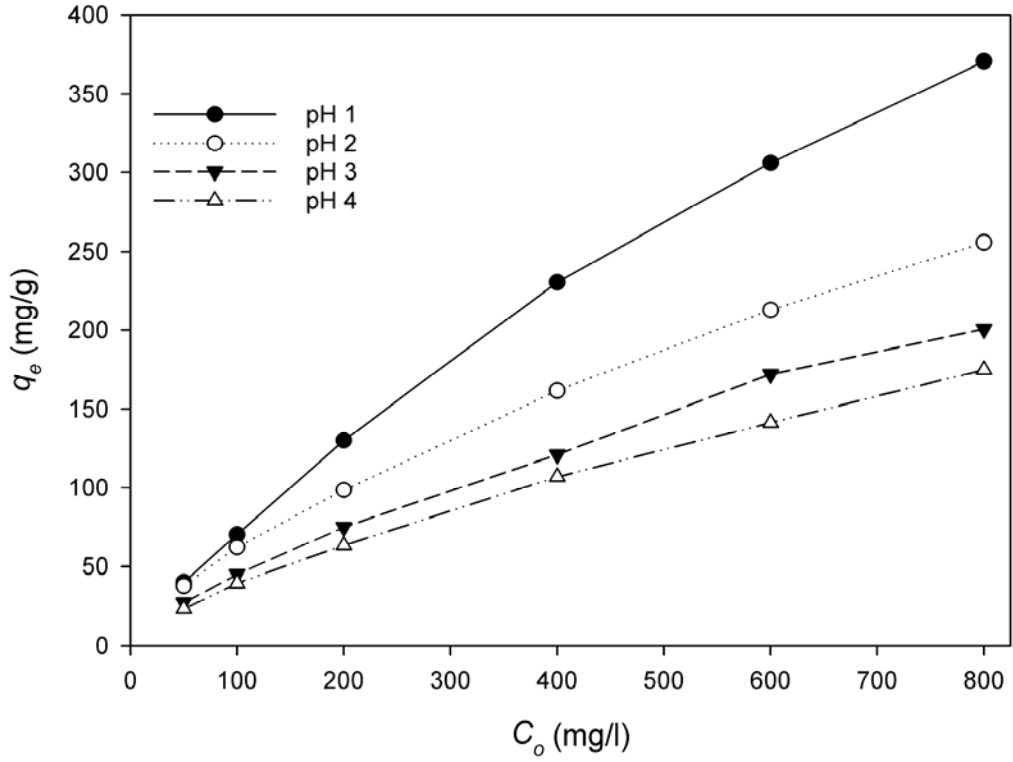
**Şekil 4.7.** *Chara contraria*'nın (45-63  $\mu\text{m}$ ) Lanaset Red G'yi tutma kapasitesi üzerine başlangıç boya konsantrasyonu ve etkileşim zamanının  $\text{pH}_i$  1'deki etkisi. Deneysel veriler daire sembolü ile Logistik modelleme ile hesaplanan değerler ise çizgiler ile gösterilmektedir.

Başlangıç boya konsantrasyonunun 50 mg/l'den 800 mg/l'ye yükseltilmesi sonucunda yeşil makro alg tarafından tutulan LR G miktarında istatistiksel olarak önemli farklılık ( $p < 0,01$ ) görülmüştür. En fazla boya adsorpsiyonu 370,54 mg/g ile 800 mg/l başlangıç LR G konsantrasyonunda elde edilmiştir. Daha önceki yapılan adsorpsiyon çalışmalarında, *Rhizopus arrhizus* ile remazol siyah B'nin (Aksu ve Tezer, 2000), *Pithophora sp.* ile malaşit yeşilin (Kumar vd., 2006), *Caulerpa scalpelliformis* ile bazık sarı (Aravindhan vd., 2007) ve Antep fıstığı kabuğu ile reaktif kırmızı 120'nin (Çelekli vd., 2010b) arıtılmasında benzer sonuçlar elde edilmiştir. Yüksek başlangıç

boya konsantrasyonunda, sulu faz ile katı faz arasında boyanın transferi üzerinde önemli bir güç sağlanmaktadır (Demirbaş, 2009; Doğan vd., 2009; Çelekli vd., 2010b).

Çalışmanın ilk 90 dakikasında LR G boyası *Chara contraria* tarafından hızlı bir şekilde ortamdaki uzaklaştırılmıştır (Şekil 4.7). Bundan sonra boya uzaklaştırma oranı gittikçe azalmakta ve statik denge durumuna gelinceye kadar devam etmektedir. Düşük boya konsantrasyonlarının ortamdaki uzaklaştırılması için gereken zamanın yüksek boya konsantrasyonlarına göre daha az olduğu görülmüştür. *Chlorella vulgaris* ile reaktif boyaların (Aksu ve Tezer, 2005), *Caulerpa lentillifera* ile bazik boya (Marungrueng ve Pavasant, 2006) ve *Pithophora sp.* (Kumar vd., 2006) ile malaşit yeşilin uzaklaştırılmasında da benzer sonuçlar elde edilmiştir.

*C. contraria*'nın deney sonunda LR G boya tutması ( $q_{eq}$ , mg/g) ile başlangıç boya konsantrasyonları ( $C_o$ , mg/l) arasındaki ilişki Şekil 4.8'de verilmiştir. Başlangıç boya konsantrasyonu 50 mg/l'den 800 mg/l'ye arttırıldığı zaman, deney sonunda makro alg üzerinde tutulan boya miktarının 40,12 mg/g'dan 370,54 mg/g'a kadar arttığı ( $p<0,01$ ) görülmüştür. Çalışılan makro alg diğer adsorbentlere göre çok daha fazla boya adsorbe etmiştir (Aksu ve Tezer, 2000; Mane vd., 2007; Çelekli vd., 2009a; Lakshmi vd., 2009).



**Şekil 4.8.** *Chara contraria*'nın (45-63 µm) LR G boyasını tutma kapasitesi üzerine başlangıç boya konsantrasyonlarının etkisi.

Çalışmada kullanılan yeşil alg türü, 800 mg/l başlangıç boya konsantrasyonunda bile ortamdaki LR G'yi uzaklaştırmaya devam etmiştir (Şekil 4.8). Bu durum algal adsorbent üzerindeki fonksiyonel grupların mevcut olabileceğini işaret etmektedir. Bu da LR G arıtımı için çalışılan algin iyi bir potansiyele sahip olduğunu göstermektedir. Deney sonunda alg tarafından tutulan boya miktarı ( $q_{eq}$ , mg/g) ile başlangıç boya konsantrasyonları ( $C_o$ , mg/l) arasındaki doğrusal ilişki gözlenmiştir. *Spirogyra majuscula* ile reaktif red (RR) 120 boyasının ortamdaki uzaklaştırılmasında benzer doğrusal ilişki rapor edilmiştir (Çelekli vd., 2009a) Çalışmamızda, pH 1'deki birim alg başına tutulan boya miktarı ( $q_e$ , mg/g) ile başlangıç boya konsantrasyonları ( $C_o$ , mg/l) arasındaki doğrusal ilişki aşağıdaki eşitlikte verilmiştir:

$$q_{eq}(\text{mg / g}) = 32.339 + 0.443 \times C_o(\text{mg / l}) \quad (R^2 0,988)$$



Eşitlikteki  $b_0$  sabitinin *S. majuscula*'nın RR 120 arıtımında elde edilen  $b_0$  değerinden 4,07 kat daha fazla olduğu tespit edilmiştir.

#### 4.4.2. Lanaset Red G'nin (45-63 µm) Kinetik Modellemesi

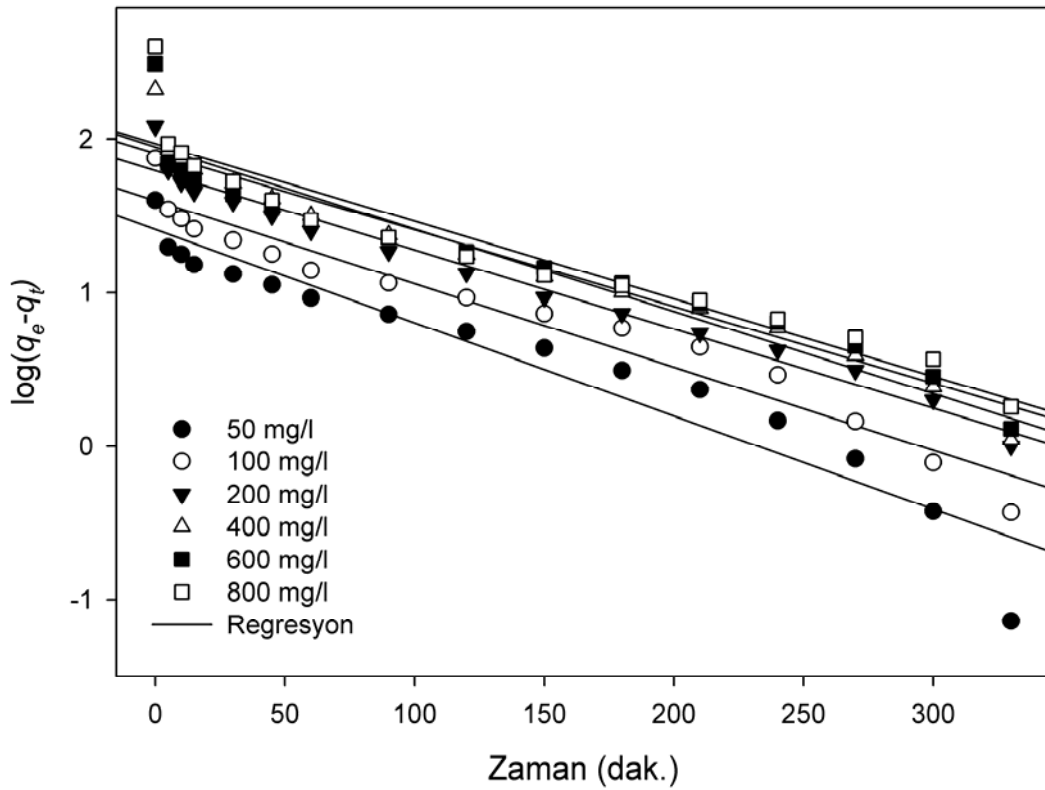
Adsorpsiyon kinetiği, çalışılan çevresel koşullarda deneysel verileri iyi temsil edecek en iyi modelin araştırılmasını içermektedir. Çeşitli kinetik modeller, farklı çevre şartlarında kesikli adsorpsiyon kinetiğinin durumunu tanımlamak için kullanılmaktadır (Kumar vd., 2006; Aravindhan vd., 2007; Çelekli vd., 2010a). Çalışmada, LR G boyasının kinetik adsorpsiyonunu tanımlamak için literatürde yaygın olarak kullanılan pseudo birinci ve ikinci derece kinetik modeller tercih edilmiştir. Ayrıca *Spirulina platensis* ile sulu ortamdan bakır adsorpsiyonunda ilk kez kullanılan Logistik modelin (Çelekli vd., 2010b) LR G'nin kinetik adsorpsiyonuna uygunluğu da test edilmiştir. Bunlara ilaveten, adsorpsiyon mekanizmasının iyi anlaşılması için intra partikül difüzyon modeli (Weber ve Morris, 1963) çalışma kinetik verilerine uygulanmıştır.

Pseudo birinci ve ikinci derece kinetik ve logistik modellerin parametre ( $k_1$ ,  $k_2$ ,  $q_{exp}$ ,  $q_{cal}$ ,  $A$  ve  $R^2$ ) değerleri Tablo 4.1'de verilmiştir. LR G boyasının etkileşim zamanı süresince LR G adsorpsiyon kinetik verilerine pseudo birinci derece eşitliği, pseudo ikinci derece eşitliği ve logistik eşitliği uygulanarak parametre değerleri hesaplanmıştır. Parametre değerleri bir bilgisayar programı olan SigmaPlot sürüm 11 (Systat Software, Inc., California, USA) Marquardt-Levenberg algoritması yardımı ile bulunmuştur.

**Tablo 4.1.** Başlangıç boya konsantrasyonlarında, pseudo birinci ve ikinci derece kinetik ve Logistik model sabitlerinin değerleri (parçacık büyüklüğü; 45-63  $\mu\text{m}$ , M: 1 g/l, pH 1).

		Pseudo birinci derece				Pseudo ikinci derece				Logistik		
$C_o$	$q_{exp}$	$k_1$	$q_{cal1}$	$R^2$	$SSE$	$k_2$	$q_{cal2}$	$R^2$	$SSE$	$A$	$R^2$	$SSE$
50	40,12	0,0824	37,14	0,880	3,669	0,0031	39,60	0,959	2,150	58,06	0,997	0,582
100	70,25	0,1207	65,89	0,910	5,327	0,0027	69,26	0,974	2,860	85,18	0,998	0,734
200	130,20	0,1441	124,01	0,934	8,337	0,0019	129,27	0,985	3,983	144,29	0,999	1,198
400	230,50	0,2002	219,35	0,930	14,800	0,0016	227,12	0,979	8,138	278,46	0,999	2,230
600	305,95	0,2967	293,67	0,960	14,583	0,0021	301,08	0,988	7,965	363,67	0,999	1,530
800	370,54	0,3118	355,25	0,959	17,813	0,0018	364,03	0,987	10,221	480,43	0,999	2,094

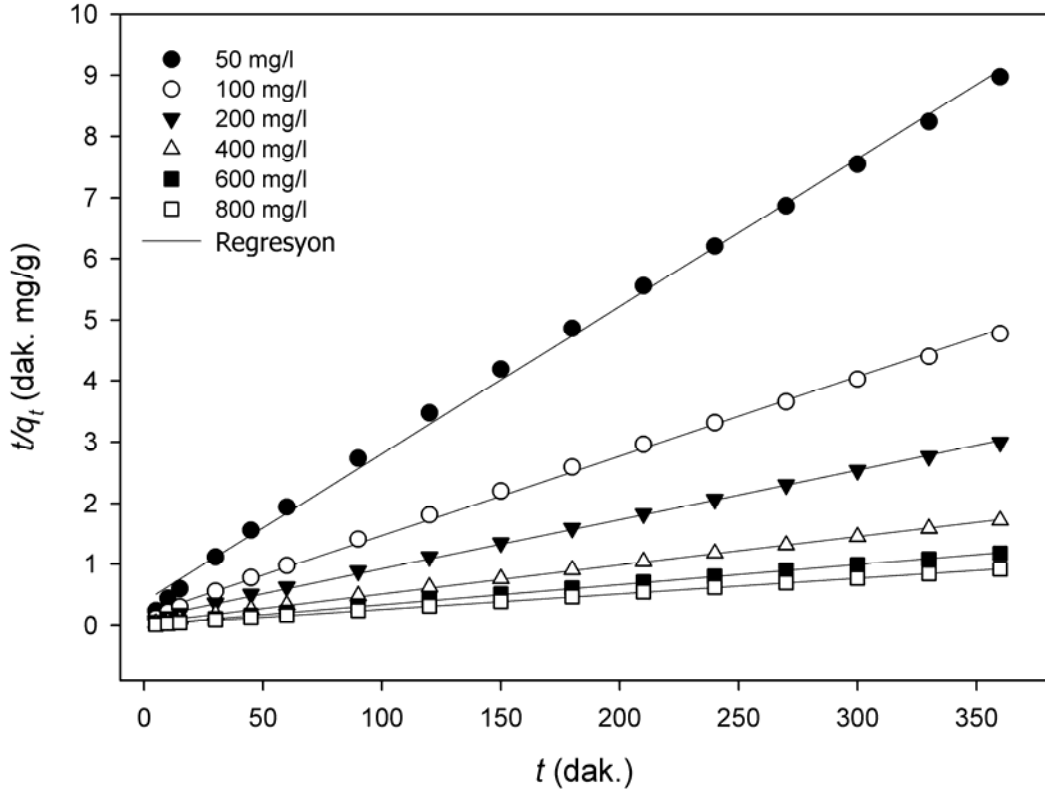
Pseudo birinci derece kinetik modelleme sonucunda tahmin  $k_1$  değeri 0,0824 ile 0,3118 arasında değişmiştir. Başlangıç LR G konsantrasyonu arttıkça  $k_1$  değeri de artmıştır (Tablo 4.1). Deneysel veriler ( $q_{exp}$ ) ile pseudo birinci derece kinetik modelleme sonucunda hesaplanan değerler( $q_{call}$ ) arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark ( $p>0,05$ ) bulunmamıştır. Model sonuçları  $R^2>0,879$  ile açıklanmıştır. Hesaplamalar sonucunda bulunan SSE hata miktarı 3,669 ile 17,813 arasında değişmiştir. En yüksek hata oranı en yüksek başlangıç boya konsantrasyonunda bulunmuştur (Tablo 4.1).



**Şekil 4.9.** Pseudo birinci derece eşitliği ile Lanaset Red G adsorpsiyonunun modellenmesi (parçacık büyüklüğü; 45-63  $\mu$ m).

Pseudo birinci derece kinetik model sabiti olan  $k_1$ , aynı zamanda log( $q_{eq} - q_t$ ) karşı zaman ( $t$ ) eğrisinin eğiminden de belirlenmektedir. Bu model LR G adsorpsiyonuna etkileşim zamanının etkisini büyük ölçüde açıklamıştır. Ancak deneysel veriler ile modelleme sonucunda hesaplanan veriler arasında farklılıklar görülmüştür (Şekil

4.9). Şekilde de açıkça görüldüğü gibi adsorpsiyon zamanının başlagıcında ve sonunda deneysel veriler ile modellemeden hesaplanan veriler arasında sapmalar bulunmaktadır. Bundan dolayı makro alg türü ile LR G adsorpsiyon zamanı ilişkisi için pseudo birinci derece kinetik modeli yeterli bulunmamıştır.



**Şekil 4.10.** Lanaset Red G adsorpsiyonunun pseudo ikinci derece kinetik modellemesi (parçacık büyüklüğü; 45-63  $\mu\text{m}$ ).

Pseudo ikinci derece kinetik parametreleri aynı zamanda ( $q$  ve  $k_2$ )  $t/q_t$  karşı zaman ( $t$ ) eğrisinden de hesaplanabilmektedir (Şekil 4.10). Pseudo ikinci derece eşitliğinden  $t/q_t$  karşı zaman ( $t$ ) eğrisi deneysel veriler ile modelleme sonucunda hesaplanan veriler arasında iyi bir uyum sağlanmıştır. Pseudo ikinci derece kinetik model sabiti olan  $k_2$  değeri 0,0016 ile 0,0031 arasında değişmiştir. Modelleme sonucunda hesaplanan  $q_{cal2}$  değerleri 39,60 ile 364,03 mg/g arasında değişmiştir. Pseudo ikinci derece kinetik model ile hesaplanan birim alg başına tutulan boya miktarı ( $q_{cal2}$ ) ile deneysel veriler ( $q_{exp}$ ) arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark ( $p>0,05$ ) bulunmamıştır. Model,

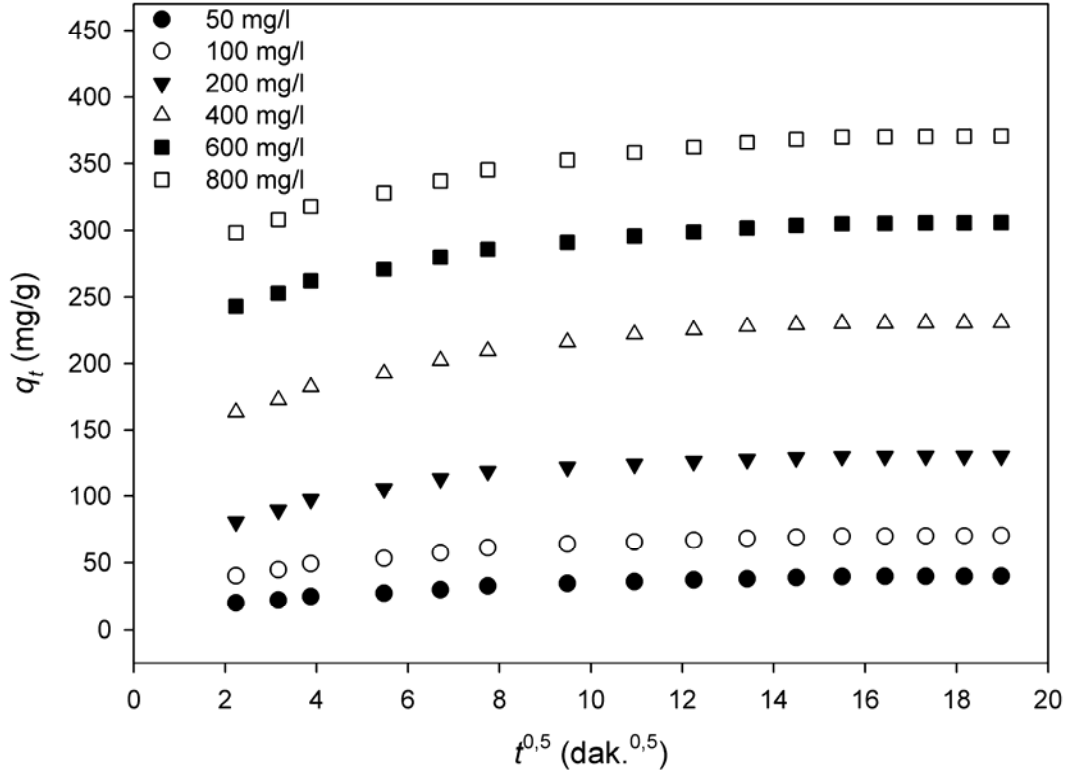
hesaplanan değerleri yüksek güvenirlilik ( $R^2 > 0,957$ ) ile açıklamıştır. Ayrıca modelin hata miktarı (SSE: 2,150-10,221) pseudo birinci derece kinetik modeline göre çok düşük olmuştur (Tablo 4.1). Dolayısıyla, pseudo ikinci derece kinetik model, *C. contraria*'nın zerine LR G'nin adsorpsiyonunu tanımlamak için yeterli olmuştur. Literatürde de benzer sonuçlar elde edilmiştir (Aksu ve Tezer, 2005; Marungrueng ve Pavasant, 2006; Aravindhana vd., 2007).

Son zamanlarda nadir de olsa kullanılan Logistik model (elekli vd., 2010b) LR G adsorpsiyon kinetik verilerine uygulanmış ve parametre değerleri Tablo 4.1'de verilmiştir. Maksimum LR G adsorpsiyon (*A*) değeri olan 480,43, mg/g 800 mg/l başlangıç boya konsantrasyonunda bulunmuştur. Modelin  $R^2$  'si 0,997 ile 0,999 arasında değişmiştir. Bu model, pseudo birinci ve ikinci kinetiğe göre LR G deneysel verilerini hem yüksek güvenirlilik ile açıklamış hem de daha düşük hata oranına (SSE: 0,582-2,094) sahip olmuştur (Tablo 4.1). Bu nedenlerden dolayı *C. contraria* ile LR G boyarmaddesinin kinetik adsorpsiyonunu tanımlamada Logistik model daha iyi uyum göstermiştir. elekli vd. (2010b) *S. platensis* ile bakır kinetik adsorpsiyonu için Logistik modelin pseudo ikinci kinetik modele göre çok daha iyi sonuçlar verdiği ifade edilmiştir. Logistik modelleme sonucunda hesaplanan değerlerin, deneysel kinetik verilere çok iyi uyum gösterdiği ayrıca Şekil 4.7'de de gösterilmiştir. Ayrıca, Logistik modelleme ile Langmuir model ile hesaplanan qm değerine en yakın maksimum adsorpsiyon miktarı elde edilmiştir.

Boyarmaddenin zeltiden adsorbent paraıkların üzerine geçmesi bira aşamada gerçekleşmektedir. Adsorpsiyon işleminin tümü bira basamak tarafından kontrol edilmektedir. Bu adımlar; film veya yüzeysel difüzyon, por difüzyon, yüzey difüzyonu ve yüzey porlarındaki adsorpsiyonu içermektedir (Weber ve Morris, 1963).

*C. contraria* ile LR G adsorpsiyonunun intrapartikül difüzyon modellemesi Şekil 4.11'de gösterilmiştir. Eğer  $q_t$  ile  $t^{0,5}$  arasında deneysel ve model verileri arasında orjinden doğrusal olarak geçerse, sorpsiyon işlemi yalnızca intrapartikül difüzyon tarafından kontrol edilmektedir. Parçaçık büyüklüğü 45-63  $\mu\text{m}$  olan *C. contraria* ile

LR G boyarmaddesi adsorpsiyon difüzyon işleminin iki aşama olduğunu göstermiştir (Şekil 4.11).



Şekil 4.11. *Chara contraria* (45-63 µm) ile Lanaset Red G adsorpsiyonunun intrapartikül difüzyon modellemesi.

Adsorpsiyonun ilk bölümünde doğrusal olup, adsorbentin yüzeyine LR G moleküllerinin difüzyonu ifade edilmektedir. İkinci aşamada, adsorpsiyon çözeltisinde boya konsantrasyonunun çok azalması nedeniyle difüzyonun oranı azalarak dengeye ulaşmıştır. *Scirpus tabernaemontani* ile metilen mavisinin ortamdan uzaklaştırmasına intrapartikül difüzyon modelleme sonucunda 3 farklı aşama görülmüştür (Li vd., 2008). Laksmi vd. (2009) pirinç kabuğu tozu ile Indigo carmin boyasının adsorpsiyonunda 2 farklı aşama olduğu rapor etmişlerdir. Benzer adsorpsiyon davranışları önceki çalışmalarda da görülmüştür (Mane vd., 2007; Çelekli vd., 2010a).

#### 4.4.3. Lanaset Red G'nin (45-63 µm) Denge Modellemesi

Denge modellemesi ile elde edilen adsorpsiyon bilgileri, sulu ortamlardan istenmeyen maddelerin uzaklaştırılmasında adsorbentin tasarımı ve değerlendirilmesi için gereklidir (Aravindan vd., 2007; Demirbaş, 2009). Langmuir, Freundlich ve Redlich-Peterson gibi izotermeler çözeltide kalan boya miktarı ( $C_{eq}$ , mg/l) ile dengedeki birim adsorbent üzerine adsorbe edilen boya miktarı ( $q_{eq}$ , mg/g) arasındaki durumu tanımlamada kullanılmaktadır (Aksu, 2005; Çelekli vd., 2009a; Demirbaş, 2009).

Çalışmada, *C. contraria* ile LR G'nin denge adsorpsiyonunu açıklamak için Langmuir ve Freundlich modelleri tercih edilmiştir. Denge modellerinin parametreleri, korelasyon katsayıları ve hata fonksiyon değerleri Tablo 4.2'de verilmiştir.

**Tablo 4.2.** *Chara contraria* (45-63 µm) ile Lanaset red G'nin denge adsorpsiyon modellerinin parametreleri, korelasyon katsayıları ve hata fonksiyonu

	pH <sub>i</sub>	1	2	3	4
Langmuir	$q_m$	559,52	365,90	352,27	315,04
	$b$	0,0043	0,0038	0,0022	0,0019
	$R_L$	0,488	0,514	0,628	0,655
	$R^2$	0,995	0,973	0,987	0,990
	$SSE$	8,707	13,044	7,168	5,468
Freundlich	$K_F$	11,066	8,500	3,5723	2,6576
	$n$	1,7182	1,8526	1,5822	1,5395
	$R^2$	0,997	0,998	0,997	0,999
	$SSE$	6,735	3,130	3,782	1,053

Langmuir modellemesi sonucunda, dengede boyanın tutma verileri yüksek korelasyon katsayısı ( $R^2 > 0,989$ ) ile açıklanabilmektedir. Langmuir modelinden elde edilen sonuçlara göre makro alg üzerinde adsorblanan maksimum boya miktarı  $q_m$

değeri 559,52 mg/g olarak bulunmuştur (Tablo 4.2). En yüksek  $q_m$  değeri pH 1’de elde edilmiş ve pH düzeyinin artması ile bu değer azalmıştır. *C. contraria* biyokütlesi boyarmadde adsorblama kapasitesi pH 4’e göre pH 1’de 1.78 kat arttığı görülmüştür (Tablo 4.2). Daha önce yapılan çalışmalarda, *Chlorella vulgaris* üzerinde remazol siyah B boyasının adsorpsiyonu için  $q_m$  değeri 515,6 mg/g (Aksu ve Tezer, 2005), *L. sajor-caju* ile reaktif red 120 boyasının tutulmasında  $q_m$  değeri 182,9 mg/g (Arıca ve Bayramoğlu, 2007) ve *Scenedesmus quadricauda* ile remazol brilliant mavi R için  $q_m$  değeri 95,2 mg/g (Ergene vd., 2009) olarak bulunmuştur. Literatür incelendiğinde çalışılan makro algin boyarmadde arıtım potansiyelinin yüksek olduğu sonucuna varılmaktadır.

Adsorpsiyon çalışmalarında Langmuir modelinin uygunluğunun belirlenmesinde  $R_L$  değeri belirleyici olmaktadır.  $R_L$  değerinin 0 ile 1 arasında olması Langmuir modelin uygunluğunu desteklemektedir (Akar vd., 2009; Leechart vd., 2009; Foo ve Hameed, 2010). Tablo 4.2’de de görüldüğü gibi,  $R_L$  değeri 0,488 ile 0,655 arasında değişmiştir ve bu durum Langmuir modelinin *C. contraria* ile LR G’nin adsorpsiyonuna uygulanabilirliğini desteklemiştir.

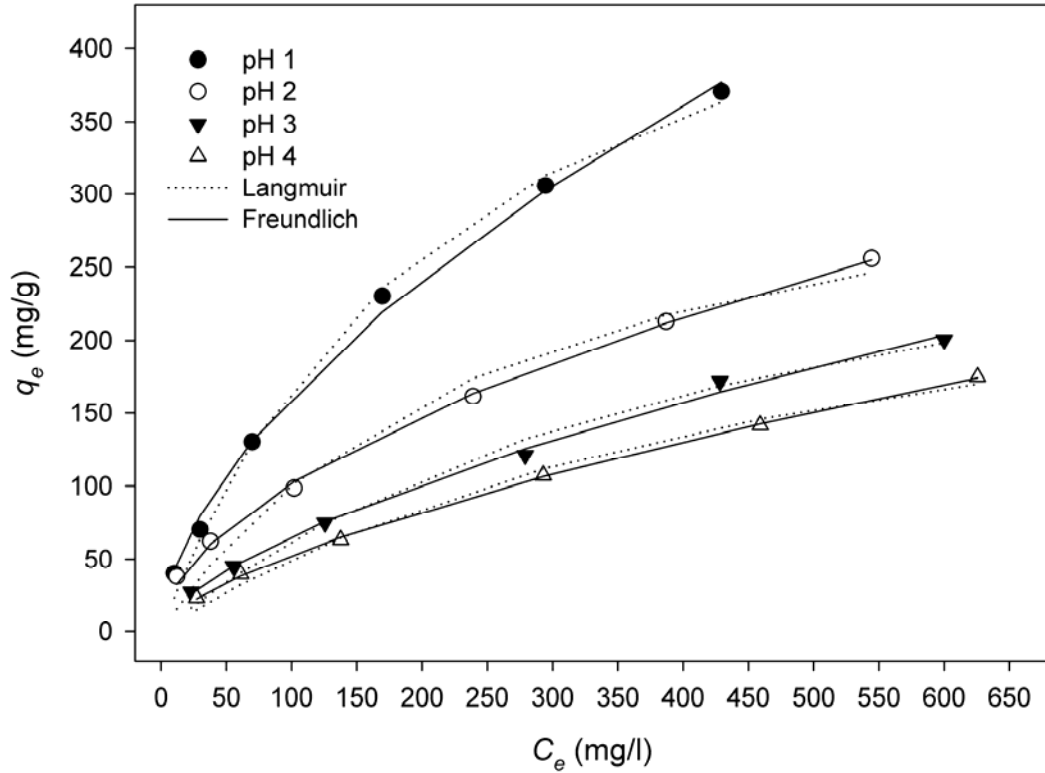
Freundlich model sabitlerinden  $K_F$  adsorpsiyon kapasitesi ve  $n$  ise adsorpsiyon yoğunluğu hakkında bilgi vermektedir.  $K_F$  değeri 2,6576 ile 11,066 arasında değişirken,  $n$  değeri ise 1,5395 ile 1,8526 arasında bulunmuştur (Tablo 4.2). Freundlich modelinin parametre değerlerinin büyüklüğü sulu ortamdan LR G’nin kolay uzaklaştırıldığını göstermektedir. Dolayısıyla, *C. contraria*’nın LR G’nin adsorpsiyonu için yüksek kapasiteye sahip olduğunu söylemek mümkündür. Benzer sonuçlar literatürde de bulunmuştur (Mane vd., 2007; Li vd., 2008; Çelekli vd., 2009a; Han vd., 2009).

Dengede, birim adsorbent başına tutulan boya miktarı ( $q_{eq}$ , mg/g) ile deney sonunda çözültide kalan boya miktarı ( $C_{eq}$ , mg/l) arasındaki ilişkiyi açıklamak için Langmuir ve Freundlich modelleri uygulanmıştır (Şekil 4.12). Şekil 4.12’de açıkça görüldüğü gibi, dengedeki deney sonuçları ile modeller sonucunda tahmin edilen değerler



arasında önemli bir uyum görülmüştür. Çalışma koşulları altında *C. contraria* ile LR G'nin adsorpsiyonu için Freundlich modelinin daha uyumlu olduğu görülmüştür.

Çalışmada, ayrıca *C. contraria* ile LR G'nin denge adsorpsiyonunu açıklayan en uygun modeli belirlemek için hata fonksiyonu (hataların karelerinin toplamı; the Sum of Squares Errors; *SSE*) kullanılmıştır (Mane vd., 2007; Han vd., 2009; Çelekli vd., 2010b). Langmuir modeli ile *SSE* değeri 5,468 ile 13,044 arasında değişirken, Freundlich modeli ile ise 1,053 ile 6,735 arasında bulunmuştur (Tablo 4.2). Hem  $R^2$  değeri hem de *SSE* değeri LR G'nin adsorpsiyonu için Freundlich modelinin daha iyi olduğunu göstermiştir. Dolayısıyla, seçilen boyanın *C. contraria* ile adsorpsiyonun heterojen olabileceğini göstermektedir.

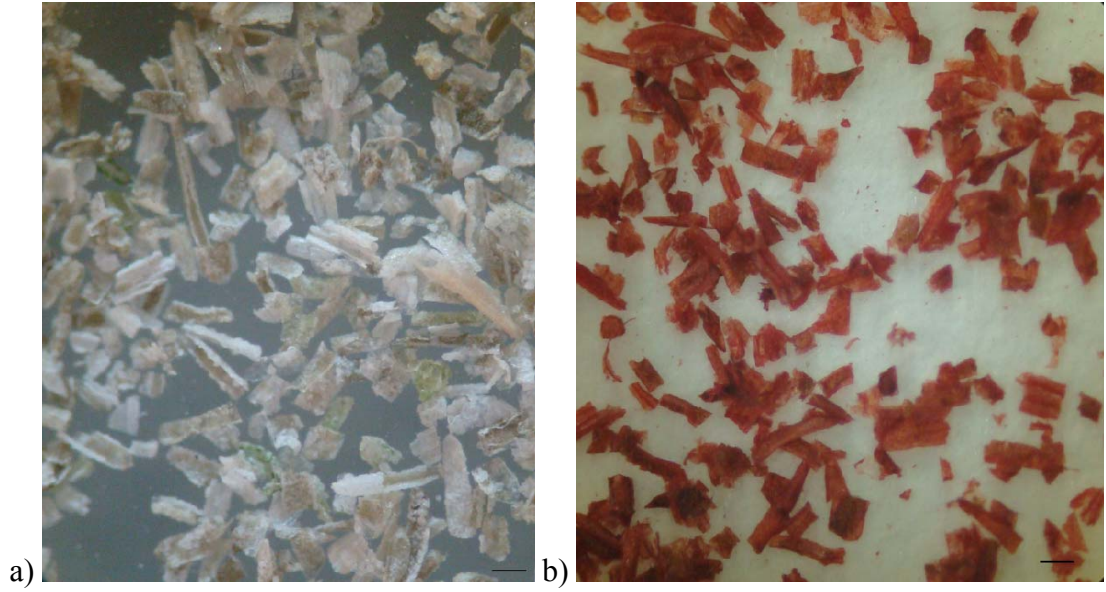


**Şekil 4.12.** Lanaset Red G adsorpsiyonunun deneysel ve tahmini izotermi (parçacık büyüklüğü; 45-63  $\mu\text{m}$ ).

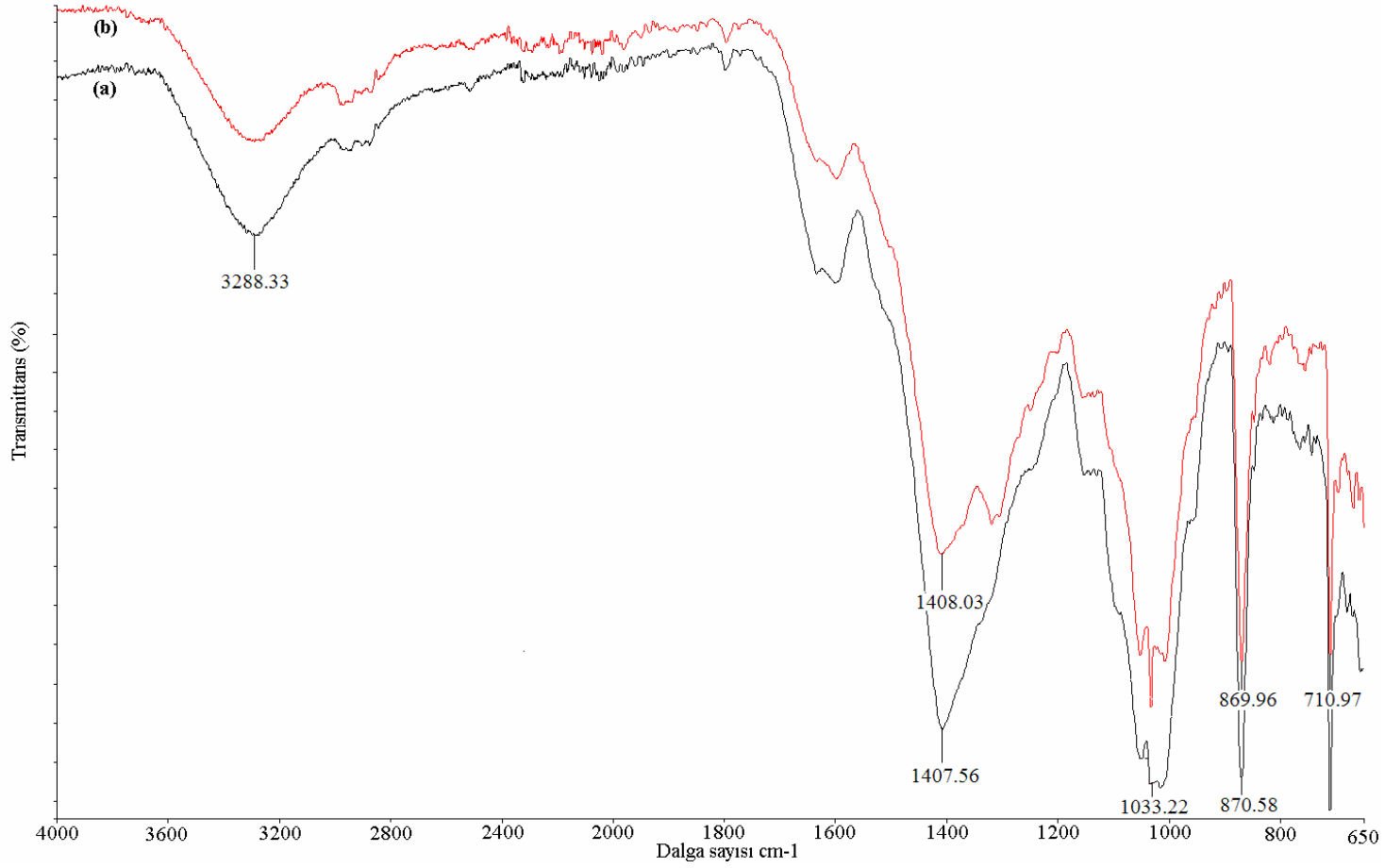
#### 4.5. *Chara contraria* (125-250 $\mu\text{m}$ ) ile Lanaset Red G'nin Adsorpsiyonu

Çalışmada, türün 125-250  $\mu\text{m}$  parçacıklı adsorbentin adsorpsiyon kapasitesi farklı başlangıç pH düzeylerinde ve başlangıç LR G konsantrasyonlarında araştırılmıştır.

Parçacık büyüklüğü 125-250  $\mu\text{m}$  olan adsorbentin adsorpsiyon (a) öncesi ve (b) sonrası yapısı Şekil 4.13'te gösterilmektedir.



**Şekil 4.13.** 125-250  $\mu\text{m}$  parçacık büyüklüğüne sahip *Chara contraria*'nin yapısı (skala 0,35 mm). a) adsorpsiyon öncesi ve b) adsorpsiyon sonrası.



Şekil 4.14 *Chara contraria*'nın (125-250 µm) (a) doğal ve (b) boyalı FTIR analizi

*Chara contraria*'nın (125-250  $\mu\text{m}$ ) FTIR analizi sonucunda tespit edilen algal fonksiyonel gruplar Şekil 4.14'de gösterilmektedir. Analiz sonuçlarına göre 3288  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik  $-\text{OH}$  ve  $-\text{NH}_2$  gruplarını işaret etmektedir (Vijayaraghavan ve Yun, 2008; Arief vd., 2008; Çelekli vd., 2009a). FTIR spektrumunda, 1407  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bant ise amin ( $-\text{NH}$ ) grupları göstermektedir (Arief vd., 2008). 1033  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pikler ise  $-\text{C}-\text{O}$  ve  $-\text{OH}$  grup türevlerini göstermektedir (Arief vd., 2008). FTIR sonuçları, LR G'nin adsorpsiyonundan, adsorbentin hücre duvarında bulunan amin ve amid fonksiyonel gruplarının sorumlu olduğunu göstermektedir. Benzer sonuçlar, *Spirogyra majuscula* ile reaktif kırmızı 120'nin adsorpsiyonunda da görülmüştür (Çelekli vd., 2009a).

#### **4.5.1. *Chara contraria* (125-250 $\mu\text{m}$ ) ile Lanaset Red G'nin Kinetik Modellemesi**

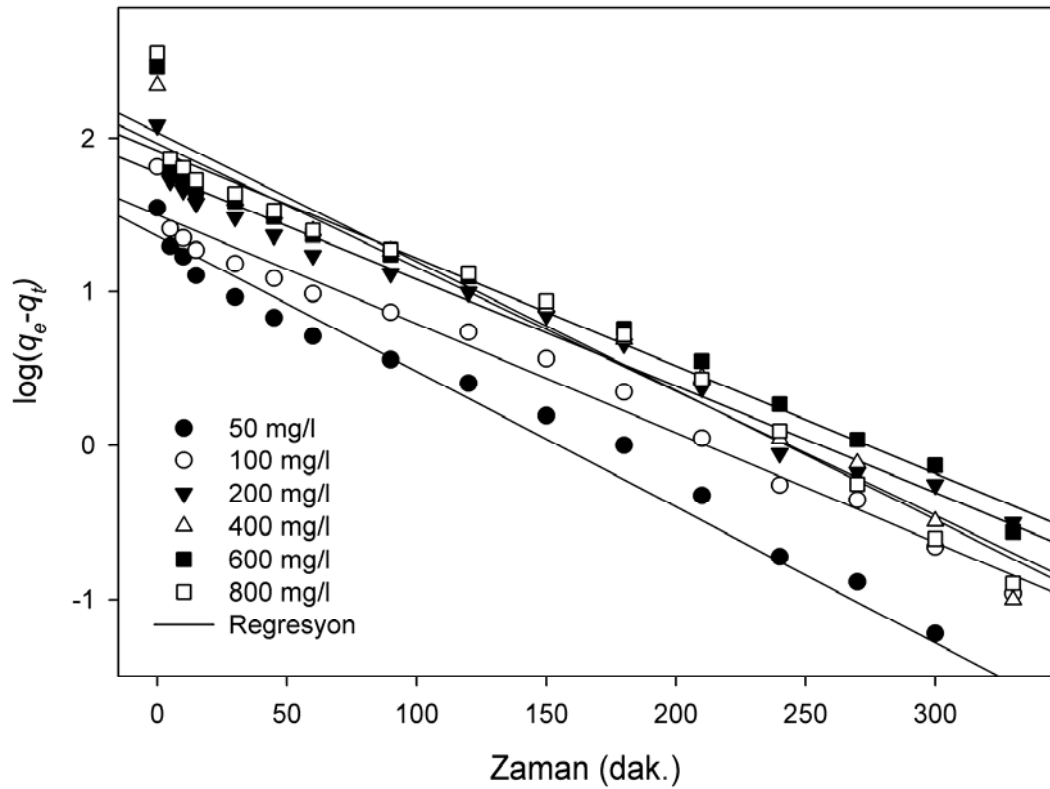
125-250  $\mu\text{m}$ 'lik parçacık büyüklüğüne sahip *Chara contraria* ile Lanaset Red G'nin adsorpsiyon kinetiği kesikli sistemde çalışılmıştır. LR G'nin adsorpsiyon kinetiğini açıklamak için yaygın olarak kullanılan pseudo birinci ve ikinci derece kinetik modelleri (Tablo 3.1) uygulanmıştır. Ayrıca Logistik modelin (Tablo 3.1) LR G'nin kinetik adsorpsiyonuna uygunluğu test edilmiştir. Adsorpsiyon mekanizması için intra partikül difüzyon modeli (Tablo 3.1) çalışma kinetik verilerine uygulanmıştır.

LR G adsorpsiyon kinetik verilerine uygulanan pseudo birinci derece eşitliği, pseudo ikinci derece eşitliği ve logistik eşitlik parametrelerinin ( $k_1$ ,  $k_2$ ,  $q_{exp}$ ,  $q_{cal}$ , ve  $R^2$ ) değerleri Tablo 4.3'de verilmiştir.

**Tablo 4.3.** Başlangıç boya konsantrasyonlarında, pseudo birinci ve ikinci derece kinetik ve Logistik model sabitlerinin değerleri (parçacık büyüklüğü; 125-250  $\mu\text{m}$ , M: 1 g/l, pH 1).

125		Pseudo birinci derece				Pseudo ikinci derece				Logistik		
$C_o$	$q_{exp}$	$k_1$	$q_{cal1}$	$R^2$	$SSE$	$k_2$	$q_{cal2}$	$R^2$	$SSE$	$A$	$R^2$	$SSE$
50	35,23	0,0741	33,47	0,943	2,303	0,0031	35,68	0,990	0,962	38,82	0,998	0,381
100	65,11	0,1365	60,53	0,898	5,190	0,0034	63,50	0,965	3,042	93,55	0,999	0,598
200	121,55	0,1157	113,36	0,903	9,605	0,0015	119,40	0,970	5,328	154,77	0,999	1,209
400	222,10	0,2104	209,09	0,921	15,047	0,0017	216,59	0,971	9,026	348,05	0,999	1,952
600	293,85	0,2965	279,63	0,951	15,442	0,0021	287,09	0,982	9,214	468,19	0,999	1,704
800	357,56	0,297	342,09	0,955	17,965	0,0018	350,97	0,985	10,275	463,34	0,999	2,102

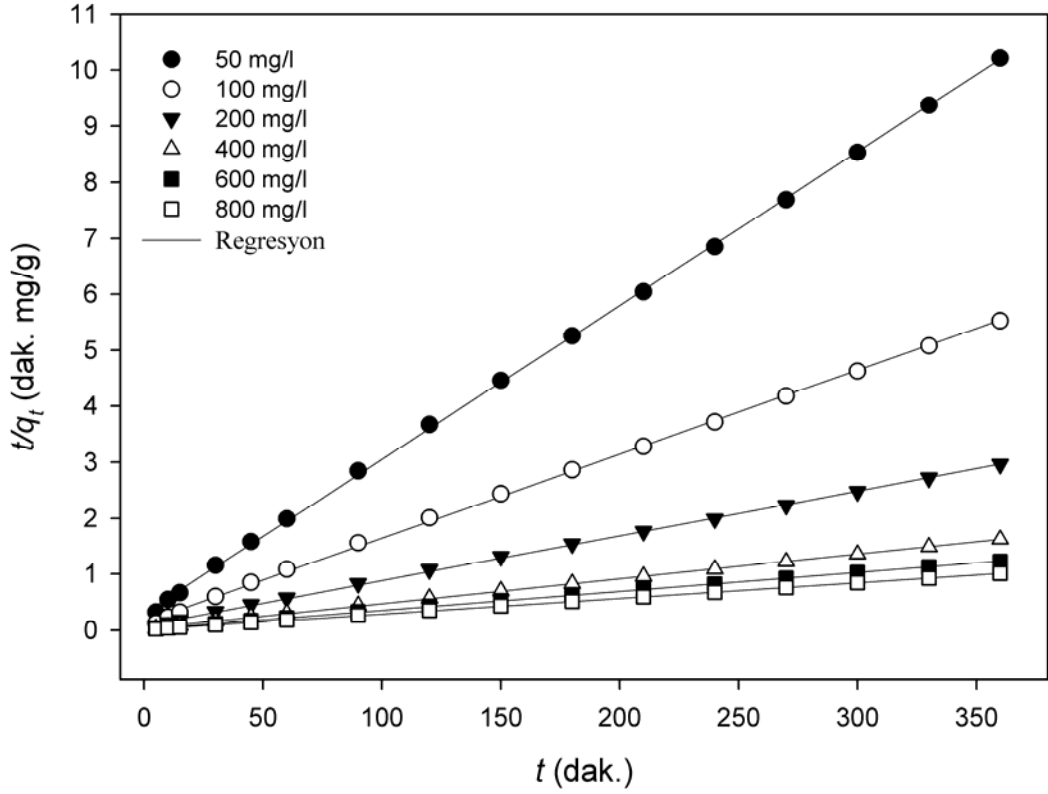
Pseudo birinci derece kinetik model sabiti olan  $k_1$ , aynı zamanda  $\log(q_{eq}-q_t)$  karşı zaman ( $t$ ) eğrisinin eğiminden de belirlenmektedir (Şekil 4.15). Model sabiti olan  $k_1$  değeri 0,0741 ile 0,297 arasında değişmiştir (Tablo 4.3). Sabit değer başlangıç boya konsantrasyonunun artması ile artmıştır. Şekil 4.15’de görüldüğü gibi, bu kinetik model LR G adsorpsiyon kinetiğinin başlangıcında ve sonunda deneysel veriler ile modellemeden hesaplanan veriler arasında sapmalar bulunmaktadır. Bu nedenle, bu model LR G adsorpsiyon kinetiğinin tümünü açıklamak için yeterli bulunmamıştır. Ancak, dengedeki deneysel veriler arasında iyi uyum ( $R^2>0,897$ ) göstermiştir (Tablo 4.3). Diğer taraftan hata oranı en yüksek ( $SSE: 2,303 - 17,965$ ) kinetik model olduğu belirlenmiştir.



**Şekil 4.15.** Lanaset Red G adsorpsiyonunun pseudo birinci derece eşitliğine uygunluğu (parçacık büyüklüğü; 125-250  $\mu$ m).

Pseudo ikinci derece kinetik sabiti ( $k_2$ ) 0,00115 ile 0,0035 arasında değişmiştir. Model, birim makro alg tarafından dengede tutulan LR G miktarı 35,68 ile 350,97

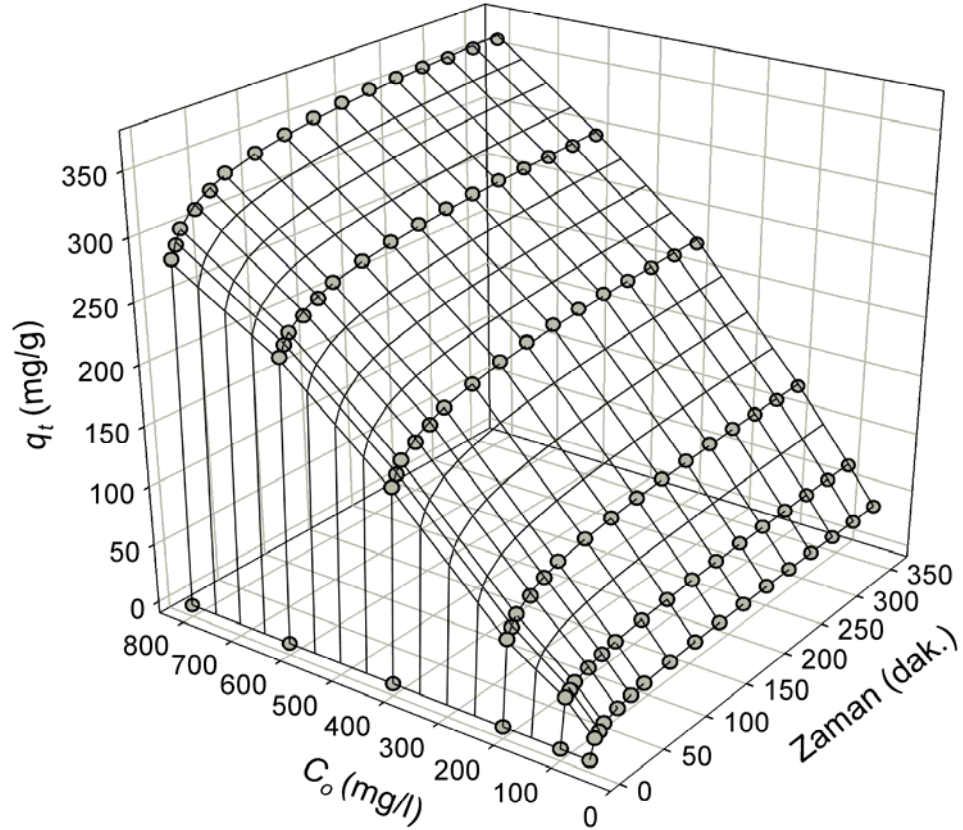
mg/g arasında hesaplanmıştır.  $R^2$  değerleri pseudo birinci derece eşitliğine göre çok yüksek,  $SSE$  değerleri ise daha küçük bulunmuştur. Bu modelin parametreleri ( $q_{cal2}$  ve  $k_2$ ) aynı zamanda  $t/q_t$  karşı zaman ( $t$ ) eğrisinden de hesaplanabilmektedir (Şekil 4.16). Pseudo ikinci derece eşitliğinden  $t/q_t$  karşı zaman ( $t$ ) eğrisi deneysel veriler ile modelleme sonucunda hesaplanan veriler arasında iyi uyum sağlanmıştır. Model adsorpsiyon kinetik zamanının tümünü açıklamak için yeterli görülmüştür. Literatürde de benzer sonuçlar bulunmuştur (Aksu ve Karabayır, 2008; Şener, 2008; Bekçi vd., 2009).



**Şekil 4.16.** 125-250 µm'lik adsorbent ile Lanaset Red G adsorpsiyonunun pseudo ikinci derece eşitliğine uygunluğu

*C. contraria* ile LR G adsorpsiyon kinetiğini açıklamada pseudo birinci eşitlik en düşük uyum sağlamasına karşın Logistik model en iyi uyum göstermiştir. Logistik model kinetik verileri yüksek güvenilirlik ( $R^2 > 0,997$ ) ve düşük hata oranı

(SSE<2,103) ile açıklamıştır. *C. contraria* ile LR G boyarmaddesinin maksimum adsorbsiyon miktarını bu model 468,19 mg/g olarak bulmuştur. Bu değer diğer kinetik eşitliklerin hesapladığı değerden çok yüksek olup Langmuir denge modelinde bulunan  $q_m$  değerine en yakın bulunmuştur.



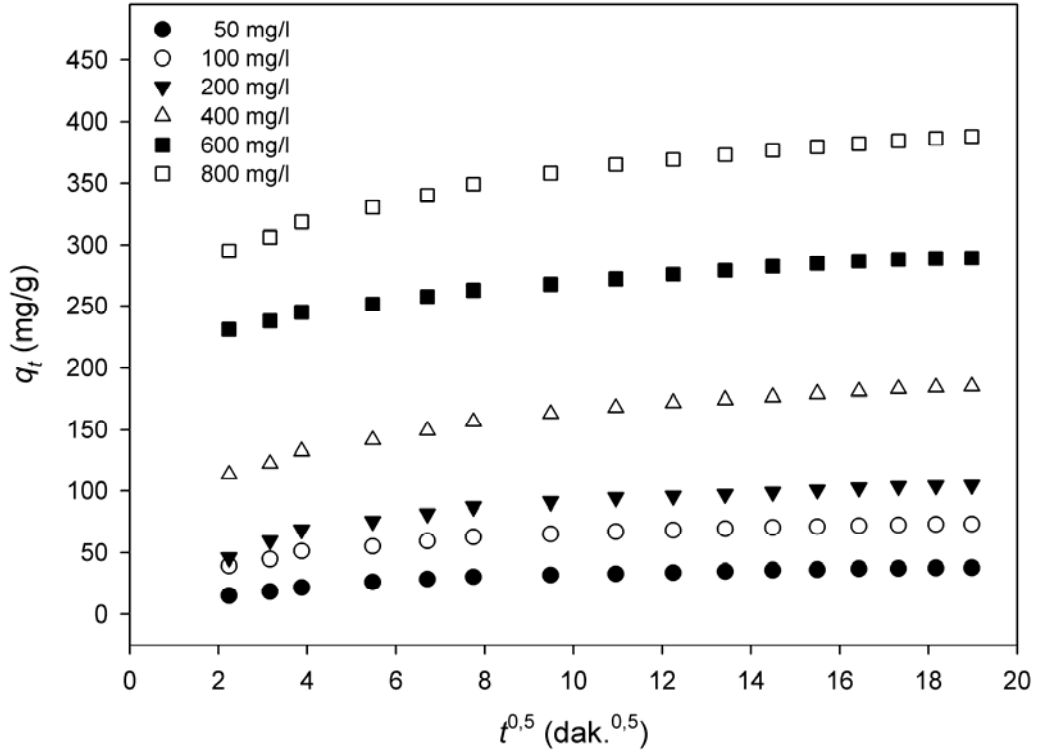
**Şekil 4.17.** 125-250  $\mu\text{m}$ 'lik makro algin Lanaset Red G'yi tutma kapasitesi üzerine başlangıç boya konsantrasyonu ve etkileşim zamanının pH 1'teki etkisi. Çizgiler Logistik modelden elde edilen değerleri göstermektedir.

*C. contraria*'nın (125-250  $\mu\text{m}$ ) LR G adsorpsiyon kapasitesi 50, 100, 200, 400, 600 ve 800 mg/l başlangıç konsantrasyonlarında çalışılmıştır. Logistik model LR G'nin kinetik verilerine çok iyi uyum göstermiştir (Şekil 4.17). Başlangıç boya konsantrasyonu ve adsorpsiyon etkileşim zamanının birim algal kütle başına adsorplanan boya konsantrasyonuna ( $q_t$ , mg/g) etkisi Şekil 4.17'de gösterilmiştir.



Başlangıç boya konsantrasyonunun 50 mg/l'den 800 mg/l'ye yükseltilmesi sonucunda yeşil makro alg tarafından tutulan LR G miktarında 35,23 mg/g'dan 357,56 mg/g'a ( $p < 0,01$ ) yükselme görülmüştür. Başlangıç boya miktarının fazla olması, sulu faz ile katı faz arasında boyanın transferi üzerinde önemli bir güç sağlamaktadır. İtici güç çalışmanın başlangıç bölümünde boyanın hızlı adsorpsiyonuna neden olmuştur. Adsorpsiyon süresince ortamda kalan boya miktarı azaldıkça makro alg ile tutulan boya miktarının oranı azalmaya başlamıştır. Çalışmanın 180. dakikasından sonra boya adsorpsiyonu denge durumuna yakın olmuştur.

Çalışmada, adsorpsiyon mekanizmasının durumunun ortaya konulması için intrapartikül difüzyon eşitliği kinetik verilere uygulanmıştır. *C. contraria* ile LR G adsorpsiyonunun intrapartikül difüzyon modellemesi Şekil 4.18'de gösterilmiştir. Eğer  $q_t$  ile  $t^{0,5}$  arasında deneysel ve model verileri arasında orjinden geçen doğrusal bir eğri ortaya çıkarsa, adsorpsiyon işleminin yalnızca intrapartikül difüzyon tarafından kontrol edildiği düşünülür (Weber ve Morris, 1963). Şekil 4.18'de açıkça görüldüğü gibi, hem orjinden hem de doğrusal tek bir eğri bulunmamıştır. LR G adsorpsiyon eğrileri incelendiği zaman genellikle birden fazla doğrusal eğri bulunmaktadır (Şekil 4.18). İlk kısım, adsorbentin yüzeyinin dışına olan boya moleküllerinin difüzyonunu ifade etmektedir. İkinci doğrusal bölümde ise adsorpsiyon çözeltilisinde boya konsantrasyonunun çok azalması nedeniyle adsorpsiyon denge aşamasına girmiştir. Benzer sonuçlar literatürde de mevcuttur (Mane vd., 2007; Lakshmi vd., 2009; Çelekli vd., 2010b).



Şekil 4.18. *Chara contraria* (125-250 µm) ile Lanaset Red G adsorpsiyonunun intrapartikül difüzyon modellemesi.

#### 4.5.2. *Chara contraria* (125-250 µm) ile Lanaset Red G'nin Denge Modellemesi

Denge izotermi adsorbent ile adsorbate arasında nasıl etkileşim olduğunu tanımlamaktadır (Demirbaş, 2009; Ip vd., 2009). Deneysel sonuçlar ile adsorpsiyon model sonuçları arasındaki korelasyon, adsorpsiyon mekanizmasının anlaşılmasına yardımcı olmaktadır. Denge izotermi çözeltide kalan boya miktarı ( $C_{eq}$ , mg/l) ile dengedeki birim adsorbent üzerine adsorbe edilen boya miktarı ( $q_{eq}$ , mg/g) arasındaki ilişkiyi açıklamaktadır (Çelekli vd., 2009a; Demirbaş, 2009). Langmuir modeli, homojen bir adsorbent yüzeyinde tek tabaka halinde adsorbate ile kaplanmasını tanımlayan teori olarak önerilmektedir. Model, adsorbentteki spesifik homojen bölgelerde sorpsiyonun gerçekleştiğini farz etmektedir (Langmuir, 1918).

Çalışmada, *C. contraria* (125-250 µm) ile LR G'nin denge adsorpsiyonu açıklamak için yaygın olarak kullanılan Langmuir ve Freundlich modelleri tercih edilmiştir.

Denge modellerinin parametreleri, korelasyon katsayıları ve hata fonksiyon değerleri Tablo 4.4’de verilmiştir.

**Tablo 4.4.** 125-250  $\mu\text{m}$ 'lik adsorbent ile Lanaset Red G adsorpsiyonunun denge modelleme sonuçları

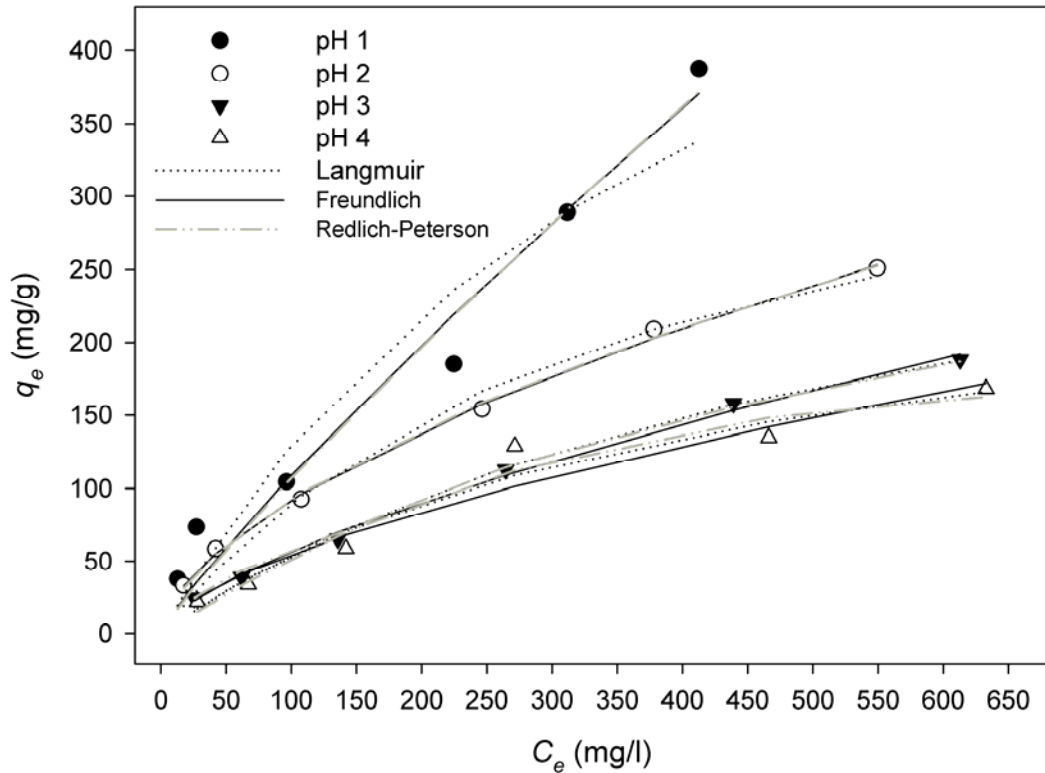
	pH <sub>i</sub>	1	2	3	4
Langmuir	$q_m$	591,75	397,59	335,83	337,82
	$b$	0,0034	0,0029	0,0020	0,0015
	$R_L$	0,536	0,568	0,642	0,696
	$R^2$	0,999	0,983	0,989	0,993
	SSE	4,430	10,180	6,208	4,357
Freundlich	$K_F$	7,9736	6,0015	3,0598	1,9828
	$n$	1,5924	1,6882	1,5555	1,4532
	$R^2$	0,994	0,999	0,998	0,999
	SSE	8,943	2,524	2,417	1,851

Langmuir model sabiti olan  $b$  değeri 0,0015 ile 0,0034 arasında bulunmuştur. Bu sabitin değeri adsorpsiyon çözeltisinin başlangıç pH değeri düştükçe artmıştır (Tablo 4.4). Modelleme sonucunda birim alg başına tutulan maksimum LR G konsantrasyonu ( $q_m$ ) 337,82 ile 591,75 mg/g olarak belirlenmiştir. Çözelti başlangıç pH değerinin artması alg başına tutulan boya miktarında azalmaya neden olmuştur. Önceki bulgularda, *C. contraria*'nın pH<sub>syn</sub>'nin 7,9 bulunduğu belirtilmiştir (Şekil 4.3). Bu izoelektrik sıfır yük noktasının altındaki pH değerleri adsorbentin protonlanmasına neden olacaktır. Ortamın asitliği ne kadar fazla ise daha fazla proton yüklenmesi söz konusu olacaktır. Dolayısıyla düşük pH seviyelerinde adsorbentin daha fazla pozitif yüklenmesi ile daha fazla negatif yüklü boya molekülleri tutulmuş olacaktır.

Langmuir modeli denge adsorpsiyon verilerini yüksek güvenilirlikle ( $R^2 > 0,982$ ) açıklamıştır. Modelin SSE değerleri 4,357 ile 10,180 arasında değişmiştir (Tablo 4.4).  $R_L$  değeri, Langmuir modelinin uygunluğunun test edilmesinde kullanılan bir

parametredir. Bu parametre değeri 0 ile 1 arasında olduğu için, Langmuir modelin uygunluğunu desteklemektedir (Leechart vd., 2009; Foo ve Hameed, 2010).  $R_L$  değeri 0,536 ile 0,696 arasında değişmiştir ve bu sonuçlar Langmuir modelin *C. contraria* ile LR G'nin adsorpsiyonuna uygulanabilirliğini desteklemiştir.

Freundlich izoterminin, adsorpsiyon kapasitesi ( $K_F$ ) değeri 1,9828 ile 7,9736 arasında bulunmuştur. Adsorpsiyon yoğunluğu ( $n$ ) değeri ise 1,4532 ile 1,6882 arasında hesaplanmıştır (Tablo 4.4).  $K_F$  değeri çözelti başlangıç pH'sı düşükçe artmıştır. Modelin parametre değerlerinin büyüklüğü adsorpsiyon çözeltisinden LR G'nin kolay uzaklaştırıldığını göstermektedir. Farklı parçacıklı adsorbent ile yapılan adsorpsiyonun Freundlich modellemesi neticesinde farklı  $K_F$  değeri ve benzer  $n$  değerleri bulunmuştur. Freundlich modelinin parametrelerinin büyüklüğü nedeniyle *C. contraria*'nın LR G'nin adsorpsiyonu için yüksek kapasiteye sahip olduğunu söylemek mümkündür. Benzer sonuçlar literatürde de bulunmuştur (Li vd., 2008; Han vd., 2009; Çelekli vd., 2010b).



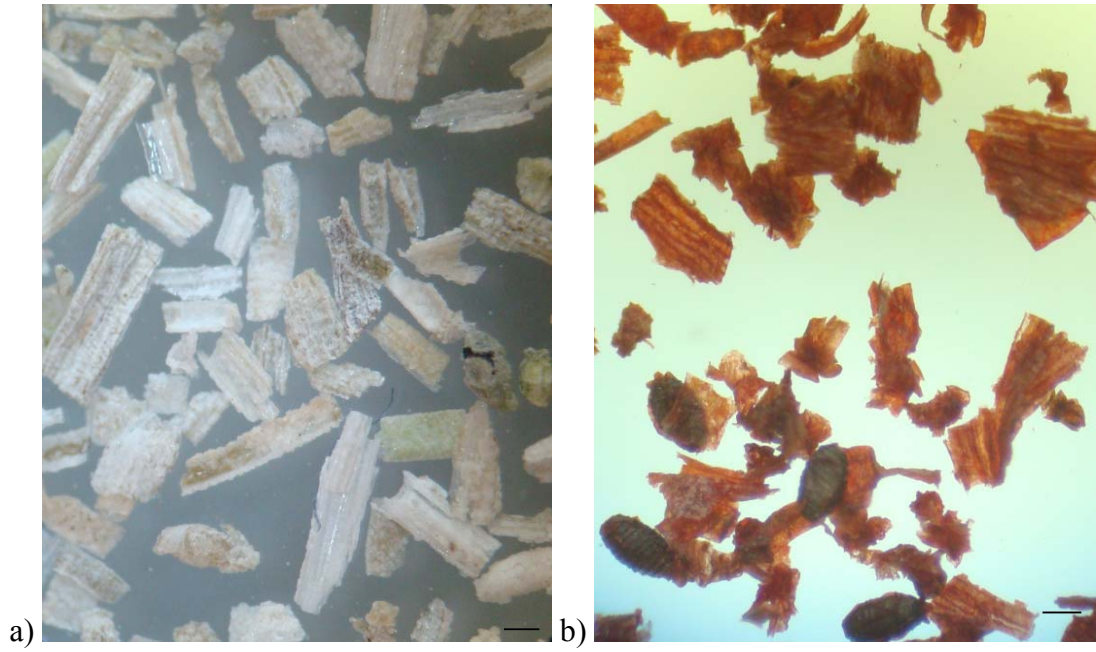
**Şekil 4.19.** 125-250 µm'lik adsorbent ile Lanaset Red G adsorbsiyonunun deneysel ve tahmini izotermi;

*C. contraria* (125-250 µm) ile LR G adsorbsiyonunun dengede deneysel veriler ve hesaplanan tahmini veriler (Langmuir ve Freundlich izoterminden) arasındaki ilişki Şekil 4.19'de gösterilmiştir. Denge modelleme sonuçlarına göre Langmuir ve Freundlich modelleri iyi uyum sağlamıştır. Ancak en iyi uyum sağlayan modeli belirlemek amacıyla, modelleme sonucundan hesaplanan korelasyon katsayısı değerleri ( $R^2$ ) ve hata analizi ( $SSE$ ) değerleri kullanılmıştır. Freundlich izoterminin korelasyon katsayısı değeri ( $R^2>0,993$ ) Langmuir modelinden ( $R^2>0,982$ ) daha yüksektir.  $SSE$  değerleri kıyaslandığı zaman Freundlich modelinkinden daha az hata oranı olduğu görülmüştür. Dolayısıyla, LR G boyarmaddesinin *C. contraria* üzerinde heterojen adsorpsiyonunun olabileceğini göstermiştir.

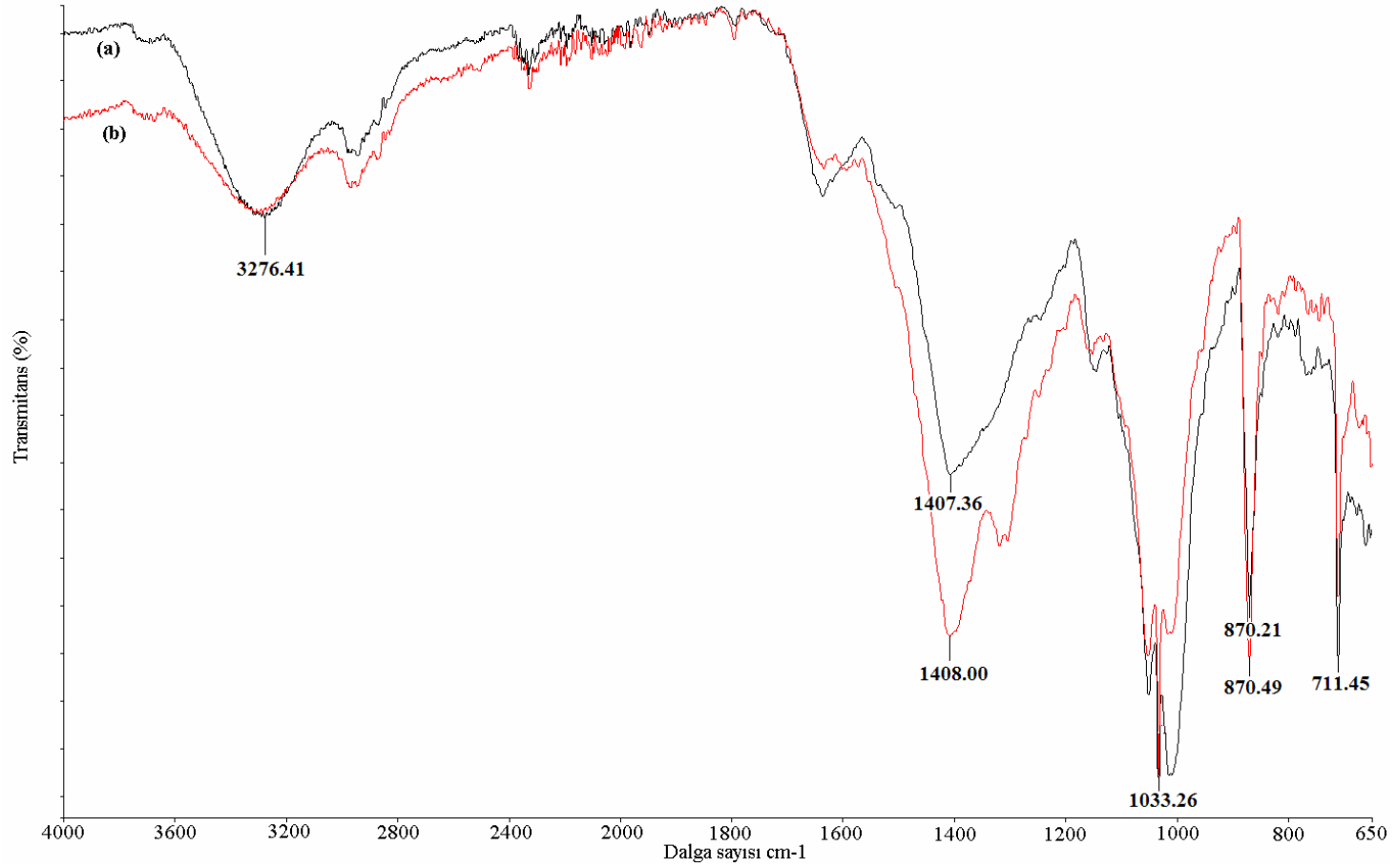
#### 4.6. *Chara contraria* (250-500 $\mu\text{m}$ ) ile Lanaset Red G'nin Adsorbsiyonu

Çalışmada, 250-500  $\mu\text{m}$  parçaçıklı adsorbentin adsorbsiyon kapasitesi farklı başlangıç pH düzeylerinde ve başlangıç LR G konsantrasyonlarında araştırılmıştır.

Parçacık büyüklüğü 250-500  $\mu\text{m}$  olan adsorbentin adsorpsiyon (a) öncesi ve (b) sonrası yapısı Şekil 4.20'de gösterilmektedir.



**Şekil 4.20.** 250-500  $\mu\text{m}$  parçaçık büyüklüğüne sahip *Chara contraria*'nin yapısı (skala 0,2 mm). a) adsorpsiyon öncesi ve b) adsorpsiyon sonrası



Şekil 4.21 *Chara contraria*'nın (250-500 µm) (a) doğal ve (b) boyalı FTIR analizi

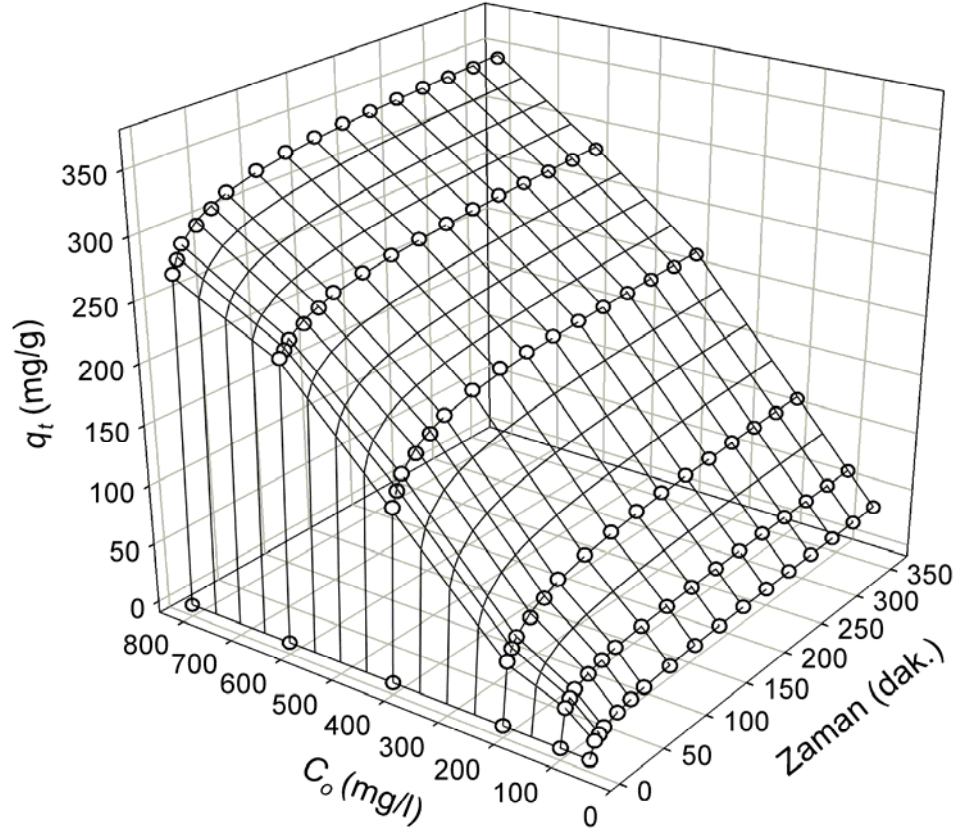
*Chara contraria*'nın (250-500  $\mu\text{m}$ ) FTIR analizi sonucunda tespit edilen algal fonksiyonel gruplar Şekil 4.21'de gösterilmektedir. Analiz sonuçlarına göre 3276  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik  $-\text{OH}$  ve  $-\text{NH}_2$  gruplarını işaret etmektedir (Vijayaraghavan ve Yun, 2008; Arief vd., 2008; Onyancha vd., 2008; Çelekli vd., 2009a). Spektrumda, 1407  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bant ise amid ve sülfamid grupları göstermektedir (Arief vd., 2008; Çelekli vd., 2009a). Ayrıca, 1033  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pikler ise  $-\text{C}-\text{O}$  ve  $-\text{OH}$  grup türevlerini göstermektedir (Arief vd., 2008). FTIR sonuçları, reaktif boyaların adsorpsiyonunda, adsorbentin hücre duvarında bulunan amin ve amid fonksiyonel gruplarının sorumlu olduğunu göstermektedir. Literatürde de benzer sonuçlar bildirilmiştir (Arıca ve Bayramoğlu, 2007; Çelekli vd., 2009a).

#### 4.6.1. Başlangıç Lanaset Red G ve Etkileşim Zamanının Etkisi

*C. contraria*'nın LR G adsorpsiyon kapasitesi altı değişik başlangıç konsantrasyonunda (50, 100, 200, 400, 600 ve 800  $\text{mg/l}$ ) çalışılmıştır. Başlangıç boya konsantrasyonu ve adsorpsiyon etkileşim zamanının birim algal kütle başına adsorplanan boya konsantrasyonuna ( $q_t$ ,  $\text{mg/g}$ ) etkisi Şekil 4.22'de gösterilmiştir. Başlangıç boya konsantrasyonunun artması sonucunda yeşil makro alg tarafından tutulan LR G miktarında istatistiksel olarak önemli farklılık ( $p < 0,01$ ) görülmüştür. Adsorpsiyon çözeltisinde boya konsantrasyonunun azalması sonucunda adsorbent üzerine boyanın transferi üzerinde gücün azalması ile boya arıtım oranı azalmıştır. Benzer sonuçlar diğer iki farklı parçacık büyüklüğüne sahip adsorbentlerde de görülmüştür.

Adsorbent üzerinde maksimum boya tutulması pH 1'de olduğu için diğer pH değerlerindeki grafikler verilmemiştir. LR G'nin büyük miktarı adsorpsiyonun ilk 90 dakikasında *C.contraria* ile uzaklaştırılmıştır. Boyaya doymaya başlayan adsorbentin boya uzaklaştırma oranında azalma görülmüştür. Çalışmanın 240. dakikasından sonra boyarmadde uzaklaştırması dengeye ulaşmıştır.





**Şekil 4.22.** 250-500  $\mu\text{m}$ 'lik makro algin Lanaset Red G'yi tutma kapasitesi üzerine başlangıç boya konsantrasyonu ve etkileşim zamanının pH 1'deki etkisi. Çizgiler Logistik modelden elde edilen değerleri göstermektedir.

#### 4.6.2. *Chara contraria* (250-500 $\mu\text{m}$ ) ile Lanaset Red G'nin Kinetik Modellemesi

Çalışmada, LR G boyasının adsorpsiyon kinetiği için pseudo birinci ve ikinci derece kinetik ve Logistik modeller tercih edilmiştir. Ayrıca, adsorpsiyon mekanizmasının iyi anlaşılması için intra partikül difüzyon modeli (Weber ve Morris, 1963) çalışma kinetik verilerine uygulanmıştır.

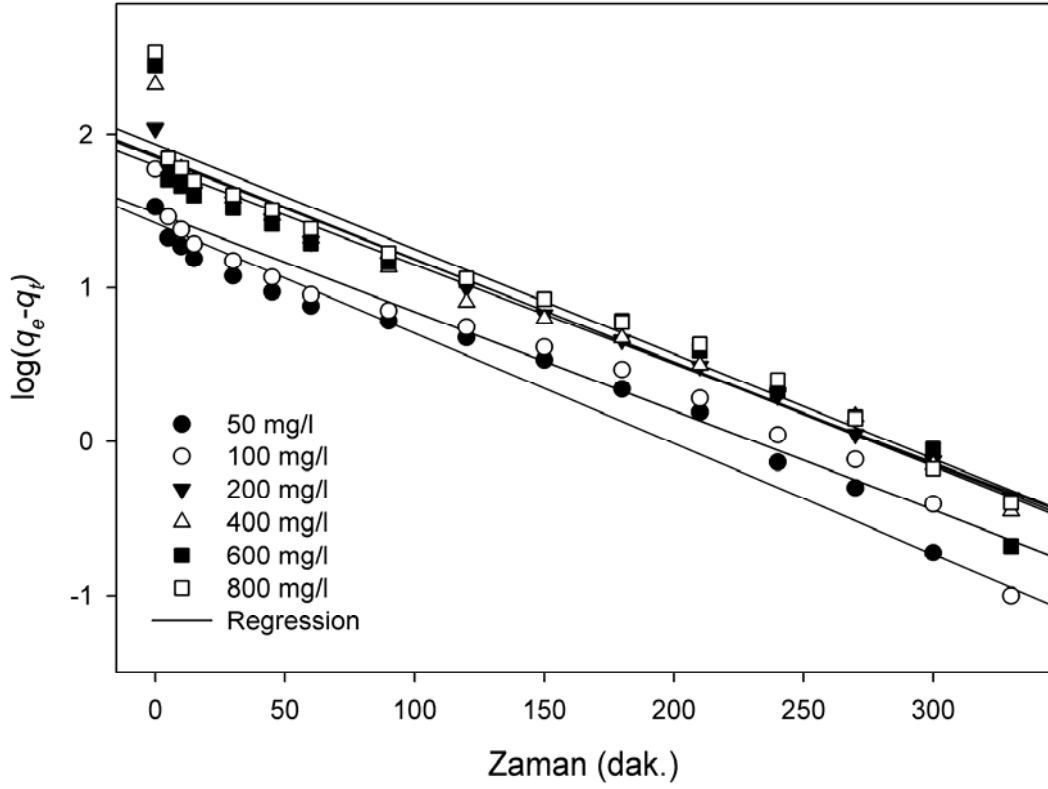
**Tablo 4.5.** Başlangıç boya konsantrasyonlarında, pseudo birinci ve ikinci derece kinetik ve Logistik model sabitlerinin değerleri (parçacık büyüklüğü; 250-500  $\mu\text{m}$ , M: 1 g/l, pH 1).

250		Pseudo first-order				Pseudo second-order				Logistic		
$C_o$	$q_{exp}$	$k_1$	$q_{cal1}$	$R^2$	$SSE$	$k_2$	$q_{cal2}$	$R^2$	$SSE$	$A$	$R^2$	$SSE$
50	33,73	0,0506	31,26	0,919	2,695	0,0022	33,88	0,978	1,404	42,73	0,999	0,309
100	59,10	0,1017	54,88	0,918	4,347	0,0027	58,03	0,979	2,219	70,03	0,999	0,360
200	109,43	0,0686	102,06	0,901	9,323	0,0009	109,19	0,970	5,087	138,87	0,997	1,590
400	211,70	0,1745	200,51	0,928	13,858	0,0015	208,25	0,980	7,353	247,00	0,998	2,022
600	281,10	0,3382	268,30	0,960	13,325	0,0027	274,61	0,985	8,044	528,55	0,999	1,450
800	341,40	0,3027	326,51	0,958	16,537	0,0019	334,74	0,987	9,343	429,70	0,999	1,761

Pseudo birinci ve ikinci derece kinetik ve logistik modellerin parametre ( $k_1$ ,  $k_2$ ,  $q_{exp}$ ,  $q_{cal1}$ ,  $q_{cal2}$ ,  $A$  ve  $R^2$ ) değerleri Tablo 4.5’de verilmiştir. LR G boyasının etkileşim zamanı sũresince LR G adsorpsiyon kinetik verilerine pseudo birinci derece eşitliği, pseudo ikinci derece eşitliği ve logistik eşitliği uygulanarak parametrelerin değerleri hesaplanmıştır.

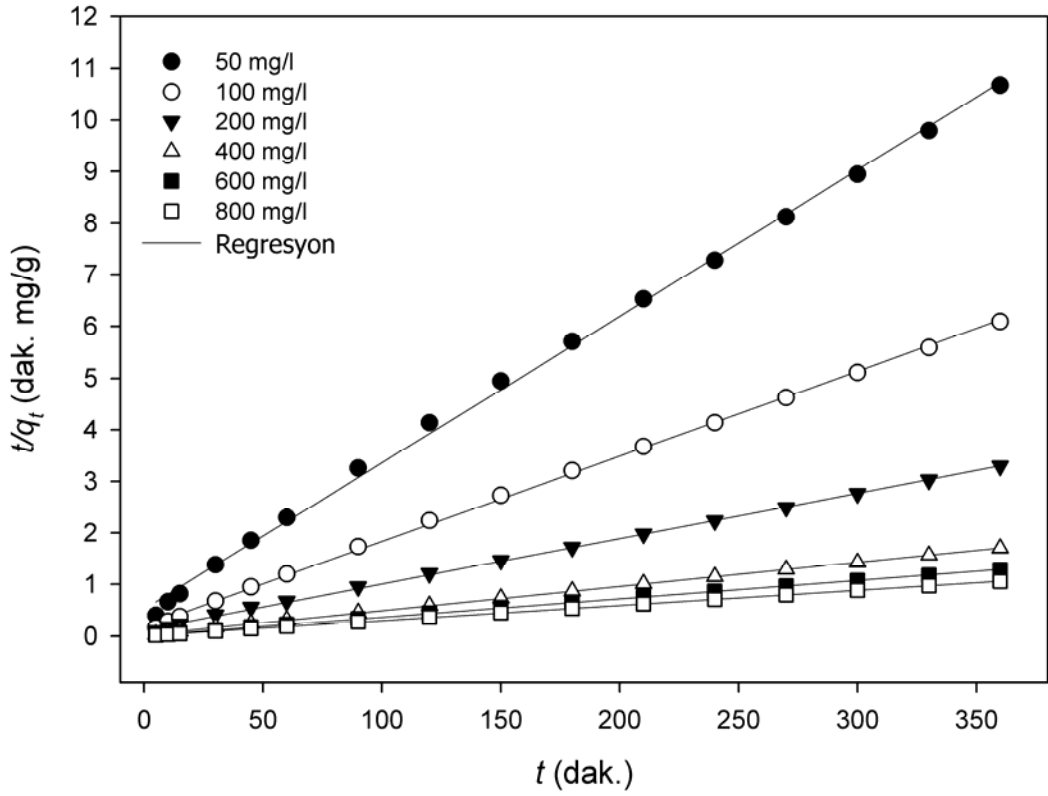
Pseudo birinci derece kinetik eşitliğinden elde edilen  $q_{cal1}$  ile deneysel birim alg başına tutulan boya miktarı ( $q_{exp}$ ) arasında farklılıklar bulunmuştur. Bu model deney verilerini yũksek korelasyon katsayısı ( $R^2 > 0,900$ ) ile açıklamıştır. Modellemede hesaplanan hata oranı (SSE) 2,695 ile 16,537 arasındadır (Tablo 4.5). Pseudo birinci derece kinetik model sabiti olan  $k_1$ , eşitlikten hesaplanmıştır (Tablo 4.5). Bu sabitin değeri 0,0506 ile 0,3382 arasında bulunmuştur.

Aynı zamanda  $k_1$  değeri  $\log(q_{eq}-q_t)$  karşı zaman ( $t$ ) eğrisinin eğiminden de belirlenmektedir (şekil 4.23). şekil 4.23’te gũrũldũęũ gibi, birinci kinetik model LR G adsorpsiyon kinetiğinin başlangıcında deneysel veriler ile modellemeden hesaplanan veriler arasında sapmalar bulunmaktadır. Bu nedenle LR G adsorpsiyon kinetiğinin tũmũnũ açıklamak için pseudo birinci derece kinetik model yeterli bulunmamıştır.



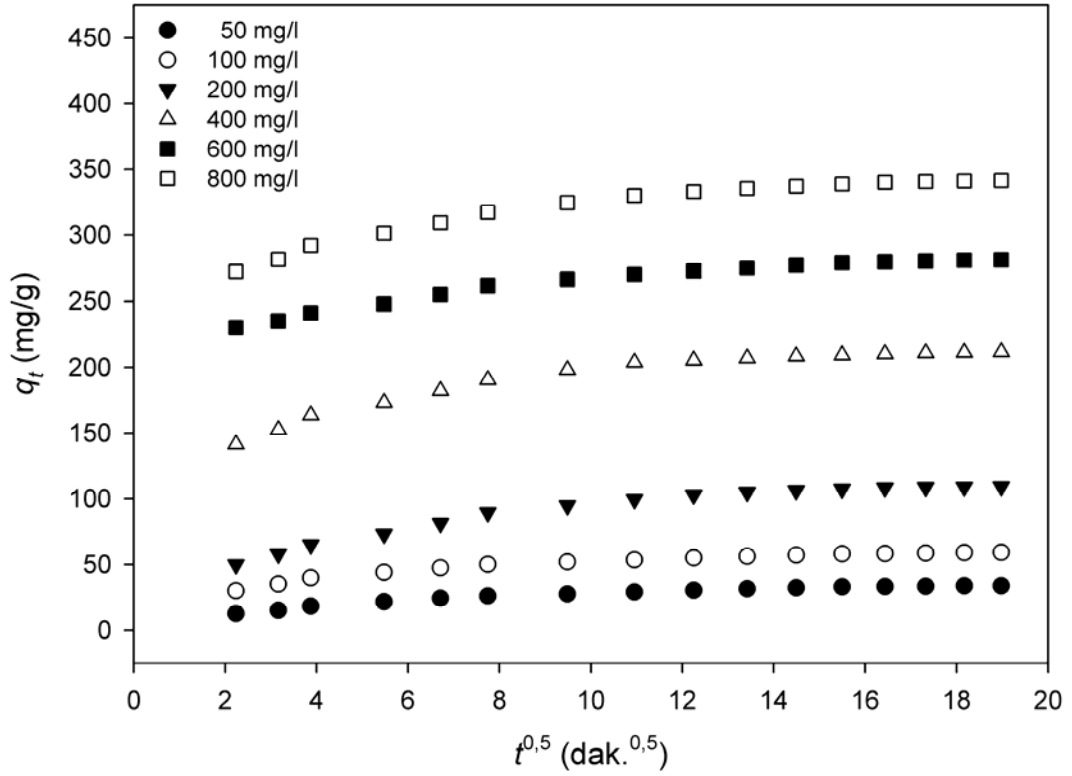
**Şekil 4.23.** Lanaset Red G adsorpsiyonunun pseudo birinci derece eşitliğine uygunluğu (parçacık büyüklüğü; 250-500  $\mu\text{m}$ )

Pseudo ikinci derece kinetik sabiti ( $k_2$ ) 0,0009 ile 0,0027 arasında hesaplanmıştır. Bu model, birim makro alg tarafından dengede tutulan LR G miktarını 33,88 ile 334,74 mg/g arasında hesaplanmıştır (Tablo 4.5). Pseudo ikinci kinetik eşitliğinden bulunan  $R^2$  değeri ( $R^2 > 0,969$ ), pseudo birinci derece eşitliğinden daha yüksek olup,  $SSE$  değeri ( $SSE < 9,343$ ) ise daha küçük olmuştur. Bu modelin parametreleri ( $q_{cal2}$  ve  $k_2$ ) aynı zamanda  $t/q_t$  karşı zaman ( $t$ ) eğrisinden de hesaplanabilmektedir (Şekil 4.24). Şekil 4.24’de de açıkça görüldüğü gibi deneysel veriler ile pseudo ikinci derece modelleme sonucunda hesaplanan veriler arasında iyi uyum sağlanmıştır. Bu model LR G adsorpsiyon kinetiğinin tümünü açıklamak için yeterli görülmüştür. Literatürde de benzer sonuçlar bulunmuştur (Şener, 2008; Bekçi vd., 2009; Çelekli vd., 2009a).



Şekil 4.24. 250-500 µm'lik adsorbent ile Lanaset Red G adsorsiyonunun pseudo ikinci derece eşitliğine uygunluğu

Logistik modelleme sonucunda makro algin maksimum boya adsorpsiyon miktarı (A) 528,55 mg/g olarak bulunmuştur (Tablo 4.5). Dolayısıyla, Langmuir modelleme, hesaplanan  $q_m$  değerine en yakın hesaplayan kinetik model olmuştur. Kinetik eşitlikler arasında en yüksek korelasyon katsayısına ( $R^2 > 0,996$ ) Logistik model sahip olmuştur. Ayrıca kinetik eşitlikler arasında en düşük hata değerine sahiptir. Bu nedenlerden dolayı Logistik modelleme, *C. contraria* (250-500 µm) ile LR G'nin adsorpsiyon kinetiğini açıklayabilecek en iyi modeldir. Modelin uygunluğu Şekil 4.22'de de açıkça görülmektedir.



Şekil 4.25. *Chara contraria* (250-500  $\mu\text{m}$ ) ile Lanaset Red G adsorpsiyonunun intrapartikül difüzyon modellemesi

*C. contraria* (250-500  $\mu\text{m}$ ) ile LR G adsorpsiyonunun intrapartikül difüzyon modellemesi Şekil 4.25’de gösterilmiştir. LR G adsorpsiyon eğrileri incelendiği zaman, genellikle birden fazla doğrusal eğri olduğu ancak eğrilerin orjinden geçmediği görülmektedir. Bu durum adsorpsiyon işleminin yalnız intrapartikül difüzyon tarafından kontrol edilmediğini açıklamaktadır. Çünkü,  $q_t$  ile  $t^{0,5}$  arasında deneysel ve model verileri arasında orjinden geçen doğrusal bir eğri ortaya çıktığı zaman bu model tarafından adsorpsiyon difüzyonu kontrol edilmiş olacaktır (Weber ve Morris, 1963). Sonuçlar, ilk iki parçacık büyüklüğüne sahip adsorbentlerde olduğu gibi adsorbentin yüzeyinin dışına boya moleküllerinin hızlı difüzyonunu ve bunu takip eden yavaş ve dengeye varmış adsorpsiyon işlemini göstermektedir.

#### 4.6.3. 250-500 µm'lik Adsorbent ile Lanaset Red G'nin Denge Modellemesi

Denge izotermi çözümlerinde kalan boya miktarı ( $C_{eq}$ , mg/l) ile dengedeki birim adsorbent üzerine adsorbe edilen boya miktarı ( $q_{eq}$ , mg/g) arasındaki ilişkiyi açıklamaktadır (Demirbaş, 2009).

Çalışmada, *C. contraria* (250-500 µm) ile LR G'nin denge adsorpsiyonunu açıklamak için yaygın olarak kullanılan Langmuir ve Freundlich modelleri tercih edilmiştir. Denge modellerinin parametreleri, korelasyon katsayıları ve hata fonksiyon değerleri Tablo 4.6'de verilmiştir.

Langmuir modeli homojen bir adsorbent yüzeyinde tek tabaka halinde adsorbate ile kaplanmasını tanımlayan teori olarak önerilmektedir. Bu model, adsorbentteki spesifik homojen bölgelerde sorpsiyonun gerçekleştiğini farz etmektedir (Langmuir, 1918). Langmuir model sabiti olan  $b$  değeri 0,0011 ile 0,0025 arasında hesaplanmıştır. Bu sabitin değeri adsorpsiyon çözeltisinin başlangıç pH değeri arttıkça azalmıştır (Tablo 4.6). Benzer sonuçlar 45-63 µm ve 125-250 µm parçacık büyüklüğüne sahip adsorbentler ile yapılan denge modellemelerinde de görülmüştür.

Langmuir modelleme sonucunda birim alg başına tutulan maksimum LR G konsantrasyonu ( $q_m$ ) 396,20 ile 638,83 mg/g arasında bulunmuştur. En fazla  $q_m$  değeri pH<sub>i</sub> 1'de elde edilmiştir. Çok asidik pH<sub>i</sub> seviyesinde (pH<sub>i</sub><pH<sub>syn</sub>=7,9) *C. contraria* adsorbenti daha fazla protonlanmıştır. Ortamın asitliği ne kadar fazla ise daha fazla proton yüklenmesi söz konusudur. Dolayısıyla düşük pH seviyelerinde adsorbentin daha fazla pozitif yüklenmesi ile daha fazla negatif yüklü boya moleküllerinin adsorbent üzerine tutulması gerçekleşmiştir.

Langmuir modelinin uygunluğunu doğrulamak için  $R_L$  değeri ( $0 < R_L < 1$ ) dikkate alınmıştır (Leechart vd., 2009).  $R_L$  değeri 0,598 ile 0,750 arasında bulunmuştur. Adsorpsiyon çözeltilerinin başlangıç pH<sub>i</sub> değeri arttıkça  $R_L$  değeri de artmıştır. Bu parametre değeri Langmuir modelin *C. contraria* ile LR G'nin adsorpsiyonuna uygulanabilirliğini desteklemiştir.

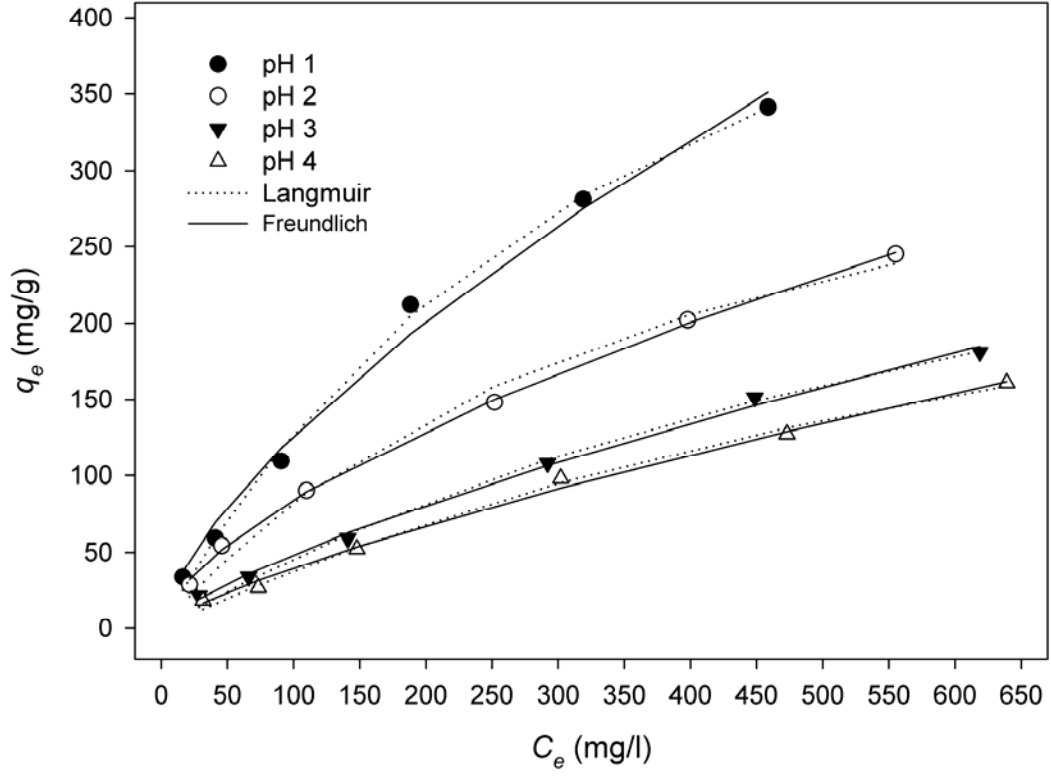
**Tablo 4.6** *Chara contraria* (250-500 µm) ile Lanaset Red G adsorpsiyonunun denge modellemesi

	pH <sub>i</sub>	1	2	3	4
Langmuir	$q_m$	638,83	410,43	426,26	396,20
	$b$	0,0025	0,0025	0,0012	0,0011
	$R_L$	0,598	0,598	0,735	0,750
	$R^2$	0,997	0,990	0,996	0,996
	SSE	5,867	7,815	3,608	3,287
Freundlich	$K_F$	5,7267	4,7267	1,656	1,2259
	$n$	1,4889	1,5989	1,3632	1,3231
	$R^2$	0,991	0,999	0,997	0,996
	SSE	10,546	2,233	3,272	3,431

Freundlich izoterminin, adsorpsiyon kapasitesi ( $K_F$ ) ve adsorpsiyon yoğunluğu ( $n$ ) değerleri Tablo 4.6’da verilmiştir.  $K_F$  değeri 1,2259–5,7267 ve  $n$  değeri 1,3231–1,5989 arasında bulunmuştur. Modelin parametre değerlerinin büyüklüğü, adsorpsiyon çözeltisinden makro alg ile LR G’nin kolay uzaklaştırıldığını göstermektedir. Benzer sonuçlar literatürde de bulunmuştur (Bayramoğlu vd., 2006; Li vd., 2008; Han vd., 2009).

*C. contraria* (250-500 µm) ile LR G adsorpsiyonunun dengede deneysel ve varılan tahmini veriler (Langmuir ve Freundlich izotermlerden) arasındaki ilişki Şekil 4.26’da gösterilmiştir. Şekil 4.26’da da görüldüğü gibi her iki model de deneysel verilere iyi uyum sağlamıştır. Ancak en iyi uyum sağlayan modeli belirlemek amacıyla, modelleme sonucunda hesaplanan korelasyon katsayısı değerleri ( $R^2$ ) ve hata analizi (SSE) değerleri kullanılmıştır. Bu parametrelerin değerleri iki izotermin benzer sonuçlara sahip olduğunu göstermektedir (Tablo 4.6).





Şekil 4.26 250-500  $\mu\text{m}$ 'lik adsorbent ile Lanaset Red G adsorbsiyonunun deneysel ve tahmini izotermeler

## BÖLÜM 5

### SONUÇLAR

Çalışma sonucunda ortaya çıkan bazı önemli sonuçlar;

- Çalışmada daha önce hiç çalışılmamış olan *C. contraria* makro alg türü çalışma organizması seçilmiştir. Bu türün, hem makroskobik olması hem de doğada bol miktarda bulunması nedeniyle adsorbent olarak kullanılması düşünülen çok sayıdaki organizmaya karşı avantaja sahiptir. Dolayısıyla yaygın bir biyosorbentin arıtım potansiyelinin belirlenmesi çok önem arz etmektedir.
- Adsorbentin (*C. contraria*) pH sıfır yük noktası  $pH_{syn}$  değeri 7,9 olarak tespit edilmiştir.
- Makro alg türü, LR G boyarmaddesini ( $p<0,01$ ) en fazla  $pH_i$  1’de adsorbe etmiştir.
- Çalışılan boya konsantrasyonları arttıkça birim makro alg başına tutulan boya miktarı da önemli oranda ( $p<0,01$ ) artmıştır.
- Çalışmalar, *C. contraria*’nın LR G boyarmaddesini çalışmanın ilk 90 dakikasında büyük miktarını adsorbe ettiğini göstermiştir.
- En fazla birim makro alg başına LR G moleküllerinin tutulması, en küçük parçacıklı adsorbent üzerinde gerçekleşmiştir.
- Langmuir ve Freundlich izotermi yüksek güvenilirlikte çalışılan boyanın adsorpsiyonunu açıklamak için yeterli olmuştur.
- Kullanılan hata fonksiyonları sonucunda, LR G’nin adsorpsiyonu için Freundlich modelinin daha uygun olduğu belirlenmiştir.

## BÖLÜM 6

### ÖNERİLER

Aşağıda bu çalışmadan çıkan sonuçlara ve edindiğimiz gözlemlere göre bazı kritik öneriler verilmektedir:

- *C.contraria* alg türü sulu ortamdan boyaların uzaklaştırılmasında önemli potansiyele sahiptir. Bu öncü çalışma *C. contraria*'nın LR G'nin yüksek kapasitede sulu ortamdan uzaklaştırıldığını göstermiştir. Daha sonra, Gaziantep Organize Sanayi Bölge Müdürlüğü'nden temin edilecek atık suyun renk giderim çalışmasında bu makro algin arıtım potansiyeli araştırması bu türün arıtma istasyonlarında kullanım potansiyelini belirleyecektir. Bu nedenle daha sonra yapılacak orta ve büyük ölçekteki çalışmalarda algin arıtım koşullarının belirlenmesi gerekmektedir. Böylece, düşük maliyette adsorbent ile atık suların arıtılması ülke ekonomisine büyük katkı sağlayacaktır. Ayrıca, doğal bir maddenin arıtmada kullanılması ekolojik dengenin korunmasında önemli rol oynayacaktır.
- Bu yeşil makro alg türü, doğal sularda birim alanda fazla miktarda kuru biyokütle üretmesi nedeniyle potansiyel bir adsorbent olarak kullanılabilir.

## KAYNAKLAR

- Akar, T., Özcan, A.S., Tunali, S. ve Özcan, A. (2008). Biosorption of a textile dye (acid blue 40) by cone biomass of *Thuja orientalis*: Estimation of equilibrium, thermodynamic and kinetic parameters. *Bioresource Technology*, **99**, 3057-3065.
- Akar, S.T., Görgülü, A., Kaynak, Z., Anilan, B. ve Akar, T. (2009). Biosorption of Reactive Blue 49 dye under batch and continuous mode using a mixed biosorbent of macro-fungus *Agaricus bisporus* and *Thuja orientalis* cones. *Chemical Engineering Journal* **148**, 26–34.
- Aksu, Z. (2001). Biosorption of reactive dyes by dried activated sludge: equilibrium and kinetic modelling. *Biochemical Engineering*, **7**, 79–84.
- Aksu, Z. (2005). Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. *Process Biochemistry*, **40**, 997–1026.
- Aksu, Z. ve Karabayır, G. (2008). Comparison of biosorption properties of different kinds of fungi for the removal of gryfalan black RL metal-complex dye. *Bioresource Technology*, **99**, 7730–7741.
- Aksu, Z. ve Tezer, S. (2000). Equilibrium and kinetic modeling of biosorption of Remazol Black B by *Rhizopus arrhizus* in a batch system: effect of temperature. *Process Biochemistry*, **36**, 431–439.
- Aksu, Z. ve Tezer, S. (2005). Biosorption of reactive dyes on the green alga *Chlorella vulgaris*. *Process Biochemistry* **40**, 1347–1361.
- Aksu, Z. ve Dönmez, G. (2003). A comparative study on the biosorption characteristics of some yeasts for Remazol Blue reactive dye. *Chemosphere*, **50**, 1075–83.

- Algaebase, (2010). <http://www.algaebase.org/search/species/detail/?species>.
- Alkan, M., Demirbaş, Ö., Çelikçapa, S. ve Doğan, M. (2004). Sorption of acid red 57 from aqueous solution onto sepiolite. *Journal of Hazardous Materials*, **116**, 135-145.
- Anthoni, U., Nielsen, P.H., Smith-Hansen, L., Wium-Andersen, S. ve Christophersen, C. (1986). Charamin, a quaternary ammonium ion antibiotic from the green alga *Chara globularis*. *Journal of Organic Chemistry*, **52**, 694-695.
- Aravindhana, R., Rao, J.R. ve Nai, B.U. (2007). Removal of basic yellow dye from aqueous solution by sorption on green alga *Caulerpa scalpelliformis*. *Journal of Hazardous Materials*, **142**, 68–76.
- Ardejani, F.D., Badii, K., Limaee, N.Y., Shafaei, S.Z. ve Mirhabibi, A.R. (2008). Adsorption of Direct Red 80 dye from aqueous solution onto almond shells: effect of pH, initial concentration and shell type. *Journal of Hazardous Materials*, **151**, 730–737.
- Arica, M.Y. ve Bayramoğlu, G. (2007). Biosorption of Reactive Red-120 dye from aqueous solution by native and modified fungus biomass preparations of *Lentinus sajor-caju*. *Journal of Hazardous Materials*, **149**, 499-507.
- Arief, V.O., Trilestari, K., Sunarso, J., Indraswati, N. ve Ismadji, S. (2008). Recent progress on biosorption of heavy metals from liquids using low cost biosorbents: characterization, biosorption parameters and mechanism studies: A review. *Clean*, **36**, 937–962.
- Banat, I.M., Nigam, P., Singh, D. ve Marchant, R. (1996). Microbial decolorization of textile-dye containing effluents: a review. *Bioresource Technology*, **58**, 217–227.
- Başer, İ. ve İnancı, Y. (1990). Boyarmadde Kimyası. Marmara Üni. Yayın No: 482, İstanbul, 214s.
- Bayramoğlu, G., Çelik, G. ve Arica, Y.M. (2006). Biosorption of Reactive Blue 4 dye by native and treated fungus *Phanerocheate chrysosporium*: Batch and continuous flow system studies. *Journal of Hazardous Materials*, **137**, 1689–1697.

- Bekçi, Z., Seki, Y. ve Cavas, L. (2009). Removal of malachite green by using an invasive marine alga *Caulerpa racemosa* var. *cylindracea*. *Journal of Hazardous Materials*, **161**, 1454-1460.
- Bustard, M., McMullan, G. ve McHale, A.P. (1998). Biosorption of textile dyes by biomass derived from *Kluveromyces marxianus* IMB3. *Bioprocess Engineerin.*, **19**, 427–30.
- Chang, J.S., Law, R. ve Chang, C.C. (1997). Biosorption of lead, copper and cadmium by biomass of *Pseudomonas aeruginosa* PU21. *Water Research*, **31**, 1651–1658.
- Christie, R. (2007). Environmental aspects of textile dyeing. *Woodhead Textiles Series*, No. 66.
- Clarke, E.A. ve Anliker, R., (1980). Organic dyes and pigments. In: Handbook of Environmental Chemistry, Anthropogenic Compounds, vol. 3, Part A, Springer-Verlag, New York, pp. 181–215.
- Crini, G. (2006). Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review, *Bioresource Technology*, **97**, 1061–1085.
- Çelekli, A., Obalı, O. ve Külköylüoğlu, O. (2007). The phytoplankton community (except Bacillariophyceae) of Lake Abant (Bolu, Turkey). *Turk Journal of Botany*, **31**, 109–124.
- Çelekli, A., Yavuzatmaca, M. ve Bozkurt, H. (2009a). Kinetic and equilibrium studies on biosorption of reactive red 120 from aqueous solution on *Spirogyra majuscula*. *Chemical Engineering Journal*, **152**, 139–145.
- Çelekli, A., Yavuzatmaca, M., Beyazçiçek, E. ve Bozkurt, H. (2009b). Effect of initial reactive red 120 concentrations on the biomass production and dye uptake by *Spirulina platensis*. *Fresenius Environmental Bulletin*, **18**, 994-998.
- Çelekli, A., Yavuzatmaca, M. ve Bozkurt, H. (2010b). Modelling for removing of reactive red 120 on pistachio husk. *Clean*, **38**, 173-180.
- Çelekli, A., Yavuzatmaca, M. ve Bozkurt, H. (2010b). An eco-friendly process: Predictive modelling of copper adsorption from aqueous solution on *Spirulina platensis*. *Journal of Hazardous Materials*, **173**, 123–129.

- Çolak, F., Atar, N. ve Olgun, A. (2009). Biosorption of acidic dyes from aqueous solution by *Paenibacillus macerans*: Kinetic, thermodynamic and equilibrium studies. *Chemical Engineering Journal*, **150**, 122-130.
- Dalgıç, A.C. (1998). Biogas production from olive residue, A Ph.D. Thesis, Department of Food Engineering, Gaziantep University.
- Demirbaş, A. (2009). Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: A review. *Journal of Hazardous Materials*, **167**, 1-9.
- Demirbaş, E., Dizge, N., Sulak, M.T. ve Kobya, M. (2009). Adsorption kinetics and equilibrium of copper from aqueous solutions using hazelnut shell activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, **148**, 480–487.
- Doğan, M., Karaoğlu, M.H. ve Alkan, M., (2009). Adsorption kinetics of maxilon yellow 4GL and maxilon red GRL dyes on kaolinite. *Journal of Hazardous Materials*, **165**, 1142-1151.
- Dönmez, G. ve Aksu, Z. (2002). Removal of chromium (VI) from wastewaters by *Dunaliella* species. *Process Biochemistry*, **38**, 751-762.
- Ergene, A., Ada, K., Tan, S. ve Katırcıoğlu, H. (2009). Removal of Remazol Brilliant Blue R dye from aqueous solutions by adsorption onto immobilized *Scenedesmus quadricauda*: Equilibrium and kinetic modeling studies. *Desalination*, **249**, 1308-1314
- Farah, J.Y., El-Gendy, N.S. ve Farahat, L.A. (2007). Biosorption of Astrazone Blue basic dye from an aqueous solution using dried biomass of Baker's yeast. *Journal of Hazardous Materials*, **148**, 402–408.
- Foo, K.Y. ve Hameed, B.H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, **156**, 2-10.
- Freundlich, H. (1906) Adsorption in solution. *Physical and Chemical Society*, **40**, 1361–1368.
- Fu, Y. ve Viraraghavan, T. (2002). Removal of Congo red from an aqueous solution by fungus *Aspergillus niger*. *Advance Environmental Research*, **7**, 239-247.
- Fu, Y. ve Viraraghavan, T. (2000). Removal of a dye from an aqueous solution by the fungus *Aspergillus niger*. *Water Quality Research*, **35**, 95–111.
- Graham, L.E. ve Wilcox, L.W. (2000). *Algae*. Prentice-Hall, Inc., sayfa 640.

- Hameed, B.H., Krishni, R.R. ve Sata, S.A. (2009). A novel agricultural waste adsorbent for the removal of cationic dye from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, **162**, 305-311.
- Hameed, B.H. ve El-Khaiary, M.I. (2008). Sorption kinetics and isotherm studies of a cationic dye using agricultural waste: broad bean peels. *Journal of Hazardous Materials*, **154**, 639–648.
- Han, R., Han, P., Cai, Z., Zhao, Z. ve Tang, M. (2008). Kinetics and isotherms of neutral red adsorption on peanut husk. *Journal of Environmental Science* **20**, 1035-1041.
- Han, R., Zhang, J., Han, P., Wang, Y., Zhao, Z. ve Tang, M. (2009). Study of equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters about methylene blue adsorption onto natural zeolite. *Chemical Engineering Journal*, **145**, 496–504.
- Ho, Y.S. ve Mckay, G. (1999). Pseudo second-order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, **34**, 451–465.
- Horecká, M. (1991). The significant role of *Chara hispida* growth in water regime of a gravel pit lake at Senec. *Arch. Potistenkd.* **139**, 275-278.
- Hu, T.L. (1996). Removal of reactive dyes from aqueous solution by different bacterial genera. *Water Science Technology*, **34**, 89–95.
- Huntsman, (2010). Textile Effects Lanaset dyes, dyeing system for wool and wool Blends. Pp. 66.
- Ip, A.W.M., BARford, G. Ve McKay, G. (2009). Reactive black dye adsorption/desorption onto different adsorbents: Effect of salt, surface chemistry, pore and surface area. *Journal of Colloid and Interface Science*, **337**, 32-38.
- John, D.M., Whitton, B.A. ve Brook, J.A. (2002). The freshwater algal flora of the British Isles. 1<sup>st</sup> edn. Cambridge University Press, Cambridge, sayfa:702.
- Karim, A.B., Mounir, B., Hachkar, M., Bakasse, M. ve Yaacoubi, A. (2009). Removal of Basic Red 46 dye from aqueous solution by adsorption onto Moroccan clay. *Journal of Hazardous Materials*, **168**, 304–309.



- Khataee, A.R., Dehghan, G., Ebadi, A., Zarei, M. ve Pourhassan, M. (2010). Biological treatment of a dye solution by Macroalgae *Chara sp.*: Effect of operational parameters, intermediates identification and artificial neural network modeling. *Bioresource Technology*, **101**, 2252–2258.
- Kumar, K.V. ve Porkodi, K. (2007). Mass transfer, kinetics and equilibrium studies for the biosorption of methylene blue using *Paspalum notatum*. *Journal of Hazardous Materials*, **146**, 214–226.
- Kumar, K.V., Ramamurthi, V. ve Sivanesan, S. (2006). Biosorption of malachite green, a cationic dye onto *Pithophora sp.*, a freshwater alga. *Dyes and Pigments*, **69**, 102–107.
- Lagergren, S. (1898). Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar*, **24**, 1–39.
- Lakshmi, U.R., Srivastava, V.C., Mall I.D. ve Lataye, D.H. (2009). Rice husk ash as an effective adsorbent: Evaluation of adsorptive characteristics for Indigo Carmine dye. *Journal of Environmental Management*, **90**, 710–720.
- Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica, and platinum. *Journal of American Chemical Society*, **40**, 1361–1368.
- Leechart, P., Nakbanpote, W. ve Thiravetyan, P. (2009). Application of waste wood-shaving bottom ash for adsorption of azo reactive dye. *Journal of Environmental Management*, **90**, 912–920.
- Li, Y., Zhang, J., Zhang, C., Wang, L. ve Zhang, B. (2008). Biosorption of methylene blue from aqueous solution by softstem bulrush (*Scirpus tabernaemontani* Gmel.). *Journal of Chemical Biotechnology*, **83**, 1639–1647.
- Lian, L., Guo, L. ve Guo C. (2009). Adsorption of Congo red from aqueous solutions onto Ca-bentonite. *Journal of Hazardous Materials*, **161**, 126–131.
- Mao, J., Won, S.W., Vijayaraghavan, K. ve Yun, Y.S. (2009). Surface modification of *Corynebacterium glutamicum* for enhanced Reactive Red 4 biosorption. *Bioresource Technology*, **100**, 1463–1466.
- Mane, V.S., Mall, I.D. ve Srivastava, V.C. (2007). Kinetic and equilibrium isotherm studies for the adsorptive removal of Brilliant Green dye from aqueous

- solution by rice husk ash. *Journal of Environmental Management*, **84**, 390-400.
- Marungrueng, K. ve Pavasant, P. (2006). Removal of basic dye (Astrazon Blue FGRL) using macroalga *Caulerpa lentillifera*. *Journal of Environmental Management*, **78**, 268–274.
- Mehta, S.K. ve Gaur, J.P. (2005). Use of algae for removing heavy metal ions from wastewater: progress and prospects. *Critical Reviews in Biotechnology*, **25**, 113-152.
- Mittal, A. K. ve Gupta, S. K. (1996). Biosorption of cationic dyes by dead macro fungus *Fomitopsis carnea*: batch studies. *Water Science Technology*, **34**, 157–81.
- O'Mahony, T., Guibal, E. ve Tobin, J. M. (2002). Reactive dye biosorption by *Rhizopus arrhizus* biomass. *Enzyme Microbial Technology*, **31**, 456–63.
- Onyanha, D., Mavura, W., Ngila, J. C., Ongoma, P. ve Chacha, J. (2008). Studies of chromium removal from tannery wastewaters by algae biosorbents, *Spirogyra condensata* and *Rhizoclonium hieroglyphicum*. *Journal of Hazardous Materials*, **158**, 605–614.
- Özer, A., Akkaya, G.ve Turabik, M. (2005). Biosorption of Acid Red 274 (AR 274) on *Enteromorpha prolifera* in a batch system. *Journal of Hazardous Materials*, B, **126**, 119–127.
- Özer, A., Akkaya, G. ve Turabik, M. (2006). Biosorption of Acid Blue 290 (AB 290) and Acid Blue 324 (AB 324) dyes on *Spirogyra rhizopus*. *Journal of Hazardous Materials*, **135**, 355-364.
- Polman, J.K. ve Breckenridge, C.R. (1996). Biomass-mediated binding and recovery of textile dyes from waste effluents. *Textile Chemical Colour*, **28**, 31–5.
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R. ve 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.
- Sadettin, S. ve Dönmez, G. (2006). Biocummulation of reactive dyes by thermophilic cyanobacteria. *Process Biochemistry*, **41**, 836-841.

- Şener, S. (2008). Use of solid wastes of the soda ash plant as an adsorbent for the removal of anionic dyes: Equilibrium and kinetic studies. *Chemical Engineering Journal*, **138**, 207-214.
- Tatlı, A.İ. (2003). Çeşitli tekstil boyarmaddelerinin adsorbdiyön/biyosorbsiyönunun karşılaştırılmalı olarak incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.
- Tezer, S. (2002). Tekstil endüstrisi atıksularında yer alan reaktif boyların biyosorbsiyönunun incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.
- Vijayaraghavan, K. ve 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**, 726–732.
- Walker, G.M., Hensen, L., Hanna, J.A. ve Allen, S.J. (2003). Kinetics of reactive dye adsorption onto dolomite sorbents. *Water Research*, **37**, 2081–2089.
- Wang, J. ve Chen, C. (2009). Biosorbents for heavy metals removal and their future. *Biotechnology in Advance*, **27**, 195–226.
- Weber, W.J. ve Morris, J.C. (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution, *Journal of the Sanitary Engineering Division American Society of Civil Engineering*, **89**, 31–59.