

**GAZİANTEP ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FABRİKA ATIK SULARINDAKİ BOYALARIN (RED 120  
VE YELLOW 81) *SPIROGYRA MAJUSCULA* İLE  
ARITIMI**

**BİYOLOJİ BÖLÜMÜ  
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**MEHMET YAVUZATMACA  
Haziran 2009**

**Fabrika Atık Sularındaki Boyaların (Red 120 ve Yellow 81)  
*Spirogyra majuscula* ile Arıtımı**

**Gaziantep Üniversitesi  
Biyoloji Bölümü  
M.Sc. Tezi**

**Danışman  
Yrd. Doç. Dr. Abuzer ÇELEKLİ**

**Mehmet YAVUZATMACA  
Haziran 2009**

GAZİANTEP ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ  
BİYOLOJİ ANA BİLİM DALI

Tezin Adı : Fabrika atık sularındaki boyaların (Red 120 ve  
Yellow 81) *Spirogyra majuscula* ile arıtımı  
Öğrencinin Adı Soyadı : Mehmet YAVUZATMACA  
Tez Savunma Tarihi : 26 Haziran 2009

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 tarafımda (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 bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri:

Prof. Dr. Mehmet ÖZASLAN \_\_\_\_\_

Doç. Dr. Hüseyin BOZKURT \_\_\_\_\_

Doç.Dr. Filiz ÖZBAŞ GERÇEKER \_\_\_\_\_

Yard. Doç. Dr. K. Bülent BELİBAĞLI \_\_\_\_\_

Yard. Doç. Dr. Abuzer ÇELEKLİ \_\_\_\_\_

*annem*

*Zahide YAVUZ ATMACA'ya*  
*ithafen...*

## ÖZET

### FABRİKA ATIKSULARINDAKİ BOYALARIN (RED 120 VE YELLOW 81) *Spirogyra majuscula* İLE ARITIMI

YAVUZATMACA Mehmet  
Yüksek Lisans Tezi, Biyoloji Bölümü  
Tez Yöneticisi: Yard. Doç. Dr. Abuzer ÇELEKLİ  
Haziran 2009, 64 sayfa

Çalışmada, *Spirogyra majuscula* (alg) kullanılarak tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan reaktif boyalardan Reactive Red ((RR) 120), ve Reactive Yellow ((RY) 81) uzaklaştırılması araştırılmıştır. Farklı başlangıç pH düzeyleri ve boya konsantrasyonları reaktif boyaların alg üzerinde biyosorbsiyon kapasitesini önemli derecede ( $p<0,01$ ) etkilemiştir. Reaktif boyaların ortamdaki uzaklaştırılması en fazla pH 3'te olduğu görülmüştür. Başlangıç boya konsantrasyonları ve etkileşim zamanındaki artış ile uzaklaştırılan boya miktarı doğrusal ( $p<0,01$ ) olarak artmıştır. Çalışmada, kinetik biyosorbsiyon durumu pseudo ikinci mertebe kinetik modeli ile iyi açıklanmıştır. Langmuir, Freundlich ve Redlich-Peterson adsorpsiyon modellerinin  $R^2$  değerleri 0,90'ten yüksek olup, dengedeki reaktif boyaların biyosorbsiyon verilerini iyi tanımlamışlardır. Çalışmalar sonucunda, her iki reaktif boyanın etkili bir şekilde kurutulmuş algal biyokütle üzerine adsorplandığını göstermiştir. Sonuç olarak, *S. majuscula* şüphesiz bu reaktif boyaların fazla maliyet olmaksızın, ortamdaki uzaklaştırmasında önemli bir potansiyele sahip olduğu görülmüştür.

**Anahtar Kelimeler:** Biyosorbsiyon, Reaktif kırmızı 120, Reaktif sarı 81, *Spirogyra majuscula*

## ABSTRACT

### REMOVAL OF DYES (RED 120 AND YELLOW 81) by *Spirogyra majuscula* FROM FABRIC WASTEWATER

YAVUZATMACA Mehmet

M.Sc. in Biology Department

Supervisor: Assistant Prof. Dr. Abuzer ÇELEKLİ

June 2009, 64 pages

In the study, removal of reactive red (RR) 120, and reactive yellow (RY) 81 which are commonly used dyes in textile industry was investigated by using *Spirogyra majuscula* in batch system. Different initial pH levels and dye concentrations significantly affected ( $p < 0.01$ ) biosorption of reactive dye on the alga. It was found that optimum initial pH value for removing of reactive dyes was 3. Increasing a contact time and initial dye concentrations increased uptake of dyes by green alga linearly ( $p < 0.01$ ). Kinetics of biosorption behavior was well described by pseudo second-order models. Equilibrium data of reactive dyes were very well described by Langmuir, Freundlich and Redlich-Peterson adsorption models, which had higher correlation coefficient,  $R^2$ , than 0.90. Results confirmed that both reactive dyes were effectively adsorbed dried algal biomass by least cost. Consequently, it was observed that *S. majuscula* undoubtedly has a potential for removing of reactive dyes rapidly and efficiently without excessive cost.

**Keywords:** Biosorption, Reactive red 120, Reactive yellow 81, *Spirogyra majuscula*

## 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**,

Tez çalışmam süresince destekleyen ve yardımcı olan **Sayın Doç. Dr. Hüseyin BOZKURT'a** ,

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

Ayrıca, tez çalışmamı bir proje olarak yapılmasının değerli olduğuna karar veren **TÜBİTAK kurumuna ve üyelerine** çok teşekkür ederim. Bu sayede *Spirogyra majuscula* türünün, tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan reaktif boyaların arıtım kapasitesi ortaya çıkarılmıştır.

## İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET.....	iii
ABSTRACT .....	iv
TEŞEKKÜR .....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	viii
TALOLAR DİZİNİ.....	ix
SİMGE VE KISALTMALAR-SEMBOLLER DİZİNİ.....	x
<b>BÖLÜM 1: GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
1.1. Atık suların Genel Özellikleri.....	3
1.1.1. Fiziksel Özellikler .....	3
1.1.2. Kimyasal Özellikler.....	3
1.1.3. Biyolojik Özellikler.....	4
1.2. Atık Suları Arıtma Yöntemleri .....	4
<b>BÖLÜM 2: ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....</b>	<b>9</b>
<b>BÖLÜM 3: MATERYAL VE METOD .....</b>	<b>15</b>
3.1. Algal Biyokütle Hazırlanması .....	15
3.2. <i>Spirogyra majuscula</i> 'nın Sıfır Yük Noktasının Belirlenmesi .....	15
3.3. Boya Çözeltileri .....	16
3.4. Kesikli Ortam Çalışmaları .....	16
3.4.1. Reaktif Kırmızı 120.....	17
3.4.2. Reaktif Sarı 81 .....	17
3.4.3. Tekstil Atık Sularındaki Boyaların Arıtımı.....	17
3.5. Boya Konsantrasyon Analizi .....	18
3.6. Kinetik Modelleme .....	18



3.7. Denge Modellemesi .....	19
3.8. Modellerin Hata Analizi .....	20
3.9. İstatistiksel Yöntemler .....	21
<b>BÖLÜM 4: BULGULAR VE TARTIŞMA .....</b>	<b>22</b>
4.1. Adsorbentin Karakterize Edilmesi.....	22
4.2. Reaktif Kırmızı 120'nin <i>Spirogyra majuscula</i> ile Biyosorbsiyonu.....	26
4.2.1. Başlangıç pH Düzeyinin Etkisi .....	26
4.2.2. Başlangıç Reaktif Kırmızı 120 ve Etkileşim Zamanının Etkisi .....	28
4.2.3. Reaktif Kırmızı 120'nin Kinetik Modellemesi .....	31
4.2.4. Reaktif Kırmızı 120'nin Denge Modellemesi .....	34
4.3. Reaktif Sarı 81'in <i>Spirogyra majuscula</i> ile Biyosorbsiyonu.....	40
4.3.1. Başlangıç pH Düzeyinin Etkisi .....	40
4.3.2. Başlangıç Boya Konsantrasyonunun Etkisi .....	42
4.3.3. Reaktif Sarı 81'in Kinetik Modellemesi .....	44
4.3.4. Reaktif Sarı 81'in Denge Modellemesi .....	47
4.4. Tekstil Atık Suyunun <i>Spirogyra majuscula</i> ile Biyosorbsiyonu .....	52
<b>BÖLÜM 5: SONUÇLAR.....</b>	<b>55</b>
<b>BÖLÜM 6: ÖNERİLER.....</b>	<b>57</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>58</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa No

<b>Şekil 4.1</b> Adsorbentin hücre duvarı yüzeyinde bulunan adsorpsiyondan sorumlu fonksiyonel grupları göstermektedir.....	24
<b>Şekil 4.2</b> Biyosorbentin sıfır yük noktası (pH <sub>syn</sub> ) belirlenmesi.....	25
<b>Şekil 4.3</b> Reaktif kırmızı 120'nin yapısı .....	26
<b>Şekil 4.4</b> <i>Spirogyra majuscula</i> 'nın reaktif kırmızı 120'yi tutması üzerine başlangıç pH düzeyinin etkisi ( $C_0$ 100mg/L, 150 devir/dak). .....	27
<b>Şekil 4.5</b> <i>Spirogyra majuscula</i> 'nın reaktif kırmızı 120 tutma kapasitesi üzerine başlangıç boya konsantrasyonu ve etkileşim zamanının pH 3'teki etkisi .....	29
<b>Şekil 4.6</b> <i>Spirogyra majuscula</i> 'nın reaktif kırmızı 120 boyası tutma kapasitesi üzerine başlangıç boya konsantrasyonlarının etkisi .....	30
<b>Şekil 4.7</b> RR 120 adsorpsiyonunun pseudo ikinci merteye kinetik modeli.....	32
<b>Şekil 4.8</b> Reaktif kırmızı 120 boyası biyosorbsiyonunun deneysel ve tahmini izotermi.....	36
<b>Şekil 4.9</b> <i>Spirogyra majuscula</i> 'nın RY 81 boyasını tutmasında başlangıç pH düzeyinin etkisi ( $C_0$ 100 mg/l, 150 devir/dak).....	41
<b>Şekil 4.10</b> <i>Spirogyra majuscula</i> 'nın reaktif sarı 81 boyasını tutma kapasitesi üzerine başlangıç boya konsantrasyonu ve etkileşim zamanının pH 3'teki etkisi .....	43
<b>Şekil 4.11</b> RY 81 adsorpsiyonunun pseudo ikinci merteye kinetik modeli.....	46
<b>Şekil 4.12</b> Reaktif sarı 81 biyosorbsiyon deneysel ve modellemeler sonucu tahmini izotermi.....	50

## TABLolar DİZİNİ

### Sayfa No

<b>Tablo 2.1.</b> Farklı adsorbentlerin maksimum boya tutma kapasiteleri. Başlangıç boya konsantrasyonu ( $C_o$ ; mg/l), adsorbent miktarı ( $M$ ; g/l), adsorbentin maksimum boya tutma kapasitesi ( $q_{max}$ ; mg/g) .....	10
<b>Tablo 4.1</b> Başlangıç reaktif kırmızı 120 konsantrasyonları ve pH düzeyinde, pseudo birinci ve ikinci merteye kinetik model sabitlerinin değerleri .....	33
<b>Tablo 4.2</b> <i>Spirogyra majuscula</i> üzerinde reaktif kırmızı 120'nin adsorpsiyonunun Langmuir, Freundlich ve Redlich Peterson modellerinin parametreleri ve korelasyon katsayıları.....	37
<b>Tablo 4.3</b> Hata fonksiyonları bilgileri .....	38
<b>Tablo 4.4</b> RR 120 adsorpsiyonu için farklı hata fonksiyonlarının değerleri .....	39
<b>Tablo 4.5</b> Dengede, başlangıç pH düzeyinin, <i>Spirogyra majuscula</i> ile tutulan reaktif sarı 81 boya miktarı ( $q_e$ mg/g) üzerine etkisi .....	42
<b>Tablo 4.6</b> Pseudo birinci ve ikinci merteye kinetik modellerin sabitlerinin başlangıç reaktif sarı 81 konsantrasyonlarında ve pH düzeyinde değişimi .....	45
<b>Tablo 4.7</b> Reaktif sarı 81 boyasının <i>Spirogyra majuscula</i> ile adsorpsiyonu için Langmuir, Freundlich ve Redlich-Peterson modellerinin parametreleri ve korelasyon katsayısı .....	49
<b>Tablo 4.8</b> RY 81 adsorpsiyonu için farklı hata fonksiyonlarının değerleri.....	51
<b>Tablo 4.9</b> Atık suyun farklı miktarda <i>Spirogyra majuscula</i> ile 300 dakika süresince 200 nm dalga boyundaki absorbans değerleri .....	52
<b>Tablo 4.10</b> Atık suyun <i>Spirogyra majuscula</i> ile biyosorbsiyon yapılmadan önce (BÖ) ve biyosorbsiyon yapıldıktan sonra (BS) fiziksel ve kimyasal değişkenlerin değerleri .....	54

## SİMGE VE KISALTMALAR-SEMBOLLER DİZİNİ

<b>ANOVA</b>	Varyans analizi
<b>ARE</b>	Ortalama relatif hata
$a_{R-P}$	Redlich-Peterson sabiti (l/mg) <sup>β</sup>
$b$	Langmuir sabiti (l/g)
<b>BOİ<sub>5</sub></b>	Biyolojik oksijen ihtiyacı
$C_{eq}$	Dengede çözültide kalan boya konsantrasyonu (mg/l)
$C_t$	$t$ zamanda çözültide kalan boya konsantrasyonu (mg/l)
$C_o$	Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/l)
<b>FTIR</b>	Frouier Transform Infrared Spectrum
$k_1$	Pseudo birinci mertebe kinetik model sabiti (g mg/dak)
$k_2$	Pseudo ikinci mertebe kinetik model sabiti (g mg/dak)
$K_F$	Freundlich adsorpsiyon kapasitesi [(mg/g) (mg/l) <sup>-1/n</sup> ]
<b>KOİ</b>	Kimyasal oksijen ihtiyacı
$K_{R-P}$	Redlich-Peterson sabiti (l/mg)
$M$	Biyosorbent miktarı (g/l)
<b>MYSS</b>	Marquardt yüzde standart sapma
$n$	Freundlich adsorpsiyon yoğunluğu
<b>ORH</b>	Ortalama relatif hata
<b>ORS</b>	Ortalama relatif standart hata
$pH_f$	Son pH düzeyi
$pH_{syn}$	pH sıfır yük noktası
$pH_i$	Başlangıç pH düzeyi
$q_{eq}$	Dengede birim alg kütlesi başına tutulan boya miktarı (mg/g)
$q_{max}$	Adsorbent kütlesi tarafında tutulan maksimum boya miktarı (mg/g)
$q_o$	Maksimum boya absorpsiyonu (Langmuir model) (mg/g)
$q_t$	$t$ 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>RR</b>	Reaktif kırmızı
<b>RY</b>	Reaktif sarı
$V$	Biyosorbisyon çözülti hacmi (l)

## BÖLÜM 1

### GİRİŞ

Dünya nüfusundaki artışa paralel olarak sanayi kuruluşları, fabrikalar ve diğer endüstriyel üretimlerde artmaktadır. Ağır metal, tekstil, boya, deri işlenmesi, pil yapımı, demir-çelik fabrikaları gibi birçok endüstri tesislerinin faaliyetleri sonucunda oluşan atık suların alıcı ortama gelişigüzel bertaraf edilmesi nedeniyle doğal sular aşırı şekilde kirlenmektedir. Sanayi kuruluşlarından kaynaklanan atık sular önemli miktarda metal, boya ve tuzlar 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 suya zarar verebilecek kontaminasyonların önlenmesi ve kirleticilerden arındırılması gerekmektedir.

Tekstil, boya üretimi, gıda, kâğıt ve kozmetik endüstrilerinden çıkan atık sulardaki boya ve pigmentler Dünya çapında, 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 boyar maddelerden 100.000'nin üzerindeki ticari çeşidinden yılda  $7 \times 10^5$  ton boya üretilmektedir (Zollinger, 1987; Aksu, 2005). Hemen hemen bütün endüstriler tarafından kullanılan boyaların atıkları en önemli atık su problemlerinden birini oluşturmaktadır. Çünkü tekstil atık sularının önemli bir problemi, atıksu pH aralığıdır (2,0-12,0). Mikroorganizmalar, bu ekstrem pH değerlerinde yeterli aktiviteyi gösterememektedir, bu da tekstil atıksularının arıtma sistemlerine verilmeden önce mutlaka ön arıtmadan geçirilmesini zorunlu kılmıştır. Biyolojik arıtım açısından oluşturduğu bir diğer problem ise, suyun yüksek sıcaklıkta olmasıdır. Boyama işlemlerinde genelde yüksek sıcaklıktaki su kullanılmaktadır, fakat bu sular işlem bittikten sonra kanalizasyon aracılığıyla direk arıtma tesisine gönderilmektedir. Yüksek sıcaklıktaki bu suların arıtma tesisine gönderilmeden önce mutlaka sıcaklığı düşürülmelidir (Başbüyük, 1998). Bu atıkların, kimyasal

yapılarının karmaşık olması ve kimyasal oksijen ihtiyacının oldukça fazla olması organizmaları olumsuz yönde etkilemektedir. Çevreye zarar veren atık sulardaki boyalar, sucul yaşamdaki fotosentetik aktiviteyi gerek ışığın suya girişini azaltması gerekse sucul organizmalara toksik etki yapması nedeniyle önemli derecede etkilemektedir (Zollinger, 1987; Banat vd., 1996; Robinson vd., 2001).

Boyalar sentetik orijinli ve karmaşık aromatik moleküler yapıda olup;

- i) anyonik: direkt, asit ve reaktif boyalar,
- ii) katyonik: bazik boyalar ve
- iii) iyonik olmayan: dispers boyalar olarak sınıflandırılır (Banat vd., 1996; Fu ve Viraraghavan, 2001; Aksu, 2005).

Anyonik ve iyonik olmayan boyalardaki kromoforlar çoğunlukla azo grupları olur veya anthrakiyonik 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 bulunmuşlar. Reaktif gruplar çoğunlukla vinil sülfon, 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 görülmüştür (Banat vd., 1996). Bu boyalar, kimyasal olarak stabil olmaları ve biyolojik yıkımlarının çok zor olması nedeniyle konvansiyonel biyolojik atık suların arıtımında etkili olunmamaktadır.

## 1.1 Atıksuların Genel Özellikleri

Atıksuların özellikleri fiziksel, kimyasal ve biyolojik olmak üzere üç ana başlık altında incelenebilir (Weber, 1972; Metcalf ve Eddy, 1991).

### 1.1.1. Fiziksel Özellikler

- Sıcaklık: sucul ekosistemlerdeki biyolojik aktiviteyi, gazların çözünürlüğünü, suyun termal tabakalanmasını, viskozitesini ve yüzey gerilimini etkilemektedir.
- Renk ve bulanıklık: birçok parametre etkisi nedeniyle ışığın suya girişini ve buna bağlı olarak ekosistemlerde ilk üreticilerin gelişimini etkilemektedir. Dolayısıyla sucul besin döngüsü bozulmaktadır.
- Toplam katılar: atık suda çözülmüş ve çözünmemiş maddeleri kapsamaktadır.

### 1.1.2. Kimyasal Özellikler

- Yağ ve gres: havadan sucul ortama gazların difüzyon ile geçişini engellemekte ve ekosistemi önemli derecede etkilemektedir.
- Deterjan ve pestisitler: çok sayıda kimyasal içerdiklerinden canlılar üzerinde toksik etki gösterebilmektedir. Ayrıca köpük oluşumu nedeniyle ortamın biyolojik oksijen ihtiyacını arttırmaktadır.
- Koku ve tat: kirletici parametrelerin ve aerobik/anaerobik aktiviteler sonucunda suyun kokusu ve tadı değişmektedir.
- pH: gerek sucul organizmaların yaşamı için gerekse ortamda maddelerin çözünürlüğünü önemli derecede etkilemektedir. Ayrıca, boyaların biyosorpsiyonunda çok önemli bir değişkendir.
- İletkenlik: çözülmüş maddelerin iyonlarına ayrışmasını gösterir. İstenmeyen maddelerin uzaklaştırılmasında rol oynayan bir faktördür.

- Tuzluluk: ortamın yoğunluğunu, osmotik basıncını ve iletkenliğini etkilemektedir. Sucul yaşamıda yakından etkilemektedir. Biyosorpsiyon çalışmalarında iyonik güç olarak önemli bir etkiye sahiptir.
- Azot, fosfor, ağır metal, radyoaktivite: Sucul ekosistemdeki yaşamı doğrudan etkilemektedirler. Besin tuzlarının miktarı her organizma için farklı olmaktadır. Organizmanın optimum isteğinin altındaki besin tuzları canlının gelişimini sınırlarken yüksek düzeylerde ise toksik etkiye sahip olmaktadır.

### **1.1.3. Biyolojik Özellikler**

Endüstrilerin yoğun gelişmesine paralel olarak atık su problemi artarak önemli çevre sorunlarının ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Fabrikalardan çıkan atık sular alıcı sulara verilmektedir. Buradan derelere, nehirlere, göllere ve denizlere taşınmaktadır. Oysa ülkelerin can damarları olan iç suların korunması ülkelerin amacı olması gerekmektedir. Kirleticilerin taşındığı sularda ekosistemi tahrip etmekte ve hatta bazı yerlerde ekosistemden bahsetmek mümkün olmamaktadır. Bu nedenle atık suların ortama verilmeden önce mutlaka arıtma sistemlerin den geçirilmesi gerekmektedir.

### **1.2. Atık Suları Arıtma Yöntemleri**

Günümüzde, tekstil boya atık suları fiziksel ve kimyasal metotlar ile arıtılmaktadır. Bunlar; kimyasal koagülasyon/flokülasyon, ozonasyon, oksidasyon, iyon değiştirme, irradyasyon, çöktürme ve adsorpsiyonu içermektedir (Robinson vd., 2001). Bu tekniklerin bazılarının sınırlamaları olmasına rağmen, atık su arıtımında etkili oldukları görülmüştür. Bu metotların kullanımı ile beraberinde ortaya çıkan problemler:

- i) Çok fazla kimyasal kullanılması ile biriken yoğun kimyasallı çamur oluşması nedeniyle atık bertaraf problemleri tekrar ortaya çıkması,
- ii) Atık su arıtım tesis maliyetinin pahalı olması,
- iii) Etkili renk redüksiyonunun düşük olması,
- iv) Atık su arıtım tesisine giren atık sulardaki fiziksel ve kimyasal değişkenlere karşı duyarlı olmalarıdır.



Aktif karbon adsorpsiyonu ile atık sulardan boyarların uzaklaştırması en popüler olan fiziko-kimyasal arıtma yöntemidir (Banat vd., 1996; Aksu, 2005). Ancak bu yöntemin uygulanması ve devamlılığının maliyeti çok yüksektir. Alternatif adsorpsiyon sisteminin maliyetini düşürecek pahalı olmayan adsorbentler bulunması için araştırmalar devam etmektedir. Geçen yıllarda, bir takım çalışmalar ile atık sulardaki azo boyaların biyolojik birikimini veya yıkımını yapabilen bazı mikroorganizmalar kullanılmıştır. Bakteri, mantar ve algler gibi geniş mikroorganizmalar içeren geniş boya düzeyleri 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 üretmekte ve bunlar toksik ve karsinojenik olabilmektedir. Bu aminler anaerobik mineralizasyona karşı dirençlidirler. Tekstil atıklarından boyaların uzaklaştırılması için aerobik biyolojik işlemler araştırılmaktadır. Sıvı fermentasyondaki renksizleştirme işleminde beyaz çürükçül funguslar (örneğin, *Phanerochaete chrysosporium*, *Trametes versicolor*, *Coriolus versicolor*) lignin peroksidaz ve manganez bağımlı peroksidaz gibi ekstraselüler enzimler ile birkaç azo boyaların biyodönüşümlerini sağlamak amacıyla, bakteriler (örneğin, *Pseudomonas* suşları ile *Bacillus subtilis* karışım kültürleri) ve mayalar (örneğin, *Klyveromyces marxianus*, *Candida zeylanoides*) kullanılmıştır. Bu mikroorganizmalar dışında lületaşı (Alkan vd., 2004), pamuk (Crini, 2006), dolomit (Walker vd., 2003) gibi çeşitli materyaller boya arıtımında kullanılmıştır.

Mikroorganizmaların iki farklı yöntem ile istenmeyen maddeleri ortamdan uzaklaştırdığı bilinmektedir. Bunlar, enerjiye bağımlı olan mekanizma biyolojik birikim (bioaccumulation) ile enerjiden bağımsız olarak fiziko-kimyasal adsorpsiyon olan biyosorbsiyondur. Biyosorbsiyon, biyosorbent ile boya molekülleri arasındaki doğrusal ilişkiyi işaret etmektedir. Bu terim özellikle hücre duvarında meydana gelen fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon, iyon değiştirme, jelatinleştirme ve mikro presipitasyon gibi çok sayıda işlem için kullanılmaktadır (Aksu ve Tezer, 2000). Biyosorbsiyon, boyaların ortamdan uzaklaştırılması için konvansiyonel işlemlere karşı tavsiye edilen potansiyel alternatif bir yöntemdir. Ancak, bu teknolojinin geliştirilmesi için çok fazla çalışma yapılması gereklidir (Crini, 2006). Bu teknolojinin önemli avantajları, çok düşük boya konsantrasyonlarının

redüksiyonlarında bile etkili olmaları ve pahalı olmayan biyosorbent materyallerin kullanılmasıdır (Aksu, 2005; Crini, 2006). Diğer taraftan yaşayan biyokütle yerine yaşamayan biyolojik kütle tercih edilmesi, organizma için besin gereksinimi ve atıkların toksik problemleri ortadan kalkmış olur. Boyaların kendine özgü kimyasal yapısına bağlı olarak mikroorganizmalar ile olan etkileşimi farklılık göstermektedir. Biyosorbent ile boyalar arasındaki etkileşim hakkındaki mevcut bilgiler sınırlıdır (Crini, 2006). Bilinen bunlar arasındaki bağlanma mekanizmaları fiziksel (örneğin, elektrostatik, Van der Waals güçleri) etkileşimlerden kimyasal bağlanmaya (örneğin, iyonik, kovalent) kadar değişmektedir (Aksu, 2005; Crini, 2006; Bekçi vd., 2009).

Biyosorbisyon mekanizmasında, mikroorganizmaların hücre duvarı özellikleri ve bunların elektrostatik etkileşimleri önemli rol oynamaktadır. Alglerin birçok habitatta bol bulunmaları, kolay ve hızlı gelişimleri gibi birçok nedenlerden 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; Mehta ve Gaur, 2005). Araştırmacılar bu fonksiyonel grupların, atık sulardan istenilmeyen 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 türleri 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., 2009). Boyaların ortamdan uzaklaştırmasında bazı alg türleri; bazik sarı için *Caulerpa scalpelliformis* (Aravindhan vd., 2007), reaktif boyalar için *Chlorella vulgaris* (Aksu ve Tezer, 2005), asit kırmızı 274 için *Enteromorpha prolifera* (Özer vd., 2005) asit mavi 290 ve asit mavi 324 için *Spirogyra rhizopus* (Özer vd., 2006), astrazon mavi FGRL için *Caulerpa lentillifera* (Marungrueng ve Pavasant, 2006), malaşit yeşilin biyosorbisyonu için *Pithophora* sp. (Kumar vd., 2006) ve *Caulerpa racemosa* var. *cylindracea* (Bekçi vd., 2009) kullanılmıştır.

Çalışmada, *Spirogyra majuscula*'nın inaktif biyokütlesi ile tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan reaktif kırmızı (reactive red) 120, ve reaktif sarı (reactive yellow) 81'in atık sularından uzaklaştırılması için kullanılmıştır. *S. majuscula* göl, gölet, baraj, havuz, akarsu, dere, çay gibi farklı sucul ekosistemlerde bol miktarda bulunmaktadır (John vd., 2002; Çelekli vd., 2007). Bu tür tatlı sularda, silindirik hücrelerden oluşmuş, yeşil filamentler halinde bulunmaktadır.

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). Alg türlerinin boya arıtma potansiyellerinde birkaç faktör etkili olmaktadır;

- i) her mikroalg türünün kendine özgü bir yüzey yapısının olması,
- ii) pH, sıcaklık, başlangıç boya konsantrasyonu, tuz, metal iyonları, solüsyonun çalkalanması, gibi fiziko-kimyasal değişkenlerin farklı olması ve
- iii) biyosorbent olarak kullanılan farklı biyokütle miktarının olması arıtım işlemlerinde büyük rol oynamaktadır (Aksu, 2005).

Sanayi bakımından önemli gelişmeler gösteren kentler için atık sular önemli problemlerden biridir. Atık sulardan boya ve türevlerinin arıtımı için çok sayıda fiziko-kimyasal metot kullanılmaktadır. Bu yöntemler ikincil kirleticilerin oluşmasına neden olması, gerekli bir arıtma tesis kurulması ve işlemlerin devamlılığının maliyetlerinin pahalı olması, bazı durumlarda etkili olmaması ve farklı atık sulara karşı arıtımın olmaması nedeniyle sınırlamalar içermektedir. Bu nedenle, mikroorganizmalar boya arıtımında kullanılması ile ilgili yapılan birçok çalışmalarda yer almıştır. Atık sulardan istenilmeyen maddelerin uzaklaştırılmasında, bakteri, mantar, maya ve algler gibi çok sayıda mikroorganizma kullanılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda, biyolojik yöntemlerin kullanılması diğer yöntemlere göre hem daha etkili hem de daha ucuz maliyette olduğu görülmüştür. Bu nedenle, fiziko-kimyasal metotlar ile atık sulardan istenmeyen maddelerin uzaklaştırılmasına alternatif olarak daha etkili ve ekonomik yöntemler geliştirilmeye çalışılmaktadır.

Mikroalgler ile atık sulardan kirleticilerin uzaklaştırılmasına Dünya bazında aşırı önem verilmektedir. Günümüze kadar, mikroalglerin boya uzaklaştırılmasında ancak

biyosorbisyon kapasiteleri araştırılmıştır. Alglerin son yıllarda atık suların arıtımda 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, *S. majuscula*'nın boya arıtım potansiyeli ile ilgili herhangi bir araştırmaya rastlanılmamıştır. *S. majuscula* göl, gölet, akarsu kenarlarında rahatlıkla büyük miktarda bulunması önemli bir tercih nedenidir. Bu çalışmada; tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan reaktif boyalardan RR 120 ve RY 81'in *S. majuscula* ile arıtımı amaçlanmaktadır. Çalışmada türün boyaları ayrı solüsyondan arıtım düzeyi değerlendirilmiştir. Algin farklı boya solüsyonlarının arıtım düzeyleri istatistiksel olarak karşılaştırılmıştır. Çalışma sonucunda boya biyosorbisyon kinetik modellemesi yapılarak boya veya boyaların arıtımı için en uygun şartlar belirlenmiştir. Sanayi şehri olan Gaziantep'te tekstil boyalarının atık sulardan arıtılmasında hem çevre ve sağlık sorunlarının oluşmasını engellenecek hem de ekonomik açıdan ucuz bir yöntem geliştirilecektir.

## BÖLÜM 2

### ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Boyaların biyosorpsiyonu ile ilgili çok sayıda mikroorganizma kullanılarak çok sayıda çalışma tamamlanmıştır. Boya biyosorpsiyon çalışmalarında çoğunlukla algler, bakteriler, funguslar ve mayalar biyosorbent olarak (Tablo 2.1) kullanılmıştır (Aksu, 2005).

Farklı asidik boyaların arıtımında bozulmuş ve bozulmamış *Myrothecum verrucaria* hücreleri kullanılmış ve renk gideriminde boyanın hücre içi kompartımanı incelenmiştir. Ayrıca hücre içi ve hücre dışı grupların boyaya bağlanma kapasitesinin de önemli etken olduğunu ve divalent bir boya olan (acid red)'in monovalent olan (acid orange II)'den daha çok biyosorbente bağlandığı gözlemlenmiştir (Brahimi-Horn vd., 1992).

Polman ve Breckenridge (1996) çalışmalarında filamentli mantarlar, maya mantarları ve bakteriler'den 30 farklı türü reaktif (reactive black 5, reactive blue 19) ve bitki atık akışkanından simule edilmiş sülfür (sulphur black 1) boyasının ortamdaki uzaklaştırılmasında kullanmış ve adsorpsiyon kapasitelerini gözlemlemiştir. 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 ettiğini ve 21 türün reaktif mavi 19 boyasına bağlanma kapasitesi gösterdiğini ve bunun sonucunda boyanın canlı forma karşılık % 71 oranında ölü biyokütleye bağlandığı açıklanmıştır. Bu da ölü formlarda hücre yüzeyinin artmasıyla açıklanmıştır. Fakat 26 türün sülfür siyah 1 boyasını adsorbe ettiğini ve canlı organizmalarda ölü formlara oranla % 54 oranında da daha çok bağlandığını ve bunun nedeni ise boyaların farklı kimyasal yapıda olmalarıyla rapor edilmiştir.

**Tablo 2.1.** Farklı adsorbentlerin maksimum boya tutma kapasiteleri. Başlangıç boya konsantrasyonu ( $C_o$ ; mg/l), adsorbent miktarı ( $M$ ; g/l), adsorbentin maksimum boya tutma kapasitesi ( $q_{max}$ ; mg/g).

Adsorbent	pH	$C_o$	$M$	$q_{max}$	Kaynakça
<i>Phaenibacillus macerans</i>	1	100	1	94,98	Çolak vd., 2009
<i>P. macerans</i>	1	100	1	95,08	Çolak vd., 2009
<i>Aspergillus niger</i>	6,25	0,03	2,98	4,82	Amini vd., 2009
Rice husk ash	5,4	1000	10	65,91	Lakshmi vd., 2009
<i>Laminaria</i> sp.	1	1000	2,5	101,50	Vijayaraghavan ve Yun, 2008
<i>Aspergillus niger</i>	3	-	8	% 88	Khalaf, 2008
<i>Spirogyra</i> sp.	3	-	8	% 85	Khalaf, 2008
<i>Thuja orientalis</i>	1	50-200	1.0	97,06	Akar vd., 2008
<i>Paspalum notatum</i>	8	100	0,4	31,00	Kumar ve Prokodi, 2007
<i>Pithophora</i> sp.	6	100	1	66,40	Kumar vd., 2006
<i>Pithophora</i> sp.	6	100	0,02	59,04	Kumar vd., 2006
<i>Synechococcus</i> sp.	8.5	25,5	-	10,62	Sadettin ve Dönmez, 2006
<i>Phormidium</i> sp.	8.5	24,5	-	2,70	Sadettin ve Dönmez, 2006
<i>Caulerpa lentillifera</i>	-	1280	10	75,80	Marungrueng ve Pavasant, 2006
<i>Chlorella vulgaris</i>	2	800	1	419,50	Aksu ve Tezer, 2005
<i>Spirogyra majuscula</i>	3	750	1	722,44	Bu çalışma
<i>S. majuscula</i>	3	300	1	194,80	Bu çalışma

Hu (1996) çalışmasında gram-negatif (*Aeromonas sp.*, *Pseudomonas luteola* ve *Escherichia coli*) ve gram pozitif (*Bacillus subtilis* ve *Staphylococcus aureus*) bakterileri reaktif mavi, reaktif kırmızı, reaktif menekşe ve reaktif sarı boya arıtımında kullanmıştır. Reaktif boyaların arıtımı için canlı ve otoklavlanmış bakteriler biyosorbent olarak kullanmıştır. Bu çalışmanın sonucunda, otoklavlanmış hücrelerin canlı hücrelere oranla daha çok boya adsorbe ettiğini göstermiştir. Bunun nedeni hücrelerin otoklav da parçalanması sonucu hücre yüzeyinin artması ile açıklanmıştır. Ölü hücrelerde, hücre yüzeyi canlı hücrelere göre daha geniştir. Ayrıca hücre duvarındaki lipit içeriği nedeniyle gram negatiflerin daha çok boya ortamdaki uzaklaştırdığı gözlenmiştir. *Aeromonas sp.* türü başlangıç boya konsantrasyonlarının artması ile maksimum boya adsorpsiyon kapasitesi artmış ve 200 mg/g'a kadar olduğu görülmüştür.

Mittal ve Gupta (1996) çalışmalarında, katyonik boya arıtlarını (örneğin kırmızı BG, orlamar mavi G ve orlamar kırmızı GTL) arıtımında farklı pH düzeyinde *Fomitopsis carnea* (mantar) türü ile ortamdaki uzaklaştırılmasını araştırmışlardır.

Basidiomycota familyasına ait *Phanerochaete chrysosporium* mantar türü katyonik azo bir boya olan kongo kırmızı boyasının biyosorpsiyonunda kullanılmıştır (Tatarko ve Bumpus, 1998). Çalkalamalı kültür ortamında yüksek oranda boya adsorbe ettiği ve bunun sonucunda da % 90 oranında renk giderimi gözlemlenmiştir.

Bustard vd. (1998) çalışmalarında alkolik fermentasyon yapan bir maya olan *Kluyveromyces marxianus* IMB3 ile tekstil endüstrisinde sıklıkla kullanılan remazol siyah B, remazol turkuaz mavi, remazol kırmızı, remazol altın sarısı ve sibakron turuncu boya arıtlarının ortamdaki uzaklaştırılma kapasitelerini incelemiştir. Buna ilaveten 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.

*Rhizopus arrhizus*, sulu solüsyonlardan reaktif anyonik bir boya olan remazol siyah B boyasının arıtımı için kullanılmıştır (Aksu ve Tezer, 2000). Biyosorpsiyon olayında, mantar hücre yüzeyinde bulunan kitin, asidik polisakkaritler, lipitler, aminoasit gibi aktif grupların anyonik boyalardaki vinil sülfan reaktif gruplarıyla

etkileşimi rol oynamıştır. Ayrıca yüksek ve düşük sıcaklık biyosorbentin absorpsiyon kapasitesini önemli derecede etkilemiştir.

*Aspergillus niger*'in, farklı başlangıç pH düzeyinde asit mavi 29 ve bazik mavi 9 boya larını uzaklaştırma kapasitesi çalışılmıştır (Fu ve Viraraghavan, 2000).

Aksu (2001) yaptığı çalışmada reaktif mavi 2 ve reaktif sarı 2 boya larının arıtımı için bakteri ve protozoa içeren çamur kullanmıştır. Aktif çamurun, organik kirleticilerin ortamdan uzaklaştırmak için geniş bir absorpsiyon kapasitesine sahip olduğu gözlemlenmiştir. Adsorpsiyon olayında bakterinin hücre duvarında bulunan asidik polisakaritler, lipitler, aminoasitler ve diğer hücre komponentlerinin sorumlu oldukları belirtilmiştir.

O'Mahony vd. (2002) yaptıkları çalışmada, *Rhizopus arrhizus*'u biyosorbent olarak kullanarak reaktif kırmızı, reaktif mavi 9 ve reaktif turuncu 16 boya larının arıtımını araştırmışlardır. Bu mantarın maksimum boya biyosorpsiyonunu pH 2'de elde ettiklerini rapor etmişlerdir. Biyosorpsiyon olayında biyosorbent pH sıfır yük noktasının ( $pH_{syn}$ ) önemi vurgulanmıştır. Bu  $pH_{syn}$  altındaki pH değerlerinde biyokütle pozitif yüklenmesine ve dolayısıyla anyonik reaktif boya lar ortamdan daha fazla uzaklaştırmasına neden olduğu ifade edilmiştir.

Chu ve Chen (2002) çalışmalarında, bazik sarı 24 arıtımı için aktive edilmiş çamur kullanmışlardır. Çalışmada başlangıç boya konsantrasyonu 50 mg/l'den 300 mg/l'ye çıkarıldığında, boya adsorpsiyonunun 18 mg/g'dan 90 mg/g'a çıktığı görülmüştür.

Dokuz maya türünün (*Saccharomyces cerevisiae*, *Schizosaccharomyces pombe*, *Kluyveromyces marxianus*, *Candida* sp., *Candida tropicalis*, *Candida lipolytica*, *Candida utilis*, *Candida quilliermendii* ve *Candida membranaefaciens*) remazol mavi reaktif boyasını ortamdan uzaklaştırma kapasiteleri araştırılmıştır (Aksu ve Dönmez, 2003). Maya türlerinin boya absorpsiyon kapasitelerinde önemli farklılıklar olduğu belirlenmiştir. Bunun her türün hücre yapılarındaki farklılıklardan ileri geldiği ifade edilmiştir. Hücre duvarları iyon değişim özelliklerine sahip polisakaritleri, proteinleri ve lipitleri içerdiği belirtilmiştir. Organik moleküllerin yapısında bulunan fonksiyonel gruplar (amino, karboksilik, sülfat, fosfat, tiyol vd.) boya ların bağlanmasından sorumlu olup, adsorbent boya arıtım kapasitesinde önemli rol oynadığı rapor edilmiştir.



Mavi yeşil bir alg olan *Spirulina* sp., ağır metallerin ( $Cr^{+3}$ ,  $Cd^{+2}$  ve  $Cu^{+2}$ ) biyosorpsiyonunda kullanılmış ve çalışmanın sonucunda bu türün etkili bir biyosorbent olduğu rapor edilmiştir (Chojnacka vd., 2005).

Özer vd. (2005) yaptıkları çalışmada, yeşil bir alg olan *Enteromorpha prolifera* türünü asit kırmızı 274 boyasının arıtımında biyosorbent olarak kullanmıştır. Ayrıca, tatlı sularda yoğun olarak bulunan yeşil bir alg olan *Spirogyra rhizopus*'un asit mavi 290 ve asit mavi 324 boyalarının biyosorpsiyon kapasitesi araştırılmıştır (Özer vd., 2006). Arıtım işlemlerinde; biyosorbent miktarı, ortam sıcaklığı, başlangıç pH ve boya konsantrasyonlarının alglerin boya biyosorpsiyon kapasitesi üzerine etkileri çalışılmıştır.

Astrazon mavi bazik boyasının ortamdaki uzaklaştırılması için kurutulmuş maya (*S. 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 izotermi kullanarak sonuçları karşılaştırılmıştır (Farah vd., 2007).

Ekonomik ve düşük maliyetli olan badem kabuğu (almond shells), 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 (Methylene Blue) sulu ortamdaki uzaklaştırma kapasitesi incelemiştir (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 solüsyon 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 kullanmıştır (Hameed, vd., 2009). Biyosorpsiyon düzeyi, başlangıç boya konsantrasyonu, etkileşim zamanı ve pH'nın etkileri çalışılmıştır.

## BÖLÜM 3

### MATERYAL VE METOD

#### 3.1. Algal Biyokütle Hazırlanması

Çalışmada kullanılan yeşil bir alg türü olan *Spirogyra majuscula*, Gaziantep Üniversitesi yerleşkesinde bulunan havuzdan ve Kahramanmaraş ilinde bulunan sucul ekosistemlerden toplanmıştır. Alınan örnekler soğuk saklama kaplarında hızlıca laboratuvara getirilmiştir. Gaziantep Üniversitesi, Hidrobiyoloji Laboratuvarı'nda toplanan alg türü mikroskop altında morfolojik karakterlerine göre teşhis edilmiştir. 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, 100 µm göz açıklığına sahip elekten geçirilmiştir. Önceden hazırlanmış olan kuru biyomastan 10 g/l olacak şekilde stok biyosorbent hazırlanmıştır. Deneyler süresince biyosorbent solüsyonları çalışmadan bir gün öncesinden taze olarak hazırlanmıştır.

#### 3.2. *Spirogyra majuscula*'nın Sıfır Yük Noktasının Belirlenmesi

*S. majuscula*'nın sıfır yük noktası belirlenmesi (pH<sub>syn</sub>) (zero point charge) biyosorbent toz ekleme metoduna göre belirlenmiştir (Kumar ve Porkodi, 2007; Li vd., 2008; Çelekli vd., 2009). 100 ml'lik erlen içerisinde 0,5 g biyosorbent ile 50 ml NaCl solüsyonu karıştırılmıştır. İki serilik deneyler 0,1 M ve 0,01 M NaCl solüsyonlarında yürütülmüştür. Kesikli deney solüsyonların başlangıç pH'ları (pH<sub>i</sub>) 0,1 M HCl ve 1,0 M NaOH solüsyonları ile ayarlanmıştır. Erlenler çalkalayıcı üzerinde 150 gli'de 24 saat bekletilmiştir. Çözeltiler dengeye ulaştığında son pH'ları (pH<sub>f</sub>) ölçülmüştür. pH<sub>syn</sub> düzeyi pH<sub>f</sub> karşı pH<sub>i</sub> eğrisinden belirlenmiştir (Kumar ve Porkodi, 2007; Li vd., 2008; Çelekli vd., 2009).

Fourier transform infrared (FTIR) spectrum (Perkin Emler Spectrum 100 FTIR Spectrometer) ile *S. majuscula* analiz edilmiştir. Bu analizler sonucunda boya adsorpsiyonundan sorumlu fonksiyonel gruplar belirlenmiştir.

### 3.3. Boya Çözeltileri

Çalışmalarda reaktif kırmızı (Reactive Red (RR) 120 (Procion Red HE-3B,  $C_{44}H_{24}C_{12}N_{14}Na_6O_{20}S_6$ ) ve reaktif sarı (Reactive Yellow (RY) 81 (Procion Yellow H-E3G) gibi reaktif boyalar (Sigma-Aldrich Chemical Co., St. Louis, USA) kullanılmıştır. Boyaların 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 solüsyonlarının pH'ları ayarlanmıştır. Boya ve biyosorbent solüsyonların pH'ları ayarlandıktan sonra karıştırılmış ve çalışma yapılmıştır.

### 3.4. Kesikli Ortam Çalışmaları

Biyosorbsiyon çalışmaları, 100 ml karışım (10 ml biyosorbent ile 90 ml belirli boya konsantrasyonu) 250 ml'lik erlenlerde sürdürülmüştür. Erlenler çalkalayıcı üzerinde 150 devir/dak döngüde 48 saat bekletilmiştir. Boya solüsyonlarından 5 ml alınarak ilk boya konsantrasyonu ve belirli zaman aralıklarında (0,08, 0,17, 0,25, 0,50, 1, 2, 3, 24 ve 48 saat) solüsyonda kalan boya konsantrasyonları spektrofotometrik olarak belirlenmiştir. Çalışmalarda, boya ile biyosorbent karışımı spektrofotometrik ölçümler yapılmadan önce Sartorius filtrasyon düzeneği (0,45 µm asetat filtreler) yardımı ile biyosorbent karışım solüsyonundan uzaklaştırılmıştır. Tüm deneyler iki kez tekrarlanarak yapılmıştır.

Reaktif kırmızısı (RR) 120 boyası için 515 nm dalga boyunda ve reaktif sarısı (RY) 81 boyası için 350 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.

Çalışma 3 farklı deney bölümünden oluşmaktadır. Bunlar; i) reaktif kırmızı 120 boyasının, ii) reaktif sarı 81 boyasının ve iii) tekstil atık sularından alınan boyaların arıtımını içermiştir.

### 3.4.1. Reaktif kırmızı 120

RR 120 boyasını *S. majuscula* üzerinde uzaklaştırılması farklı başlangıç pH'larda (2, 3, 4 ve 5) ve boya konsantrasyonlarında (25, 50, 75, 100, 150, 300 ve 750 mg/l) çalışılmıştır. RR 120'nin biyosorbsiyonu, 100 ml karışım (biyosorbent ve boya konsantrasyonu) 250 ml'lik erlenlerde çalkalayıcı üzerinde 150 devir/dak döngüde 48 saat sürdürülmüştür. Boya solüsyonlarından 5 ml alınarak ilk boya konsantrasyonu ve belirli zaman aralıklarında (0,08; 0,17; 0,25; 0,50; 1; 2; 3; 24) ve spektrofotometrik olarak belirlenmiştir.

### 3.4.2. Reaktif sarı 81

RY 81 boyasının *S. majuscula* üzerinde uzaklaştırılması farklı başlangıç pH'larda (2, 3, 4 ve 5) ve boya konsantrasyonlarında (25, 50, 75, 100, 150 ve 300 mg/l) çalışılmıştır. RY 81'in biyosorbsiyonu, 100 ml karışım (biyosorbent ile boya konsantrasyonu) 250 ml'lik erlenlerde çalkalayıcı üzerinde 150 devir/dak döngüde 48 saat sürdürülmüştür. Boya solüsyonlarından 5 ml alınarak ilk boya konsantrasyonu ve belirli zaman aralıklarında (0,08, 0,17, 0,25, 0,50, 1, 2, 3, 24 ve 48 saat) solüsyonda kalan boya konsantrasyonları 350 nm dalga boyunda spektrofotometrik olarak belirlenmiştir.

### 3.4.3. Tekstil Atık Sularındaki Boyaların Arıtımı

Gaziantep Organize Sanayi Bölgesindeki arıtma tesisine giren atık sular alınarak Gaziantep Üniversitesi, Biyoloji Bölümü, Hidrobiyoloji Laboratuvarı'na getirilmiştir. Alınan su numunelerinde proje kapsamında çalışılan ve tekstil endüstrisinde çok kullanılan RR 120 ile RY 81 boyaların başlangıç miktarları spektrofotometrik olarak belirlenmiştir. Aynı zamanda, fabrika atık suyunun pH, çözünmüş oksijen, yüzde oksijen, elektrik iletkenliği, toplam katı madde, tuzluluk gibi değişkenler YSI 556 model (USA) çok parametrelili ölçüm cihazı ile belirlenmiştir. Alınan su numunelerinin Biyolojik Oksijen İhtiyacını (BOİ<sub>5</sub>) belirlemek için etüvde 5 gün bekletilmiştir (Wetzel ve Likens, 2000). Daha sonra su örneklerinin çözünmüş oksijen miktarları YSI 556 MPS model cihaz ile ölçülmüştür. Ayrıca su örneklerinin kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) belirlenmiştir. Hidrobiyoloji Laboratuvarı'na getirilen su numunelerinin, standart kimyasal analizleri yapılmıştır (APHA, 1989).

### 3.5. Boya Konsantrasyon Analizi

Spektrofotometrik olarak solüsyonda 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.

$$q_t = \frac{(C_o - C_t) * V}{M} \quad (3.1)$$

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

$$q_{eq} = \frac{(C_o - C_e) * V}{M} \quad (3.2)$$

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

### 3.6. Kinetik Modelleme

Biyokütle aracılığıyla sıvı solüsyonlardan 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 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; Aravindhana vd., 2007; Bekçi vd., 2009). Çalışmamızda, RR 120 ve RY 81 boyalarının kinetik adsorpsiyonları tanımlamak için yaygın olarak kullanılan pseudo birinci (first) ve ikinci (second) mertebe kinetik modelleri tercih edilmiştir.

Pseudo birinci mertebe kinetik model (Lagergren, 1898) eşitliği aşağıdaki gibidir.

$$\frac{dq}{dt} = k_1 (q_{eq} - q) \quad (3.3)$$

Burada,  $q$  biyosorbent ile herhangi  $t$  zamandaki adsorplanan boya miktarı (mg/g),

$k_1$  (g mg/dk) pseudo birinci merteye kinetik model sabitidir. Eşitlik (3.3)  $t = 0$ 'da  $q = 0$  ve  $t$  zamanda  $q_t$  konulduğu zaman aşağıdaki eşitlik (3.4) oluşur;

$$\log(q_{eq} - q_t) = \log q_{eq} - \frac{k_1}{2.303} t \quad (3.4)$$

Pseudo ikinci merteye kinetik model (Ho ve Mckay, 1999)

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_{eq} - q_t)^2 \quad (3.5)$$

Eşitlikten,  $k_2$  (g mg/dk) pseudo ikinci merteye sabitidir. Eşitliğe (3.5)'e  $t = 0$ 'da  $q = 0$  ve  $t$  zamanda  $q_t$  konulduğu zaman aşağıdaki eşitlik (3.6) oluşur;

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{eq}^2} + \frac{t}{q_{eq}} \quad (3.6)$$

Burada,  $q_{eq}$  ve  $q_t$  (mg/g) birim biyosorbent ile sırasıyla dengede ve herhangi  $t$  zamandaki adsorplanan boya miktarıdır. Kinetik model parametreleri ( $q$  ve  $k_2$ )  $t/q$  karşı  $t$  çizilen grafik eğrisinin eğiminden bulunabilmektedir (Ho ve Mckay, 1999).

### 3.7. Denge Modellenmesi

Dengedeki verilerin modelleme çalışmaları adsorbentın boya uzaklaştırma kapasitesi ile ilişkilidir. Adsorpsiyon ile ilgili bilgiler atık sularda istenilmeyen maddelerin uzaklaştırmasında adsorbentın tasarımı ve değerlendirilmesi için gereklidir. Denge, solüsyonda kalan istenilmeyen 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 parametrelili modellerin kullanıldığı göze çarpmaktadır (Aksu, 2005; Mehta ve Gaur, 2005; Çelekli vd., 2009). Sıklıkla kullanılan modeller Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich, Redlich-Peterson, Brunauer-Emmet-Teller (BET) ve Radke-Präusnitz'dir (Aksu, 2005; Mehta ve Gaur, 2005).

Langmuir modeline göre (Langmuir, 1918) katı yüzey sınırlı sayıda tanımlanan bölgelere sahip olup yüzeyde homojen dağıldığını farz etmektedir. Langmuir eşitliği;

$$\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{1}{q_0 b} + \frac{C_{eq}}{q_0} \quad (3.7)$$

Burada  $C_{eq}$  dengedeki solüsyonda kalan boya konsantrasyonu (mg/l),  $q_{eq}$  (mg/g) dengede birim algal biyokütle başına adsorplanan boya miktarıdır,  $q_0$  (mg/g) ve  $b$  (l/g) Langmuir sabitleridir. Parametreler  $C_{eq}/q_{eq}$  karşı  $C_{eq}$  çizilen eğriden hesaplanabilmektedir.

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

$$q_{eq} = K_F C_{eq}^{1/n} \quad (3.8)$$

Burada,  $K_F$  ve  $n$  Freundlich sabitleri olup sırasıyla adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon yoğunluğu ile ilgilidir (Freundlich, 1906).  $K_F$  ve  $n$   $\ln q_{eq}$  karşı  $\ln C_{eq}$  için çizilen eğrinin eğiminden tahmin edilmektedir.

Redlich-Peterson denklemi, Langmuir veya Freundlich denkleminin uygunluğunu geliştirmek üzere düzenlenmiş bir modeldir (Redlich ve Peterson, 1959). Redlich-Peterson eşitliği:

$$q_{eq} = \frac{K_{RP} C_{eq}}{1 + a_{RP} C_{eq}^\beta} \quad (3.9)$$

Burada,  $K_{R-P}$ ,  $a_{R-P}$  ve  $\beta$  Redlich-Peterson parametreleridir.  $\beta$ 'nin değeri 0 ile 1 arasındadır.  $\beta=1$  değeri için Redlich-Peterson denklemi Langmuir formuna dönüşmektedir (Redlich ve Peterson, 1959).

### 3.8. Modellerin Hata Analizi

*S. majuscula* 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 kullanılan hata fonksiyonları: ortalama relatif hata (ORH) (Kapoor ve Yang, 1989); ortalama relatif standart hata (ORS) (Han vd., 2009); Marquardt yüzde standart sapma hata fonksiyonu (MYSS) (Marquardt, 1963).



### 3.9. İstatistiksel Yöntemler

Çalışma boyunca uzaklaştırılan boyaların miktarları başlangıç boya konsantrasyonlarında ve farklı pH'larda önemli farklılıklar 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 ilişkisini 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) *S. majuscula*'nın karakterizasyonu ve pH sıfır yük noktasının belirlenmesi,
- ii) *S. majuscula* ile reaktif kırmızı 120'nin ortamdan uzaklaştırılması,
- iii) *S. majuscula* ile reaktif sarı 81'in ortamdan uzaklaştırılması,
- iv) *S. majuscula* ile tekstil fabrikalarından alınan atık sulardaki reaktif boyaların (reaktif kırmızı 120 ve reaktif sarı 81) ortamdan uzaklaştırılmasını içermektedir.

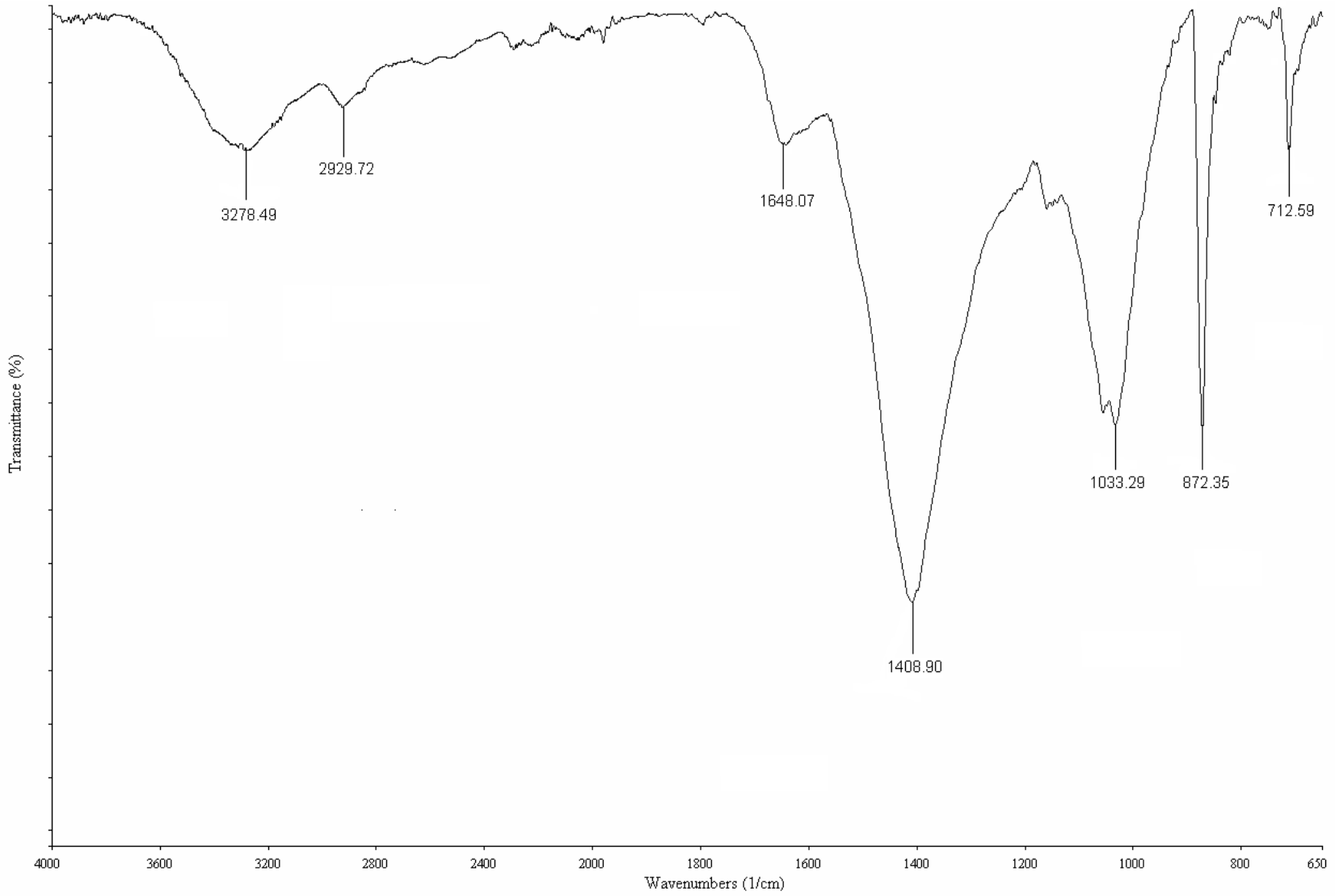
#### 4.1. Adsorbentin Karakterize Edilmesi

Çalışmalarda kullanılan yeşil bir alg türü *Spirogyra majuscula*, Gaziantep Üniversitesi yerleşkesinde bulunan havuzdan ve Kahramanmaraş ilinde bulunan sucul ekosistemlerden temin edilmiştir. *S. majuscula* türü morfolojik karakterlerine göre tanımlanmıştır (John vd., 2002; Çelekli vd., 2007). Bu tür silindirik hücreleri içeren yeşil filamentli yapıya sahip bir algtir. Hücrelerin başlıca özellikleri;

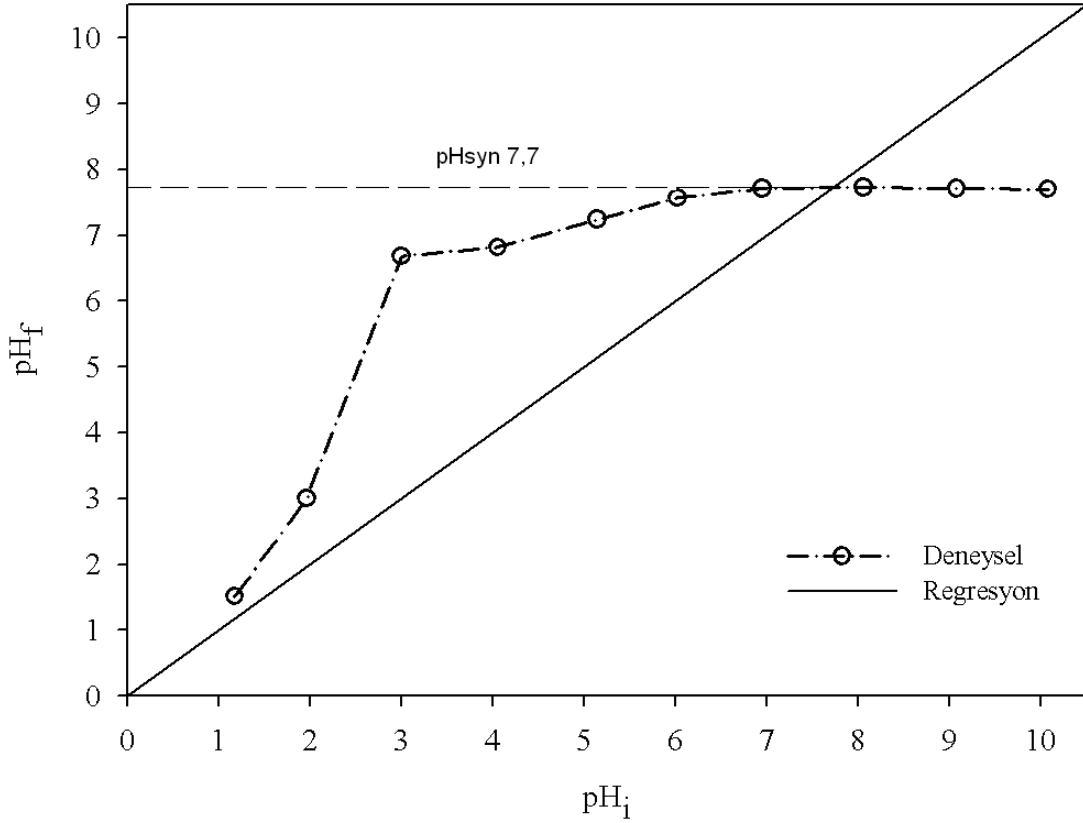
- i) 54–62 µm eninde, 95–117 µm uzunluğunda olması,
- ii) hücre sonundaki duvarın düz olması,
- iii) hücrede 3 ile 5 adet kloroplast bulunması ve spiral kloroplast 1 ile 3 döngüye sahip olması,
- iv) konjugasyon tüpü her iki gametangiyumdan oluşması,
- v) zigosporeleri mercek şeklinde, dış kısmı düz olup 58-60 µm eninde, 46-53 µm uzunluğunda olmasıdır (John vd., 2002; Çelekli vd., 2007; Çelekli vd., 2009).

RR 120 ve RY 81'in *S. majuscula* ile adsorpsiyonu; adsorbentin hücre yüzeyinde bulunan fonksiyonel gruplarının belirlenmesi son derece önemlidir. FTIR analizi sonucunda tespit edilen algal fonksiyonel gruplar Şekil 4.1'de gösterilmektedir. Analiz sonuçlarına göre 3278 cm<sup>-1</sup>'deki pik –OH ve –NH<sub>2</sub> gruplarını işaret etmektedir (Vijayaraghavan ve Yun, 2008; Arief

vd., 2008; Onyanca vd., 2008; Çelekli vd., 2009). Ayrıca 2929  $\text{cm}^{-1}$  ve 1648  $\text{cm}^{-1}$ '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., 2009). 1408  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bant ise amid ve sülfamid grupları göstermektedir (Arief vd., 2008; Çelekli vd., 2009). 1033 ve 872  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pikler ise  $-\text{C}-\text{O}$  türevlerini ve aromatik  $-\text{CH}$  türevlerini göstermektedir (Arief vd., 2008; Bekçi vd., 2009; Çelekli vd., 2009). FTIR sonuçları, reaktif boyaların adsorpsiyonunda, adsorbentin hücre duvarında bulunan amin ve amid fonksiyonel grupların sorumlu olduğunu göstermektedir. *Lentinus sajor-caju* ile RR 120 boyasının biyosorpsiyonunda da benzer sonuçlar rapor edilmiştir (Arıca ve Bayramoğlu, 2007).



**Sekil 4.1** Adsorbentin hücre duvarı yüzeyinde bulunan adsorpsiyondan sorumlu fonksiyonel grupları göstermektedir.

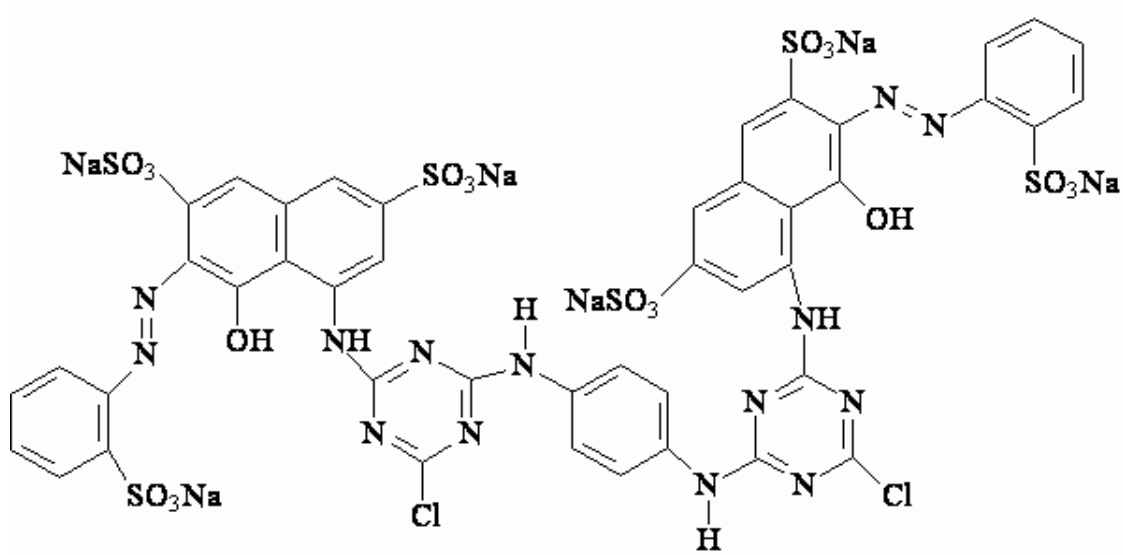


**Şekil 4.2.** Biyosorbentin sıfır yük noktası ( $pH_{syn}$ ) belirlenmesi.  $pH_i$  ve  $pH_f$  sırasıyla solüsyonun başlangıç ve son pH'sını göstermektedir.

Biyosorbentin pH sıfır yük noktası ( $pH_{syn}$ ) (zero point charge,  $pH_{zpc}$ ) adsorpsiyon mekanizmasını anlaşılması için kullanılan bir yöntemdir (Kumar ve Porkodi, 2007; Li vd., 2008; Çelekli vd., 2009). *S. majuscula* ile yürütülen çalışmada solüsyonun başlangıç pH ( $pH_i$ ) ile dengede pH ( $pH_f$ ) arasındaki ilişki Şekil 4.2'de gösterilmektedir. Çalışma sonucunda, *S. majuscula*'nın  $pH_{syn}$ 'sı 7,7 olarak bulunmuştur. Biyosorbentin pH sıfır yük noktasında, adsorblanan moleküller arasındaki elektrostatik itme kuvveti minimum düzeydedir. Solüsyon pH'sı  $pH_{syn}$  küçük olduğu zaman biyosorbentin yüzeyi pozitif yüklenererek elektrostatik atraksiyon kuvveti sayesinde daha çok boya adsorbe edebilecektir. Diğer taraftan solüsyon pH'sı  $pH_{syn}$  daha yüksek olduğu zaman, biyosorbent yüzeyi negatif yüklenererek elektrostatik itme kuvveti nedeniyle adsorpsiyon kapasitesini azaltmaktadır.

## 4.2. Reaktif Kırmızı 120'nin *Sprigryra majuscula* ile Biyosorbsiyonu

Tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan reaktif kırmızı (RR) 120'nin sulu ortamdan *S. majuscula* ile uzaklaştırılması araştırılmıştır. Çalışmada, türün biyosorbsiyon kapasitesi farklı pH düzeylerinde ve başlangıç boya konsantrasyonlarında araştırılmıştır. RR 120'nin yapısı Şekil 4.3'de gösterilmektedir.



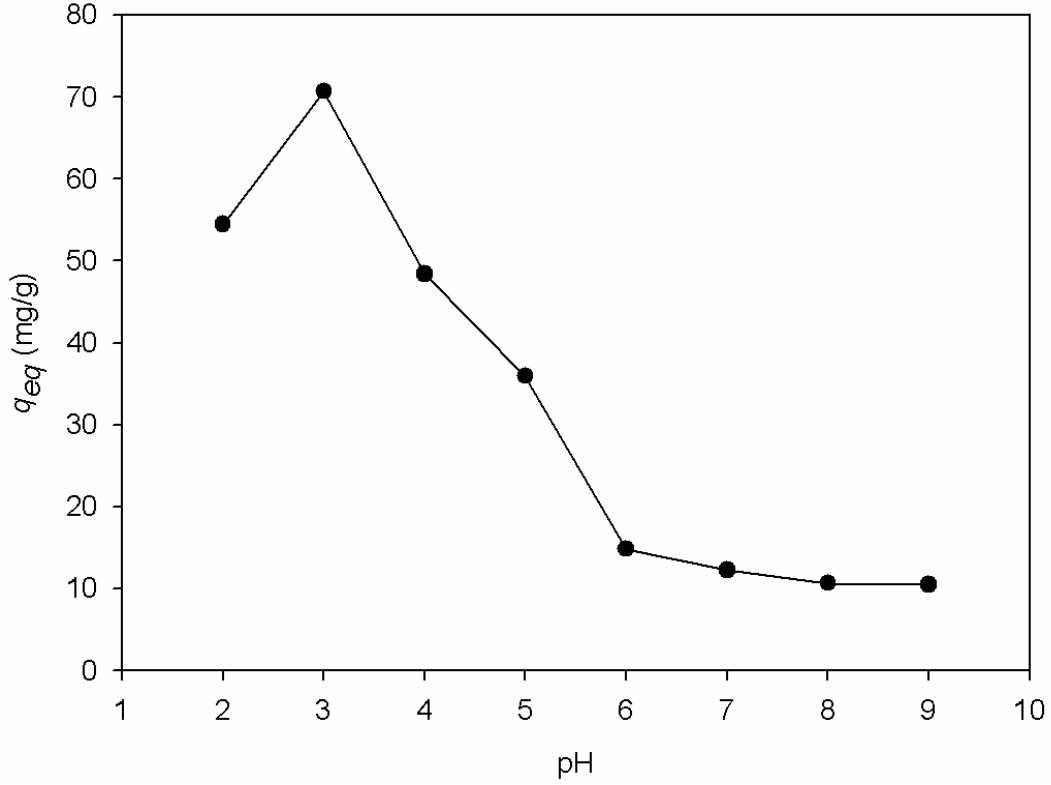
Şekil 4.3. Reaktif kırmızı 120'nin yapısı.

### 4.2.1. Başlangıç pH Düzeyinin Etkisi

Adsorpsiyon çalışmalarında, pH önemli bir çevresel faktör olup hem solüsyondaki boyaların kimyasını hem de ayrışmalarını etkilemektedir. Ayrıca, oksidasyon-redüksiyon potansiyeli, çökelme ve hidroliz gibi solüsyonların özelliklerini de önemli derecede etkilemektedir. Bu nedenle pH düzeyi sadece boyaların özelleştirilmesini ve adsorpsiyon mevcudiyetlerini değiştirmekle kalmaz aynı zamanda biyosorbentin sorbsiyon kapasitesini de etkilemektedir (Crini, 2006; Özer vd., 2006; Aravindhan vd., 2007).

Reaktif kırmızı (RR) 120'nin sulu ortamdan *S. majuscula* ile adsorpsiyonu üzerinde pH düzeyinin etkisi 100 mg/l başlangıç boya konsantrasyonunda çalışılmıştır (Şekil 4.4).

Başlangıç pH'sının 2 ile 9 arasındaki değişim, algin boya adsorpsiyon miktarını önemli derecede ( $p < 0,01$ ) etkilediği görülmüştür. RR 120'nin biyosorpsiyon miktarı pH 2 ile 5 arasında diğer pH düzeylerine göre daha fazla olmuştur. Bu nedenle bundan sonra yapılacak olan çalışmalarda pH 2, 3, 4 ve 5 seçilmiştir.



**Şekil 4.4.** *Spirogyra majuscula*'nın reaktif kırmızı 120'yi tutması üzerine başlangıç pH düzeyinin etkisi ( $C_0$  100 mg/l, 150 devir/dak.).

Şekil 4.4'de açıkça görüldüğü gibi, aynı zamanda Tukey HSD testinin sonucuda en fazla boya adsorpsiyonu ( $p < 0,01$ ) pH 3'te olduğunu göstermektedir. Benzer olarak, asit kırmızı 274 optimum biyosorbsiyonu *Enteromorpha prolifera* (Özer vd., 2005) ve *Spirogyra rhizopus* (Özer vd., 2006) için asidik solüsyonlarda ulaşılmıştır. Alg türleri dışında, *Lentinus sajor-caju* reaktif kırmızı 120 (Arıca ve Bayramoğlu, 2007) ve *Escherichia coli* reaktif kırmızı 22 boyasının (Hu, 1996) en fazla pH 3'te adsorbe ettikleri rapor edilmiştir.

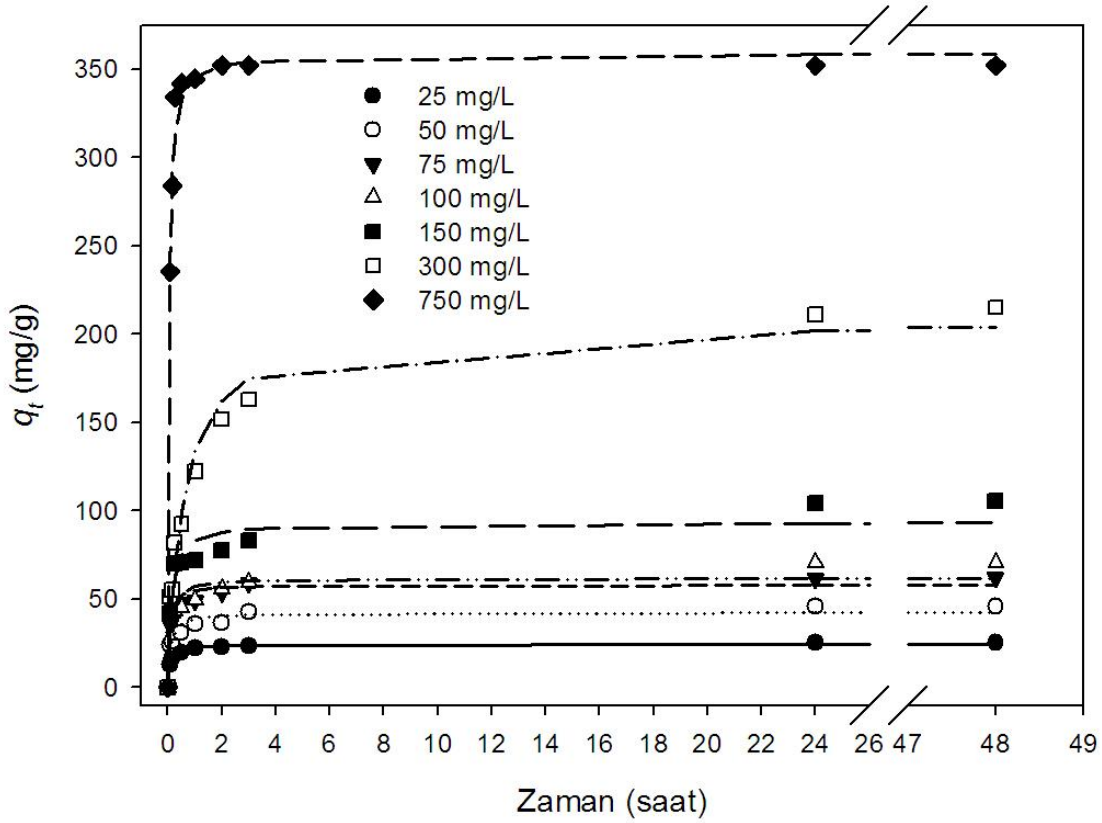
Biyosorpsiyon işlemlerinde biyosorbentin pH sıfır yük noktası ( $pH_{syn}$ ) önemli rol oynamaktadır (Li vd., 2008; Çelekli vd., 2009; Lakshmi vd., 2009). RR 120'nin biyosorpsiyonunda kullanılan pH düzeyi (pH 2-5) biyosorbentin  $pH_{syn}$ 'dan daha küçüktür.

Solüsyonun pH'sı  $pH_{syn}$  daha küçük olduğu zaman *S. majuscula*'nın yüzeyinde bulunan çok sayıdaki reaktif grup, ortamda fazla bulunan  $H^+$  iyonları ile pozitif olarak yüklenmektedir. Bu durum RR 120 biyosorbsiyonunu desteklemektedir. Ancak Aksu ve Tezer (2005) ve Çelekli vd. (2009) belirttiği gibi biyosorpsiyon mekanizmasını sadece pH faktörü ile açıklamak çok zordur.

#### 4.2.2. Başlangıç Reaktif Kırmızı 120 ve Etkileşim Zamanının Etkisi

Başlangıç boya konsantrasyonu, sulu faz ile katı faz arasında boyanın transferi üzerinde önemli bir güç sağlanmaktadır (Aksu, 2005; Marungrueng ve Pavasant, 2006). RR 120'nin *S. majuscula* üzerinde adsorpsiyonu 25, 50, 75, 100, 150, 300 ve 750 mg/l başlangıç konsantrasyonlarında çalışılmıştır. Yukarıda ifade edilen başlangıç boya konsantrasyonu ve etkileşim zamanının birim algal kütle başına adsorplanan boya konsantrasyonuna ( $q_t$ , mg/g) etkisi Şekil 4.5'te gösterilmiştir. Başlangıç boya konsantrasyonunun yükseltilmesi sonucunda yeşil alg tarafından tutulan RR 120 miktarının istatistiksel olarak önemli derecede artmasına ( $p < 0,01$ ) neden olmuştur. Daha önceki yapılan biyosorpsiyon çalışmalarında, bazık sarı için *Caulerpa scalpelliformis* (Aravindhan vd., 2007), remazol siyah B için *Rhizopus arrhizus* (Aksu ve Tezer, 2000), malaşit yeşil için *Pithophora* sp. (Kumar vd., 2006) ve *Caulerpa racemosa* var. *cylindracea* (Bekçi vd., 2009) gibi benzer sonuçlar elde edilmiştir. Çalışmada, deneyin yapıldığı bütün başlangıç boya konsantrasyonlarında birim alg kütlesi başına en fazla boya miktarı ( $q_t$ , mg/g) pH 3'te olmuştur.





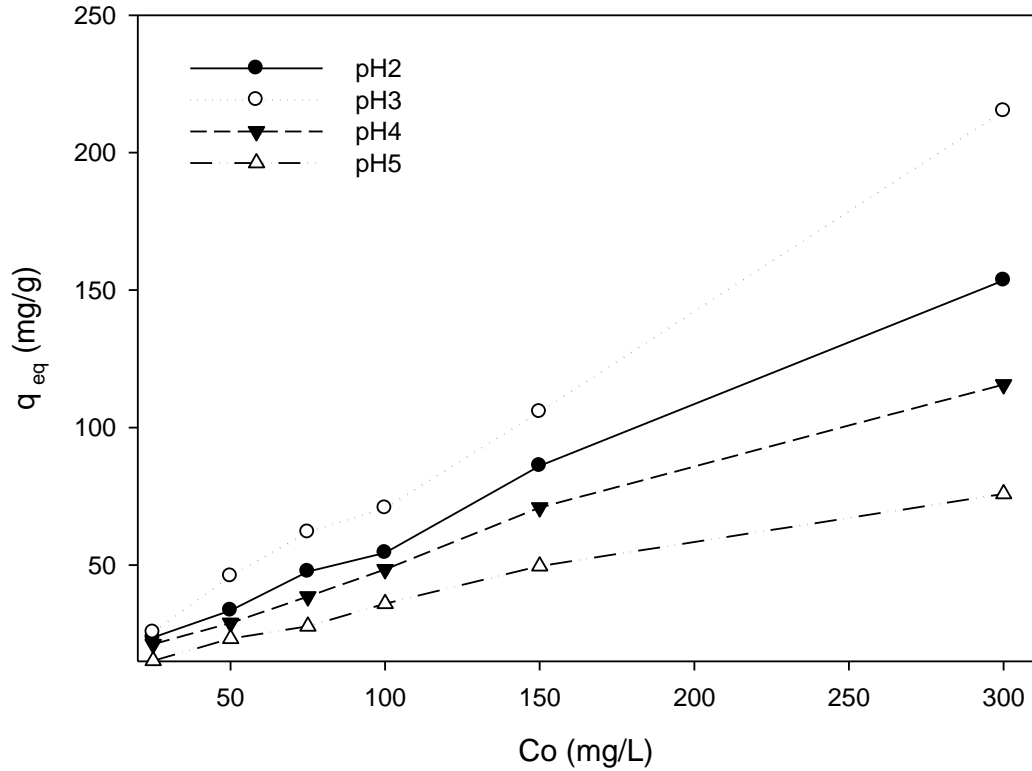
**Şekil 4.5.** *Spirogyra majuscula*'nın reaktif kırmızı 120'yi tutma kapasitesi üzerine başlangıç boya konsantrasyonu ve etkileşim zamanının pH 3'teki etkisi. Çizgiler pseudo ikinci mertebe kinetik modelleme sonucunda hesaplanan değerleri göstermektedir.

Çalışmanın ilk 90 dakikasında RR 120 boyasını *S. majuscula* tarafından hızlı bir şekilde ortamdan uzaklaştırmıştır (Şekil 4.5). Bundan sonra boya uzaklaştırma oranı gittikçe azalmakta ve statik denge durumuna gelinceye kadar devam etmektedir. Düşük boya konsantrasyonlarının ortamdan uzaklaştırması 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 vd., 2006) ve *Pithophora* sp. (Kumar vd., 2006) ile malaşit yeşilin uzaklaştırılmasında da benzer sonuçlar elde edilmiştir.

Deney sonucunda,  $q_t$  değerleri; 25 mg/l'de 24,52 mg/g; 50 mg/l'de 45,95 mg/g; 75 mg/l'de 61,94 mg/g; 100 mg/l'de 70,68 mg/g; 150 mg/l'de 105,72 mg/g; 300 mg/l'de 214,88 mg/g

boya alg üzerinde tutulmuştur (Şekil 4.5). Çalışmanın pH 5 denemesinde, bütün başlangıç boya konsantrasyonları için en düşük  $q_t$  değerleri kaydedilmiştir.

*S. majuscula*'nın deney sonunda RR 120 boya tutması ( $q_{eq}$ , mg/g) ile başlangıç boya konsantrasyonları ( $C_o$ , mg/l) arasındaki ilişki Şekil 4.6'da verilmiştir. Başlangıç boya konsantrasyonu 25 mg/l'den 750 mg/l'ye arttırıldığı zaman, deney sonunda alg üzerinde tutulan boya miktarı 25,52 mg/g'dan 351,97 mg/g'a kadar arttığı ( $p<0,01$ ) görülmüştür.



**Şekil 4.6.** *Spirogyra majuscula*'nın reaktif kırmızı 120 boyasını tutma kapasitesi üzerine başlangıç boya konsantrasyonlarının etkisi.

Çalışmada kullanılan yeşil alg türü, yüksek boya konsantrasyonunda doyumluğa ulaşmamış ve 750 mg/l başlangıç boya konsantrasyonunda bile ortamdan RR 120'nin uzaklaştırılmasına devam etmiştir (Şekil 4.6). Burada, boya adsorbilecek algal biyosorbent üzerindeki fonksiyonel grupların mevcut olabileceği işaret etmektedir. Bir başka ifade ile biyosorbentin RR 120 boyasını tutma doyumluğuna 750 mg/l de bile ulaşılmamış olmasıdır. Bu da reaktif boya artımı için çalışılan algin iyi bir potansiyele sahip olduğunu göstermektedir. Deney sonunda alg tarafında tutulan boya miktarı ( $q_{eq}$ , mg/g) ile başlangıç boya konsantrasyonları ( $C_o$ , mg/l) arasındaki doğrusal ilişki *C. vulgaris*'in reaktif boya biyosorbisyonunda da

gözlendi (Aksu ve Tezer, 2000). Çalışmamızda, optimum pH 3'te dengede birim alg başına tutulan boya miktarı ( $q_{eq}$ , mg/g) ile başlangıç boya konsantrasyonları ( $C_o$ , mg/l) arasındaki doğrusal ilişki aşağıdaki eşitlikte verilmiştir.

$$q_{eq} \text{ (mg / g)} = 7.95 + 0.68 \cdot C_o \text{ (mg / l)} \quad (R^2 = 0.997)$$

#### 4.2.3. Reaktif kırmızı 120'nin 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 (Aksu, 2005; Kumar vd., 2006; Aravindhan vd., 2007). Çalışmada, RR 120 boyasının kinetik adsorpsiyonunu tanımlamak için yaygın olarak kullanılan pseudo birinci ve ikinci mertebe kinetik modeller tercih edilmiştir.

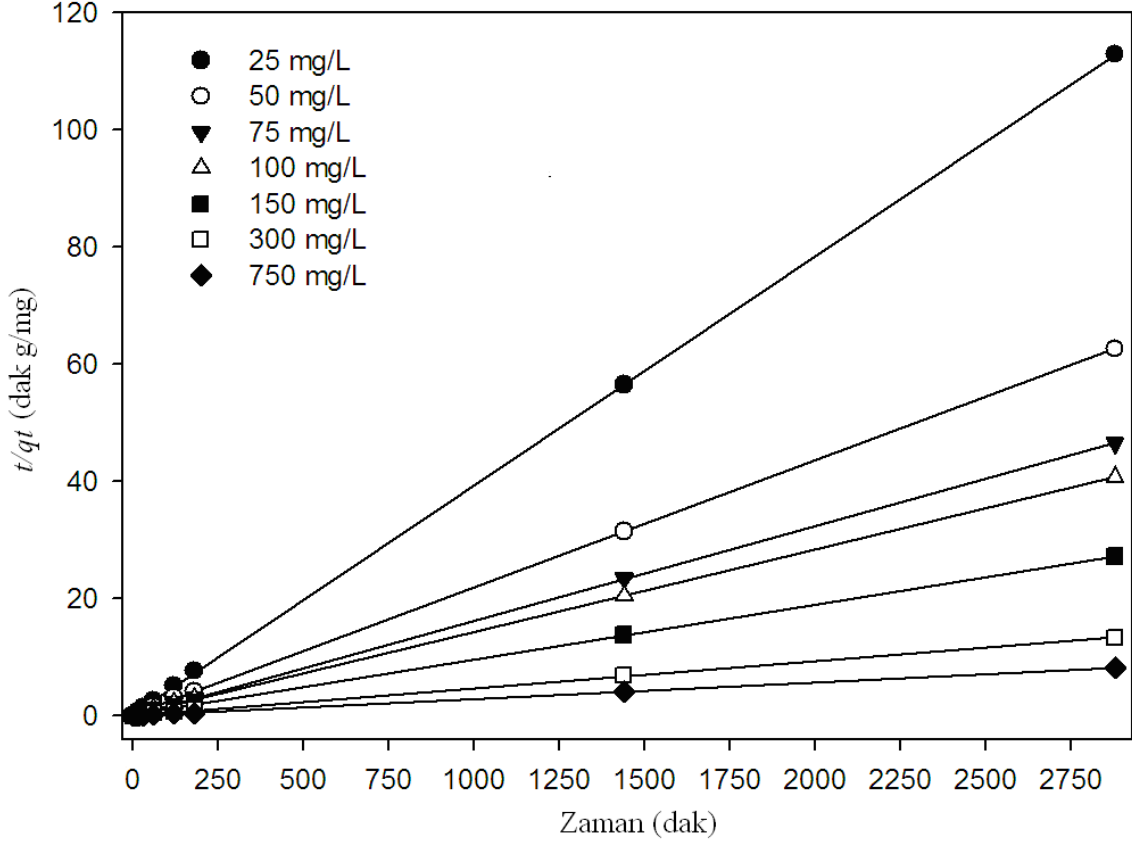
Pseudo birinci ve ikinci mertebe kinetik modeller *S. majuscula* ile RR 120'nin farklı boya konsantrasyonlarında ve pH düzeylerindeki biyosorpsiyonunu açıklamak için kullanılmıştır.

Pseudo birinci ve ikinci mertebe modellerin parametreleri ( $k_1$ ,  $k_2$ ,  $q_{exp}$ ,  $q_{cal}$ , ve  $R^2$ ) başlangıç RR 120 konsantrasyonunun farklı pH'daki değerleri Tablo 1'de verilmiştir. RR 120 boyasının etkileşim zamanı süresince *S. majuscula* tarafından uzaklaştırılması verileri pseudo birinci mertebe eşitliği (3.3) ve pseudo ikinci mertebe eşitliği (3.4) uygulanarak parametreler hesaplanmıştır. Parametrelerin değerleri bir bilgisayar programı olan SigmaPlot sürüm 11 (Systat Software, Inc., California, USA) Marquardt-Levenberg algoritması yardımı ile bulunmuştur.

Pseudo birinci mertebe kinetik model sabiti olan  $k_1$ , aynı zamanda  $\log(q_{eq}-q_t)$  karşı zaman ( $t$ ) eğrisinin eğiminden de belirlenebilmektedir. Bu model RR 120 adsorpsiyonunun hızlı olduğu etkileşim zamanının sadece ilk 30 dakikasını açıklayabilmiştir (Ho ve McKay, 1999). Bundan sonrasını açıklayamamıştır (Ho ve McKay, 1999). Bundan dolayı bu alg türü ile RR 120 biyosorpsiyon zamanının tümü için pseudo birinci mertebe kinetik modeli uygun olmadığı görülmüştür.

Pseudo ikinci mertebe kinetik parametreleri aynı zamanda ( $q$  ve  $k_2$ )  $t/q_t$  karşı zaman ( $t$ ) eğrisinden de hesaplanabilmektedir (Şekil 4.7).  $k_2$  sabitinin değerleri *S. majuscula* ile RR 120

boyasını hızlı bir şekilde uzaklaştırdığını göstermektedir. Benzer sonuçları Punjongharn vd. (2008)'de bulmuşlardır.



Şekil 4.7. RR 120 adsorpsiyonunun pseudo ikinci merteye kinetik modeli.

Tablo 4.1'de görüldüğü gibi, deneysel denge verileri ile pseudo ikinci merteye kinetik modelden tahmin edilen denge verileri arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark ( $p>0,05$ ) bulunmamıştır. Aynı zamanda, etkileşim zamanındaki karşı deneysel  $q_t$  değerleri ile pseudo ikinci merteye kinetik model tarafından bulunan  $q_t$  değerleri arasında iyi bir uyum ( $p>0,05$ ) görülmüştür. Dolayısıyla, pseudo ikinci merteye kinetik model, *S. majuscula*'nın üzerine RR 120'nin adsorpsiyonunu tanımlamak için yeterli olmuştur. Benzer sonuçlar literatürde de rapor edilmiştir (Aksu ve Tezer, 2005; Marungrueng ve Pavasant, 2006; Aravindhana vd., 2007).

**Tablo 4.1.** Başlangıç reaktif kırmızı 120 konsantrasyonları ve pH düzeyinde, pseudo birinci ve ikinci merteye kinetik model sabitlerinin değerleri.

$C_o$	pH	Pseudo birinci kinetik				Pseudo ikinci kinetik		
		$q_{exp}$	$k_1$	$q_{cal}$	$R^2$	$K_2$	$q_{cal}$	$R^2$
25	2	23,65	0,2085	21,42	0,965	0,0173	22,31	0,981
	3	24,52	0,1317	23,36	0,959	0,0086	24,60	0,991
	4	21,20	0,3438	18,85	0,945	0,0355	19,55	0,970
50	5	15,14	0,0228	13,31	0,858	0,0023	14,36	0,941
	2	33,48	0,0752	30,79	0,939	0,0033	32,81	0,982
	3	45,95	0,1152	39,92	0,872	0,0040	42,51	0,945
75	4	28,93	0,1054	27,07	0,955	0,0060	28,47	0,989
	5	23,20	0,0370	18,82	0,769	0,0022	20,88	0,886
	2	47,58	0,0661	40,11	0,882	0,0019	43,66	0,954
100	3	61,94	0,1813	55,12	0,927	0,0051	58,03	0,965
	4	38,51	0,1871	35,09	0,937	0,0089	36,75	0,984
	5	27,68	0,1516	21,08	0,734	0,0086	22,76	0,821
100	2	54,44	0,2127	46,81	0,877	0,0068	49,47	0,939
	3	70,68	0,1513	57,87	0,796	0,0034	62,02	0,889
	4	48,39	0,1044	42,22	0,874	0,0034	45,06	0,951
	5	35,94	0,0931	31,01	0,906	0,0037	33,39	0,956

**Tablo 4.1. (devamı)**

	2	86,05	0,1366	72,27	0,884	0,0026	76,99	0,939
150	3	105,72	0,0997	86,82	0,860	0,0010	93,57	0,922
	4	70,88	0,1354	56,95	0,833	0,0030	61,12	0,904
	5	49,62	0,1654	42,01	0,889	0,0057	44,51	0,944
	2	153,52	0,0314	130,52	0,857	0,0003	143,29	0,944
300	3	215,15	0,0225	189,96	0,898	0,0002	206,49	0,966
	4	115,67	0,0626	98,06	0,858	0,0007	107,05	0,941
	5	75,88	0,1533	69,44	0,978	0,0036	72,66	0,984
	2	223,14	0,0314	130,52	0,997	0,0010	230,16	0,987
750	3	351,97	0,0225	189,96	0,994	0,0012	358,74	0,992
	4	121,83	0,0626	98,06	0,991	0,0008	126,82	0,993
	5	93,45	0,1533	69,44	0,903	0,0010	97,76	0,901

---

#### 4.2.4. Reaktif Kırmızı 120'nin Denge Modellemesi

Dengedeki verilerin modelleme çalışmaları adsorbentın boya uzaklaştırma kapasitesi ile ilişkilidir. Denge modellemesi ile elde edilen adsorpsiyon bilgileri, atık sularda istenilmeyen maddelerin uzaklaştırılmasında adsorbentın tasarımı ve değerlendirilmesi için gereklidir (Aksu, 2005; Aravindan vd., 2007). Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich ve Redlich-Peterson gibi modeller solüsyonda kalan istenilmeyen madde ( $C_{eq}$ , mg/l) ile dengedeki birim kütle biyosorbent üzerine adsorplanan boya miktarı ( $q_{eq}$ , mg/g) arasındaki durumunu tanımlamada kullanılmaktadır (Aksu, 2005; Mehta ve Gaur, 2005; Çelekli vd., 2009).

*S. majuscula* üzerinde reaktif kırmızı 120'nin denge adsorpsiyonu açıklamak için Langmuir, Freundlich ve Redlich-Peterson denge modelleri tercih edilmiştir. Denge modellerinin

parametreleri ve korelasyon katsayıları Tablo 4.2’de gösterilmiştir. Dengede boyanın tutma verilerinin denge modellemeleri sonucunda 0,90’dan daha yüksek korelasyon katsayısına sahip oldukları bulunmuştur.

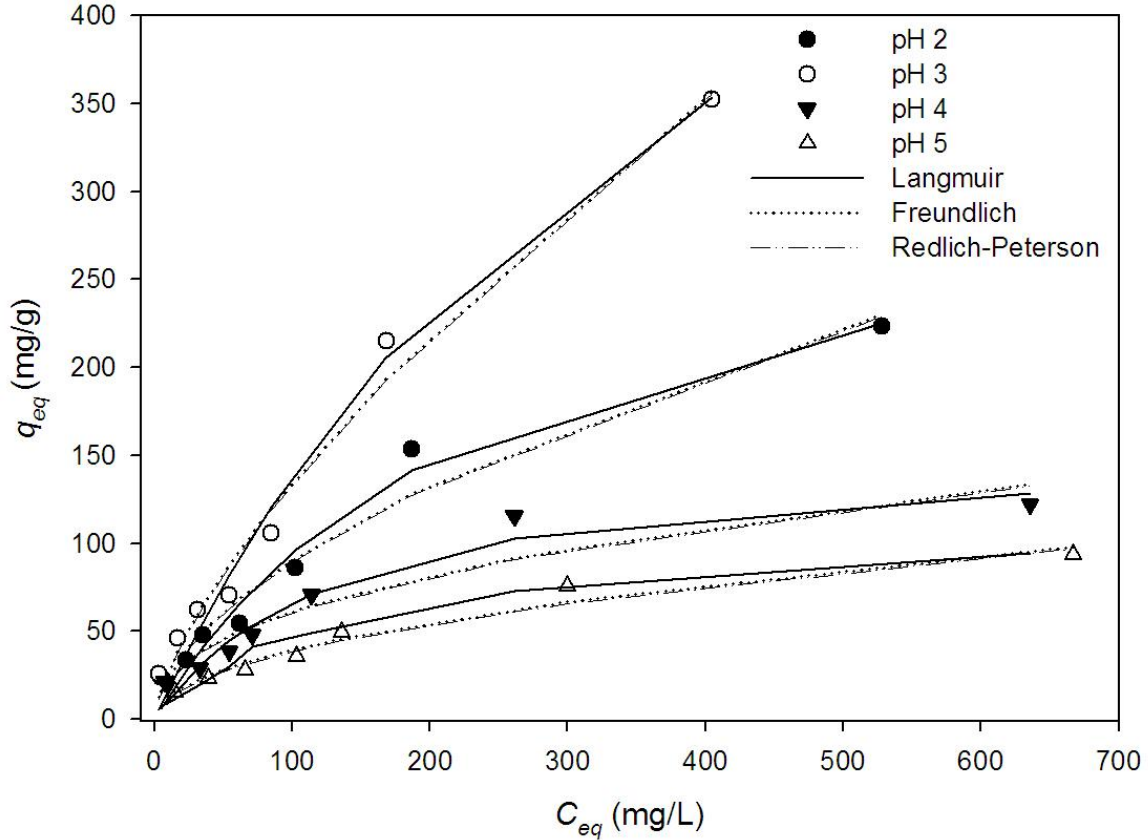
Langmuir modelinden elde edilen sonuçlara göre maksimum  $q_o$  değeri 772,44 mg/g olarak bulunmuştur. Daha önce yapılan çalışmalarda, *L. sajor-caju* ile RR 120 boyasının tutulmasında  $q_o$  değeri 182,9 mg/g (Arıca ve Bayramoğlu, 2007) ve *C. vulgaris* üzerinde remazol siyah B boyasının adsorpsiyonu için  $q_o$  değeri 515,6 mg/g (Aksu ve Tezer, 2005) olarak bulunmuştur. *Rhizopus oryzae* ile reaktif kırmızı boyasının uzaklaştırması çalışılmış ve çalışma verileri Freundlich ve Langmuir modelleri ile değerlendirilmiştir (Gallagher vd., 1997). Dolayısıyla, çalışma sonuçları *S. majuscula*’nın RR 120 boyasını sulu ortamdan uzaklaştırmada yüksek performansa sahip olduğunu göstermiştir.  $R_L$  değeri 0,15 ile 0,36 arasında bulunmuştur (Tablo 2). Langmuir modelinin ifade edilmesinde,  $R_L$  değerleri adsorpsiyon işlemi için uygun olduğunu göstermektedir. Benzer sonuçlar önceki çalışmalarda da bulunmuştur (Li vd., 2008; Leechart vd., 2009).

Freundlich model sabitleri,  $K_F$  adsorpsiyon kapasitesi ve  $n$  ise adsorpsiyon yoğunluğu hakkında bilgi vermektedir.  $K_F$  (4,30–8,84) ve  $n$  (1,43–2,38) değerlerinin büyüklüğü sulu ortamdan RR 120’nin kolay ayrıldığını göstermektedir. Dolayısıyla, *S. majuscula* RR 120’nin adsorpsiyonu için yüksek kapasiteye sahip olduğunu söylemek mümkündür. Benzer sonuçlar literatürde de bulunmuştur (Mane vd., 2007; Li vd., 2008; Han vd., 2009).

Redlich-Peterson model parametresi  $K_{R-P}$ , (49,87–74,16) *S. majuscula*’nın yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu göstermiştir (Aksu ve Karabayır; 2008). Bu modelin sabiti  $\beta$ , 0,31 ile 0,59 arasında değişmekte ve RR 120 adsorpsiyonu için uygun olduğunu göstermiştir.  $\beta$  değerinin  $[1-(1/n)]$  ifadesine eşit olduğu zaman, adsorpsiyon çoğunlukla heterojendir (Lakshmi vd., 2009). Tablo 2’deki değerler ile hesaplama yapıldığı zaman  $\beta$  değeri  $[1-(1/n)]$  eşit olduğu görülmüştür. Dolayısıyla, RR 120’nin adsorpsiyonu çoğunlukla heterojen olduğu görülmüştür.

Dengede, birim biyosorbent başına tutulan boya miktarı ( $q_{eq}$ , mg/g) ile deney sonunda solüsyonda kalan boya miktarı ( $C_{eq}$ , mg/l) arasındaki ilişki ve Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson modellerinin uygunlukları verilmiştir (Şekil 4.8). Şekilde de görüldüğü gibi, dengedeki deney sonuçları ile modeller sonucunda tahmin edilen arasında önemli bir uyum görülmüştür. Çalışma koşulları altından *S. majuscula*’nın RR 120’nin adsorpsiyonu için

uygulanan modellemeler sonucunda tek yüzeyli (monolayer) biyosorbsiyon ve heterojen biyosorbent yüzey yapısı olduğu ortaya konulmuştur.



Şekil 4.8. Reaktif kırmızı 120 boyası biyosorbsiyonunun deneysel ve tahmini isotermi.

Çalışmada, RR 120 boyasının adsorpsiyonunu açıklamak için en uygun modeli bulmak için üç farklı hata fonksiyonu kullanılmıştır (Kumar ve Porkodi, 2007; Mane vd., 2007; Han vd., 2009). Bunlar; Marquardt yüzde standart sapma (MYSS) (Marquardt, 1963), ortalama relatif hata (ORH) (Kapoor ve Yang, 1989) ve ortalama relatif standart hata (ORS) (Han vd., 2009)'dır. Kullanılan hata fonksiyonlarının formülleri Tablo 4.3'te ve bunların sonuçları Tablo 4.4'te verilmiştir.



**Tablo 4.2.** *Spirogyra majuscula* üzerinde reaktif kırmızı 120'nin adsorpsiyonunun Langmuir, Freundlich ve Redlich-Peterson modellerinin parametreleri ve korelasyon katsayıları.

pH	Langmuir model				Freundlich model			Redlich-Peterson model			
	$q_o$	$b \times 10^{-3}$	$R_L$	$R^2$	$K_F$	$n$	$R^2$	$K_{R-P}$	$a_{R-P}$	$\beta$	$R^2$
2	333,0076	3,9648	0,25166	0,976	6,7239	1,7749	0,968	74,1619	10,6534	0,4412	0,968
3	722,4399	2,3629	0,36073	0,984	5,4156	1,4339	0,986	69,6350	12,3114	0,3077	0,986
4	156,0759	7,3318	0,15387	0,955	8,8345	2,3772	0,901	62,5305	6,8245	0,5846	0,907
5	123,1965	4,8798	0,21460	0,980	4,2996	2,0799	0,968	49,8661	11,3288	0,5224	0,969

**Tablo 4.3.** Hata fonksiyonları bilgileri.

Hata fonksiyonu	Kısaltma	Formül	Kaynak
Marquardt yüzde standart sapma	<i>MYSS</i>	$MYSS = 100 \sqrt{\frac{1}{m-p} \sum_{i=1}^m \left( \frac{q_{\text{exp}} - q_{\text{cal}}}{q_{\text{exp}}} \right)_i^2}$	Marquardt, 1963
Ortalama relatif hata	<i>ORH</i>	$ORH = \frac{100}{m} \sum_{i=1}^m \left  \frac{q_{\text{exp}} - q_{\text{cal}}}{q_{\text{exp}}} \right _i$	Kapoor ve Yang, 1989
Ortalama relatif standart hata	<i>ORS</i>	$ORS = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m \left[ \frac{q_{\text{cal}} - q_{\text{exp}}}{q_{\text{exp}}} \right]^2}{m-1}}$	Han vd., 2009

Langmuir, Freundlich ve Redlich-Peterson modelleri benzer yüksek korelasyon katsayı değerlerine sahip olmasına rağmen (Tablo 4.2), hata fonksiyonlarının sonuçları (Tablo 4.4) Freundlich ve Redlich-Peterson modellerinin RR 120 adsorpsiyonunu açıklamak için çok daha uygun olduklarını göstermiştir. Seçilen boya *S. majuscula* üzerinde heterojen adsorpsiyon şeklinde olabileceği göstermektedir. Bu iki modelin Özer vd. (2006) tarafından yapılan çalışmada da benzer sonuç görülmüştür.

**Tablo 4.4.** RR 120 adsorpsiyonu için farklı hata fonksiyonlarının değerleri.

Model	pH	MYSS	ORH	ORS
Langmuir	2	36,63281	20,95616	0,33441
	3	41,16113	24,61713	0,37575
	4	29,34697	15,62934	0,26790
	5	22,62530	12,65366	0,20654
Freundlich	2	22,09761	15,42699	0,20172
	3	27,07799	16,92707	0,24719
	4	21,47984	15,27202	0,19608
	5	11,71939	9,08337	0,10698
Redlich-Peterson	2	25,60419	15,02608	0,20906
	3	32,34317	17,90461	0,26408
	4	22,68366	15,22798	0,18521
	5	11,61142	7,77321	0,09481

Kısaltmalar Tablo 4.3'te verilmiştir. Örneğin, ORH ortalama relatif hatadır.

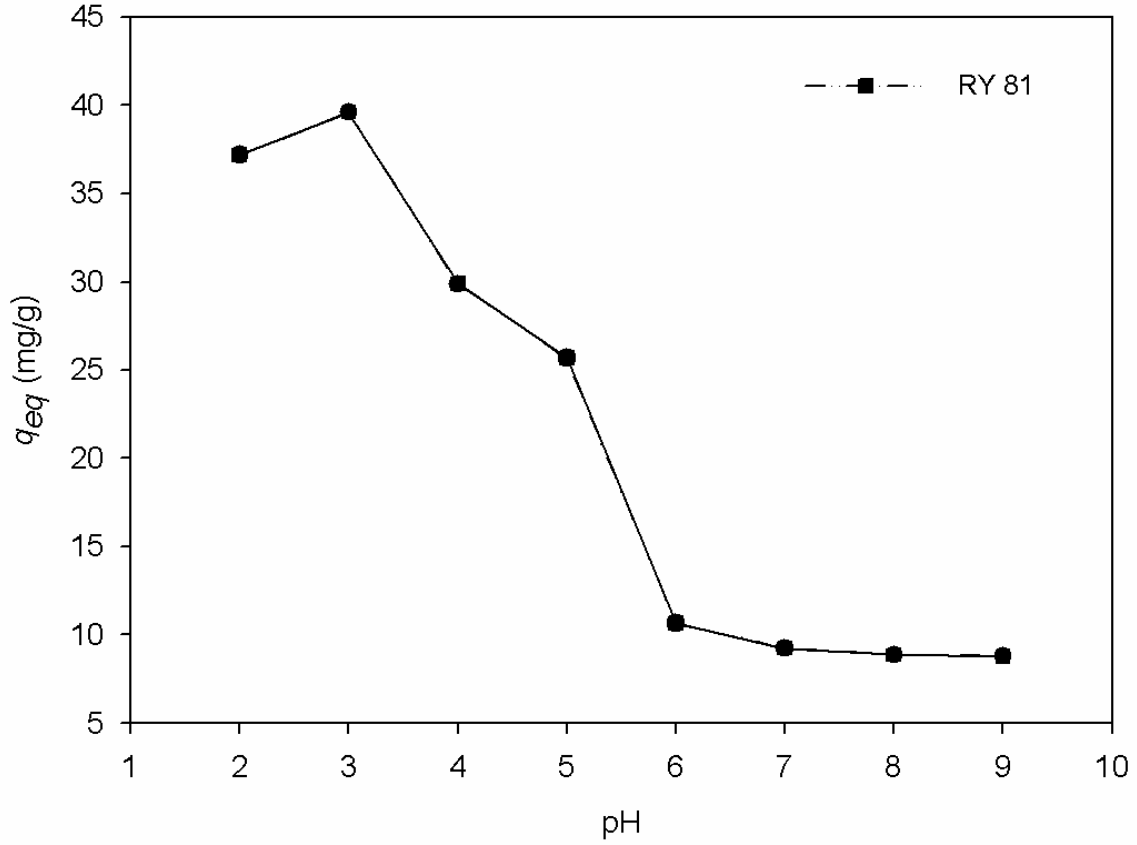
### 4.3. Reaktif Sarı 81'in *Spirogyra majuscula* ile Biyosorbsiyonu

Çalışmada, tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan reaktif sarı (reactive yellow (RY)) 81'in sulu ortamdan *Spirogyra majuscula* ile uzaklaştırılması araştırılmıştır. Çalışmada, türün biyosorbsiyon kapasitesi farklı başlangıç pH'larda (2, 3, 4 ve 5) ve boya konsantrasyonlarında (25, 50, 75, 100, 150 ve 300 mg/l) incelenmiştir.

#### 4.3.1. Başlangıç pH Düzeyinin Etkisi

Boya biyosorbsiyon çalışmalarında, solüsyon pH düzeyi adsorpsiyon kapasitesi üzerinde rol oynayan önemli bir çevresel faktördür. Başlangıç pH düzeyi sadece boyaların özelleştirilmesini ve adsorpsiyon mevcudiyetlerini değiştirmekle kalmayıp aynı zamanda biyosorbentin hücre yüzeyinin negatif veya pozitif yüklenmesine neden olduğundan adsorpsiyon kapasitesini etkilemektedir (Crini, 2006; Aravindhan vd., 2007).

Reaktif sarı (RY) 81'nin sulu ortamdan *S. majuscula* ile adsorpsiyonu üzerinde pH düzeyinin (pH 2–9) etkisi 100 mg/l başlangıç boya konsantrasyonunda çalışılmıştır (Şekil 4.9). Yeşil algin boya adsorpsiyon miktarının, pH 2 ile 9 değerleri arasında önemli derecede ( $p < 0,01$ ) değiştiği görülmüştür. Boya adsorpsiyonu pH 3 ile 6 arasında belirgin bir şekilde azalmış; pH 6 ile 8 arasında ise düşük oranda bir azalma görülmüş ve pH 8 ile 9 arasında ise adsorpsiyon miktarında önemli bir değişme olmamıştır. Dolayısıyla, bundan sonra yapılan çalışmalar adsorpsiyon miktarının daha yüksek olduğu pH 2, 3, 4 ve 5'te gerçekleştirilmiştir.



**Şekil 4.9.** *Spirogyra majuscula*'nın RY 81 boyasını tutmasında başlangıç pH düzeyinin etkisi ( $C_o$  100 mg/l, 150 rpm).

Tukey HSD testi sonucunda optimum RY 81 adsorpsiyonu ( $p < 0,01$ ) pH 3'te elde edilmiştir (Şekil 4.9). Benzer olarak, asit kırmızı 274 optimum biyosorpsiyonu *E. prolifera* (Özer vd., 2005) ve *S. rhizopus* (Özer vd., 2006) için asidik solüsyonlarda yüksek adsorpsiyon miktarlarına ulaşılmıştır. Alg türleri dışındaki mikroorganizmaların reaktif boyaları en fazla pH 3'te adsorbe ettikleri görülmüştür (Hu, 1996; Arıca ve Bayramoğlu, 2007).

Çalışmada, altı farklı başlangıç boya konsantrasyonlarında seçilen dört pH düzeyinin, *S. majuscula* üzerinde RY 81 boyasının adsorpsiyonu üzerindeki etkileri incelenmiş ve sonuçlar Tablo 4.5'de verilmiştir. Bütün başlangıç boya konsantrasyonlarında, pH düzeyinin 2'den 5'e kadar değişmesi, reaktif sarı (RY) 81'in sulu ortamdan birim alg kütlesi başına tutulan miktarını ( $q_{eq}$ , mg/l) ( $p < 0,01$ ) önemli derecede değiştirmiştir. Tablo 4.5'de açıkça görüldüğü gibi Tukey HSD çoklu test sonucuna göre, bütün boya konsantrasyonları için en yüksek ( $p < 0,01$ ) boya adsorpsiyonuna pH 3'te ulaşılmıştır. Her boya konsantrasyonunda farklı pH

düzeylerindeki adsorplanan boya miktarları arasındaki istatistiksel farklılık, değişik büyük harfler ile gösterilmektedir. Diğer taraftan her pH değerinde, başlangıç boya konsantrasyonlarındaki dengede tutulan RY 81 miktarlarında istatistiksel olarak önemli farklılık Tablo 4.5 üzerinde küçük harfler ile gösterilmektedir.

**Tablo 4.5.** Dengede, başlangıç pH düzeyinin, *Spirogyra majuscula* ile tutulan reaktif sarı 81 boya miktarı ( $q_{eq}$ , mg/g) üzerine etkisi.

$C_0$ (mg/l)	pH 2	pH 3	pH 4	pH 5
25	22,62±1,34 <sup>a,A,B</sup>	24,64±1,03 <sup>a,A</sup>	19,14±1,55 <sup>a,B,C</sup>	14,64±1,27 <sup>a,C</sup>
50	33,84±0,84 <sup>b,B</sup>	38,36±0,07 <sup>b,A</sup>	27,12±0,30 <sup>b,C</sup>	22,16±0,81 <sup>b,D</sup>
75	48,30±2,26 <sup>c,A</sup>	54,24±0,26 <sup>c,A</sup>	39,33±1,10 <sup>c,B</sup>	30,39±1,67 <sup>c,C</sup>
100	59,19±1,36 <sup>d,B</sup>	70,63±1,49 <sup>d,A</sup>	49,50±1,46 <sup>d,C</sup>	47,98±1,63 <sup>d,C</sup>
150	78,06±1,56 <sup>e,B</sup>	89,67±1,70 <sup>e,A</sup>	68,34±1,73 <sup>e,C</sup>	63,36±1,34 <sup>e,C</sup>
300	130,15±1,88 <sup>f,B</sup>	143,62±2,35 <sup>f,A</sup>	109,66±0,47 <sup>f,C</sup>	99,50±1,33 <sup>f,D</sup>

Farklı küçük harfler her kolondaki istatistiksel farklılıkları göstermektedir ( $\alpha=0,05$ ).

Farklı büyük harfler her satırdaki istatistiksel farklılıkları göstermektedir ( $\alpha=0,05$ ).

Aynı parametredeki benzer harf aralarında önemli bir farklılık yoktur (Tukey HSD testi).

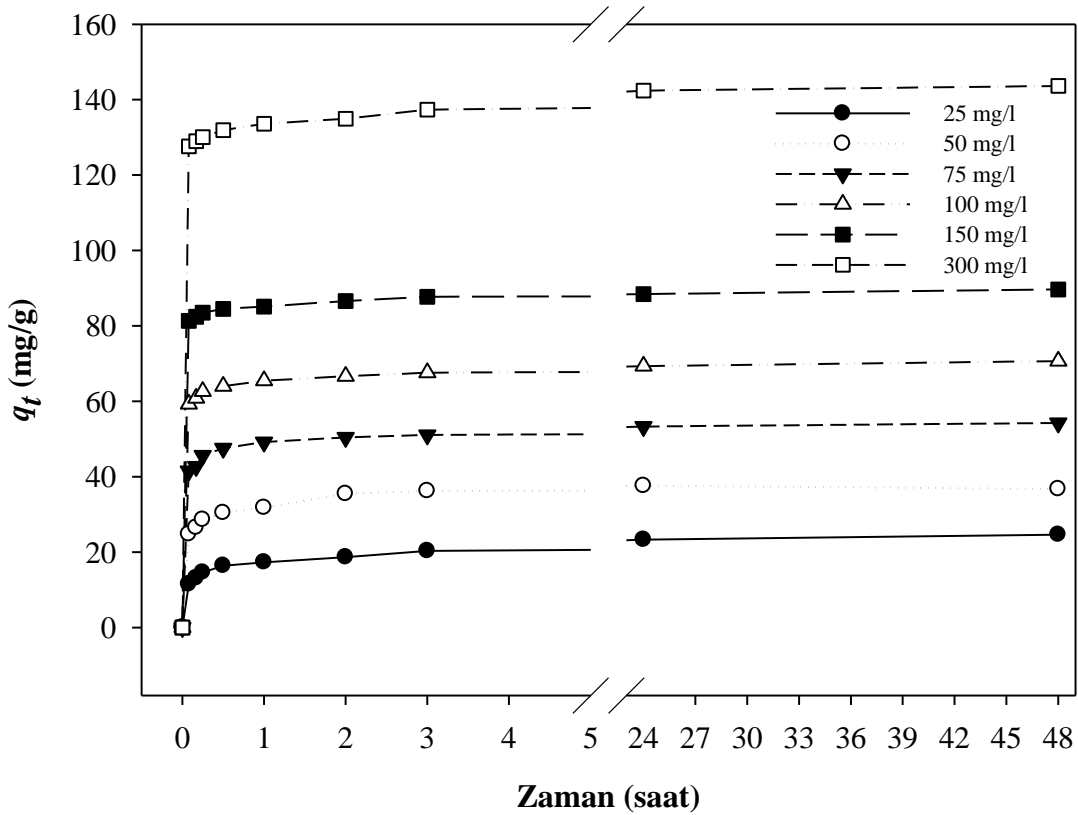
Biyosorbsiyon çalışmalarında pH'nın sıfır yük noktası ( $pH_{syn}$ ) önemli rol oynamaktadır (Kumar ve Porkodi, 2007; Li vd., 2008; Çelekli vd., 2009). Çalışmanın önceki kısmında *S. majuscula*'nın  $pH_{syn}$  değeri 7,7 olarak bulunmuştur (Şekil 4.2). Bu noktada, adsorplanan moleküller arasında elektrostatik itme kuvveti en az düzeydedir. Çalışılan algin hücre yüzeyinde bulunan çok sayıdaki reaktif grup düşük pH düzeyinde fazla bulunan  $H^+$  iyonları ile pozitif olarak yüklenmesine neden olmuştur. Bu durum RY 81 biyosorbsiyonunu desteklemektedir. Önceki bazı çalışmalar (Dönmez vd., 1999; Aksu ve Tezer, 2005) mikroorganizma üzerinde istenilmeyen maddelerin biyosorbsiyonundaki temel mekanizma elektrostatik etkileşimler olabileceği ifade edilmektedir.

#### 4.3.2. Başlangıç Boya Konsantrasyonu Etkisi

RY 81'in *S. majuscula* üzerinde adsorpsiyonu 25, 50, 75, 100, 150 ve 300 mg/l başlangıç konsantrasyonlarında kesikli sistemde çalışılmıştır. Deney solüsyonlarının

(boya+biyosorbent) başlangıç boya konsantrasyonu, sulu faz ile katı faz arasındaki boyanın transfer direnci üzerinde önemli bir güç sağlanmaktadır (Aksu, 2005; Marungrueng ve Pavasant, 2006). Bu nedenle, yüksek başlangıç boya konsantrasyonu boya adsorpsiyon miktarını da artırmaktadır.

Başlangıç boya konsantrasyonu ve etkileşim zamanının birim algal kütle başına adsorplanan boya konsantrasyonuna ( $q_t$ , mg/g) etkisi Şekil 4.10'da gösterilmektedir. Tukey HSD çok yönlü istatistik testi sonucunda en fazla biyosorbsiyon miktarına pH 3'de ulaşılmıştır. Bu nedenle Şekil 4.10'da, pH 3'teki ve başlangıç boya konsantrasyonundaki  $q_t$  ile etkileşim zamanı arasında ilişkiye yer verilmiştir. Başlangıç boya konsantrasyonu ve etkileşim süresinin artması yeşil alg tarafından tutulan RY 81 miktarında istatistiksel olarak önemli bir artış olmasına ( $p<0,01$ ) neden olmuştur. Çalışmanın ilk 1 saatinde mikroorganizma kütlesi tarafından büyük oranda boya uzaklaştırılmıştır. Daha sonra boya uzaklaştırılması giderek azalmış ve denge durumuna gelmiştir.



Şekil 4.10. *Spirogyra majuscula*'nın reaktif sarı 81 boyasını tutma kapasitesi üzerine başlangıç boya konsantrasyonu ve etkileşim zamanının pH 3'teki etkisi. Şekil üzerinde 5 ile 23 saatleri arasında kesim yapılmıştır.

Çalışma sonucunda, optimum pH'da, RY 81 için  $q_t$  değerleri; 25 mg/l'de 24,64 mg/g; 50 mg/l'de 36,76 mg/g; 100 mg/l'de 70,63 mg/g; 150 mg/l'de 89,67 mg/g; 300 mg/l'de 143,62 mg/g olarak belirlenmiştir (Şekil 4.10). Çalışmanın pH 5 denemesinde, bütün başlangıç boya konsantrasyonları için en düşük  $q_t$  değerleri kaydedilmiştir. Remazol altın sarı RNL boyasının ortamdan uzaklaştırılması *C. vulgaris* ile çalışılmış ve 100 mg/l başlangıç boyasında birim biyokütle başına tutulan boya miktarı 43 mg/g olarak bulunmuştur (Aksu ve Tezer, 2005). Reaktif sarı 2 boyası, 200 mg/l başlangıç boya konsantrasyonunda, birim biyokütle başına tutulan boya miktarı *E. coli* için 52,4 mg/g iken, *Aeromonas sp.* için 124,3 mg/g olarak bulunmuştur (Hu, 1996). Bir makro alg olan *Caulerpa scalpelliformis* ile bazik sarı boyası, 100 mg/l başlangıç boya konsantrasyonunda 18,48 mg/g birim biyokütle başına tutulan boya miktarı ortamdaki uzaklaştırılmıştır (Aravindhana vd., 2007). Çalışılan *S. majuscula* daha önce yapılan çalışmalarda kullanılan mikroorganizmalardan birim biyokütle başına daha fazla boya tuttuğu görülmüştür. Bu durum her türün kendine özgü yapısı olması nedeniyle, RY 81 boyasını daha fazla tutabilecek çok sayıda fonksiyonel grubu ve farklı yapıya sahip olabileceği ile açıklanabilir. Çalışılan türün biyosorpsiyon çalışmalarında önemli potansiyeli olması, tekstil atık su arıtımında alternatif bir yöntem olabileceği sinyallerini vermektedir.

#### 4.3.3. Reaktif Sarı 81'in Kinetik Modellemesi

Çeşitli kinetik modeller, farklı çevre şartlarında kesikli adsorpsiyon kinetiğinin durumunu tanımlamak için kullanılmaktadır (Aksu, 2005; Kumar vd., 2006; Aravindhana vd., 2007). Çalışmada, RY 81'in kinetik adsorpsiyonu tanımlamak için yaygın olarak kullanılan pseudo birinci ve ikinci mertebe kinetik modeller tercih edilmiştir.

Başlangıç RY 81 konsantrasyonu ve dört farklı pH'da, pseudo birinci ve ikinci mertebe modellerin parametreleri ( $k_1$ ,  $k_2$ ,  $q_{exp}$ ,  $q_{cal}$  ve  $R^2$ ) değerleri Tablo 4.6'de verilmiştir. Algal kütle ile etkileşim zamanı süresince RY 81'in uzaklaştırma verileri pseudo birinci eşitliği (3.3) ve pseudo ikinci mertebe eşitliği (3.4) uygulanılarak iki modelin parametre değerleri hesaplanmıştır.

Pseudo birinci mertebe kinetik model parametre sabiti  $k_1$  0,006 ile 0,180 arasında değişmiştir. Pseudo ikinci mertebe kinetik model parametre sabiti,  $k_2$ , ise 0,121 ile 1,777 arasında değişmiş olup pseudo birinci mertebe kinetik model sabitine göre daha yüksek bulunmuştur (Tablo



4.6). Kinetik modellemeler sonucunda korelasyon katsayısı ( $R^2$ ) 0,93 ile 0,99 arasında değişmiştir.

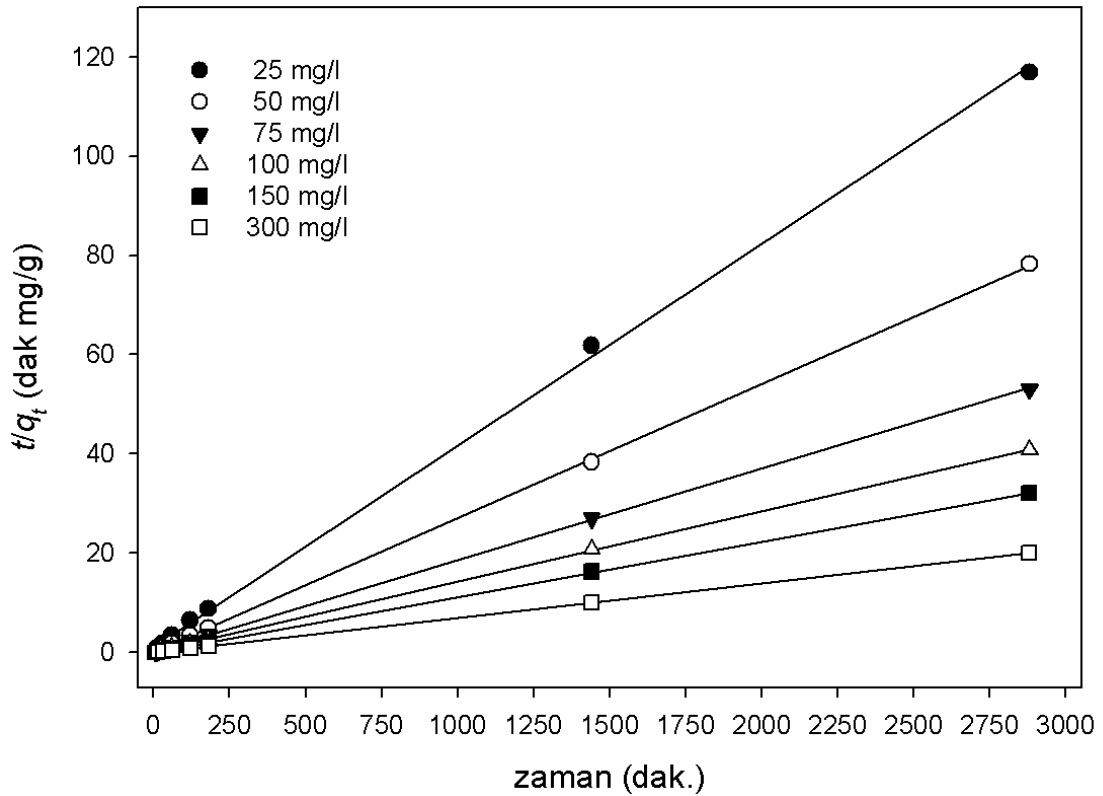
**Tablo 4.6.** Pseudo birinci ve ikinci mertebe kinetik modellerin sabitlerinin başlangıç reaktif sarı 81 konsantrasyonlarında ve pH düzeyinde değişimi.

$C_o$ (mg/l)	pH	Pseudo birinci mertebe				Pseudo ikinci mertebe		
		$q_{exp}$	$k_1$	$q_{cal}$	$R^2$	$k_2$	$q_{cal}$	$R^2$
25	2	22,620	0,0927	18,762	0,837	0,0063	20,178	0,925
	3	24,635	0,1066	20,250	0,858	0,0070	21,677	0,935
	4	19,135	0,0985	16,112	0,881	0,0082	17,213	0,954
	5	14,635	0,0686	12,284	0,865	0,0070	13,263	0,947
50	2	33,835	0,2693	30,199	0,948	0,0160	31,460	0,982
	3	36,760	0,1958	34,095	0,925	0,0094	35,766	0,976
	4	27,115	0,1386	22,957	0,846	0,0083	24,478	0,930
	5	22,154	0,2043	18,607	0,876	0,0162	19,680	0,940
75	2	48,303	0,4201	45,008	0,975	0,0216	46,259	0,990
	3	54,238	0,3196	49,807	0,961	0,0126	51,619	0,988
	4	39,335	0,3514	36,366	0,963	0,0192	37,647	0,989
	5	30,385	0,3739	27,777	0,964	0,0275	28,709	0,988
100	2	59,189	0,4835	55,292	0,983	0,0235	56,531	0,993
	3	70,630	0,4445	66,090	0,982	0,0169	67,719	0,994
	4	49,500	0,3321	45,311	0,964	0,0145	46,925	0,988
	5	47,975	0,3793	44,201	0,972	0,0186	45,566	0,990
150	2	78,061	0,5623	74,484	0,992	0,0268	75,606	0,997
	3	89,670	0,5910	86,056	0,993	0,0258	87,252	0,997
	4	68,335	0,5779	65,005	0,991	0,0305	66,032	0,996
	5	63,360	0,5585	60,011	0,989	0,0296	61,062	0,995
300	2	130,150	0,5448	120,969	0,981	0,0129	123,416	0,989
	3	143,620	0,5769	135,464	0,988	0,0140	137,722	0,993
	4	109,655	0,6546	105,975	0,996	0,0285	107,089	0,998
	5	99,500	0,1221	87,768	0,915	0,0020	92,977	0,974

Yüksek güvenilirlikle birlikte deney sonucunda bulunan  $q_{exp}$  (mg/g) ile kinetik modelleme sonucunda hesaplanan  $q_{cal}$  arasında önemli bir farklılık ( $p>0,05$ ) görülmemiştir. Bu durum,

RY 81'in *S. majuscula* tarafından uzaklaştırma verileri ile kinetik modellemeler sonucunda tahmin edilen veriler arasında iyi bir uyum olduğunu göstermektedir. Ancak, pseudo birinci mertebe kinetik model RY 81 adsorpsiyonunun sadece ilk 60 dakikasını açıklayabilmiştir (Ho ve McKay, 1999). Bundan dolayı bu alg ile RY 81 adsorpsiyonu tüm deney süresi için bu modelin uygun olmadığı görülmüştür.

Pseudo ikinci mertebe kinetik model sonucunda verilere doğrusal bir ilişki göstermiştir (Şekil 4.11). Bu model deney zamanının tümüne uygulanabilmiştir. Tablo 4.6'da görüldüğü gibi, deneysel ve pseudo ikinci mertebe kinetik model ile tahmin edilen  $q_{eq}$  değerleri arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark ( $p>0,05$ ) bulunmamıştır. Aynı zamanda, etkileşim zamanına karşı deneysel  $q_t$  değerlerine pseudo ikinci mertebe kinetik model tarafından bulunan  $q_t$  değerleri arasında iyi bir uyum görülmüştür. Dolayısıyla, pseudo ikinci mertebe kinetik model *S. majuscula* üzerinde RY 120'nin adsorpsiyonunu açıklamak için yeterli olmuştur. Bu model, *C. vulgaris* (Aksu ve Tezer, 2000), *Enteromorpha prolifera* (Özer vd., 2005) ve *Caulerpa scalpelliformis* (Aravindhan vd., 2007) gibi farklı alg türleri ile boyaların biyosorpsiyonunun kinetik çalışmaları benzer sonuçlar göstermiştir.



Şekil 4.11. RY 81 adsorpsiyonunun pseudo ikinci mertebe kinetik modeli.

#### 4.3.4. Reaktif Sarı 81'in Denge Modellemesi

Denge modelleme çalışmaları deney sonucunda elde edilen verileri kullanarak adsorbentin boya uzaklaştırma kapasitesinin tahmin edilmesinde önemli rol oynamaktadır. Solüsyonda kalan istenmeyen madde ( $C_{eq}$ , mg/l) ile birim kütle biyosorbent üzerinde adsorplanan boya miktarı ( $q_{eq}$ , mg/g) arasındaki doğrusal olmayan (non-linear) dengedeki durumu tanımlamak için Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich ve Redlich-Peterson gibi modeller kullanılmaktadır (Aksu ve Karabayır, 2008; Mehta ve Gaur, 2005; Çelekli vd., 2009).

RY 81 tekstil boyası *S. majuscula* üzerinde adsorpsiyonun Langmuir, Freundlich ve Redlich-Peterson modelleri farklı başlangıç boya konsantrasyonlarında ve dört farklı pH'da denge adsorpsiyonun verilerine uygulanmış ve modelleme sonucunda elde edilen parametreler ve korelasyon katsayısı değerleri Tablo 4.7'de verilmiştir. RY 81 boyasının denge adsorpsiyonun bu modellerin uygulanması ile  $R^2$  düzeyi 0,94 üzerinde bulunmuştur (Tablo 4.7). Denge modellerin parametrelerinin ( $q_0$ ,  $b$ ,  $K_F$ ,  $K_{R-P}$ ) değerleri iki reaktif boya içinde diğer pH'lara göre pH 3'te yüksek bulunmuştur.

Langmuir modellemesi ile *S. majuscula* ile RY 81 boyasının adsorpsiyonu neticesinde çalışılan pH düzeylerinde benzer sonuçlar (190,95; 187,64; 183,90 ve 194,80 mg/g) bulunmuştur. Langmuir sabiti ( $b$ ) 0,005 ile 0,011 arasında değişmiştir. Literatürde anyonik boyalar ile ilgili yapılan biyosorbisyon çalışmalarında benzer sonuçlar elde edilmiştir (Arıca ve Bayramoğlu, 2007; Aksu ve Karabayır, 2008; Pavan vd., 2008; Vijayaraghavan ve Yun, 2008).  $R_L$  değeri 0,16 ile 0,80 arasında bulunmuştur (Tablo 4.7).  $R_L$  değerleri Langmuir modelinin, adsorpsiyon işlemi için uygun olduğunu göstermektedir. Benzer sonuçlar önceki çalışmalarda da bulunmuştur (Li vd., 2008; Leechart vd., 2009; Çelekli vd., 2009).

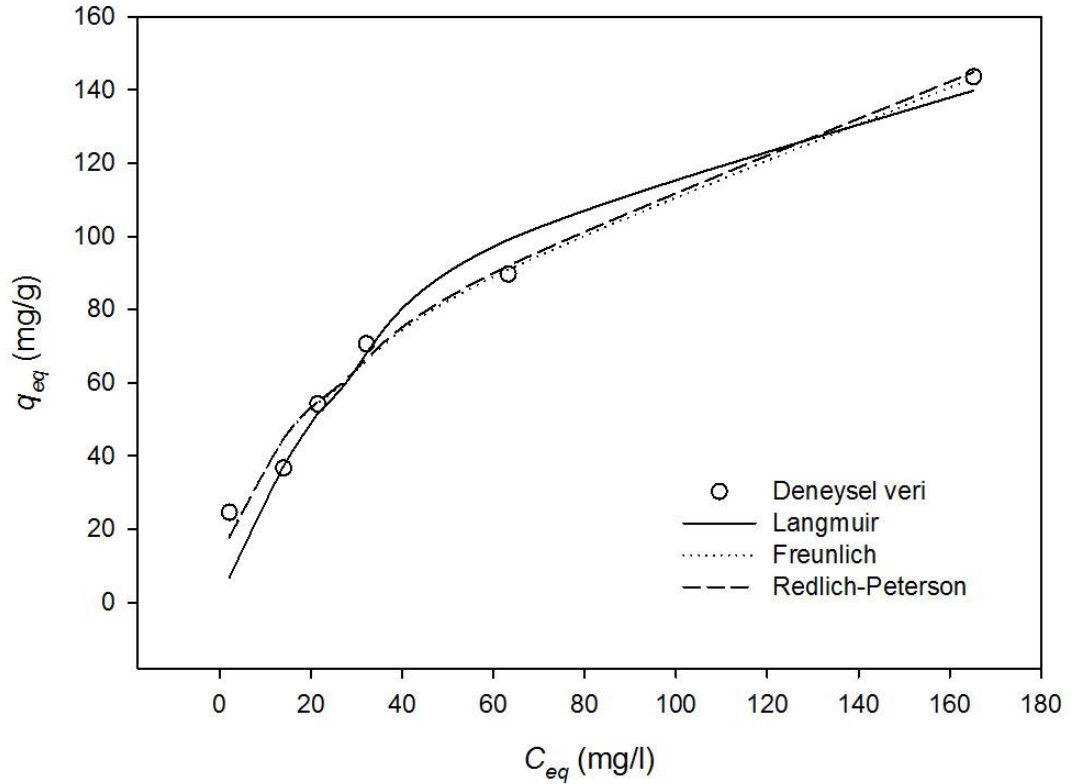
Freundlich model parametreleri;  $K_F$  adsorbentin adsorpsiyon kapasitesi ve  $n$  ise adsorpsiyon yoğunluğunu göstermektedir. Her iki Freundlich sabiti için, pH 3'te en yüksek değerler bulunmuştur.  $K_F$  ve  $n$  değerlerinin büyüklüğü, *S. majuscula*'nın RY 81 boyasının ortamdaki kolayca ayırdığını ve algin boya tutma kapasitesinin yüksek olduğunu göstermektedir. Deney sonuçları daha önce yapılmış olan biyosorbisyon çalışmaları ile benzerlik göstermiştir (Mane vd., 2007; Li vd., 2008; Vijayaraghavan ve Yun, 2008). Redlich-Peterson model sabitesi ( $K_R$

p) pH 5 dışında diğer pH seviyelerinde yüksek bulunmuştur.  $\beta$  değeri ise 0 ile 1 arasında bulunmuş ve RY 81 boyasının adsorpsiyonunu desteklediğini göstermiştir.

**Tablo 4.7.** Reaktif sarı 81 boyasının *Spirogyra majuscula* üzerinde adsorpsiyonu için Langmuir, Freundlich ve Redlich-Peterson modellerinin parametreleri ve korelasyon katsayısı.

pH	$q_o$ (mg/g)	Langmuir model			Freundlich model			Redlich-Peterson model			
		$b \times 10^{-2}$	$R_L$	$R^2$	$K_F$	$n$	$R^2$	$K_{R-P}$	$a_{R-P}$	$\beta \times 10^{-1}$	$R^2$
2	190,946	1,110	0,23-0,64	0,948	8,275	1,888	0,989	84,126	9,789	0,473	0,987
3	187,644	1,770	0,16-0,53	0,953	12,778	2,113	0,987	115,573	8,654	0,532	0,985
4	183,898	0,724	0,32-0,73	0,982	4,547	1,662	0,994	24,217	4,837	0,412	0,994
5	194,798	0,504	0,40-0,80	0,981	2,752	1,482	0,971	4,529	1,088	0,382	0,973

Çalışma sonucunda, *S. majuscula* üzerinde dengede tutulan boya miktarı ( $q_{eq}$ , mg/g) ile solüsyonda kalan boya konsantrasyonu ( $C_{eq}$ , mg/l) arasındaki ilişki Şekil 4.12’de gösterilmiştir.  $C_{eq}$  karşı denge modellemesi sonucunda tahmin edilen  $q_{eq}$  değerleri farklı çizgilerle şekilde gösterilmektedir. Kullanılan denge adsorpsiyon modelleri sonucunda hesaplanan  $q_{eq}$  ile deney sonucunda bulunan  $q_{eq}$  değerleri arasında yüksek derecede uyum bulunmuştur (Şekil 4.12). Langmuir, Freundlich ve Redlich-Peterson modelleri dengede deneysel boya tutmayı iyi uyum göstermiş ve RY 81 boya adsorpsiyonu tanımlamak için yeterli olmuştur. Bu model sonuçlarının uygulanabilirliği daha önce yapılmış olan biyosorbsiyon çalışmalarında rapor edilmiştir (Aksu ve Karabayır, 2008; Li vd., 2008). Sonuçlar, RY 81 boyasının algal kütle üzerinde adsorpsiyonunun karmaşık olduğunu ve birden fazla mekanizmanın (örneğin, tek yüzeysel (monolayer) biyosorbsiyon ve heterojen biyosorbent yüzey koşulları) var olabileceğini göstermiştir.



**Şekil 4.12.** Reaktif sarı 81 biyosorbsiyon deneysel ve modellemeler sonucu tahmini izoterm.

*S. majuscula* üzerinde RY 81 boyasının adsorpsiyonunu en uygun hangi modelin açıkladığını bulmak için üç farklı hata fonksiyonu kullanılmıştır (Kumar ve Porkodi, 2007; Mane vd., 2007; Han vd., 2009). Marquardt yüzde standart sapma (*MYSS*) (Marquardt, 1963), ortalama relatif hata (*ORH*) (Kapoor ve Yang, 1989) ve ortalama relatif standart hata (*ORS*) (Han vd., 2009) çalışmada kullanılmıştır. Kullanılan hata fonksiyonlarının formülleri Tablo 4.3'te ve bunların sonuçları Tablo 4.8'de verilmiştir. Langmuir, Freundlich ve Redlich-Peterson modelleri benzer yüksek korelasyon katsayı değerlerine sahip olmasına rağmen (Tablo 4.7), hata fonksiyonlarının sonuçları (Tablo 4.8) Freundlich modelinin RY 81 adsorpsiyonunu açıklamak için çok daha uygun olduğunu göstermiştir. Dolayısıyla, *S. majuscula* üzerinde bu boya heterojen adsorpsiyon şeklinde olabilmektedir.

**Tablo 4.8.** RY 81 adsorpsiyonu için farklı hata fonksiyonlarının değerleri.

Model	pH	<i>MYSS</i>	<i>ORH</i>	<i>ORS</i>
Langmuir	2	37,69518	18,33057	0,337156
	3	36,59236	15,81576	0,327292
	4	24,39412	9,819311	0,218188
	5	17,84891	12,14344	0,159646
Freundlich	2	18,33814	8,864183	0,164021
	3	16,93745	9,259063	0,151493
	4	11,48878	6,362309	0,102759
	5	17,35754	11,75374	0,155251
Redlich-Peterson	2	22,18395	9,212703	0,171836
	3	20,7557	9,991932	0,160773
	4	13,83193	6,632526	0,107142
	5	19,81533	11,15849	0,153489

#### 4.4. Tekstil Atık Suyunun *Spirogyra majuscula* ile Biyosorpsiyonu

Çalışmamızda, Gaziantep Organize Sanayi Bölge Müdürlüğü'nden atık sular temin edilmiştir. Bölge Müdürlüğü'nden elde edilen su numunesinin ilk fiziksel ve kimyasal analizleride alınmıştır.

Gaziantep Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü Hidrobiyoloji Laboratuvarına hızlıca getirilen atık numunenin fiziksel ve kimyasal analizleri yapıldıktan sonra biyosorpsiyon çalışması yürütülmüştür. Alınan atık su numunesinde en yüksek spektrofotometrik absorbans, 200 nm dalga boyunda okunmuştur. Dolayısıyla bu dalga boyunda biyosorpsiyon, farklı zaman aralıklarında (0, 10, 20, 30, 60, 120, 180, 240 ve 300. dakika) ölçülerek kaydedilmiştir. Çalışma süresince farklı biyosorbent miktarları (1, 2, 3, 4 ve 5 mg/l) kullanılmıştır. Aynı zamanda atık suyun başlangıç pH'sı değiştirilerek biyosorpsiyon düzeyinde farklılık olup olmadığı kontrol edilmiştir.

Atık suyun biyosorpsiyonunda biyosorbent miktarının artırılması adsorbe edilen boya miktarında istatistiksel olarak anlamlı bir fark ( $p>0.05$ ) oluşturmamıştır. Dolayısıyla, düşük biyosorbent konsantrasyonunda algin adsorbe edebileceği istenmeyen maddeleri uzaklaştırdığı görülmüştür. Bu durum atık su arıtımında ekonomik çözüm getirmesi nedeniyle son derece önemlidir. Çalışılan algin atık su arıtımında diğer önemli bir yanı ise, istenmeyen maddelerin biyosorpsiyonunu ilk 60 dakikada hızlıca yapmasıdır. Bu sayede arıtım işlemi kısa sürede gerçekleştiğinden işlemin maliyeti düşecektir.

**Tablo 4.9.** Atık suyun farklı miktarda *Spirogyra majuscula* ile 300 dakika süresince 200 nm dalga boyundaki absorbans değerleri.

Zaman (dak.)	Biyosorbent				
	1 g/l	2 g/l	3 g/l	4 g/l	5 g/l
0	1,544	1,546	1,542	1,547	1,548
10	0,455	0,482	0,442	0,451	0,475
20	0,327	0,341	0,324	0,333	0,327
30	0,216	0,237	0,207	0,211	0,229



**Tablo 4.9. (devamı)**

60	0,181	0,201	0,192	0,197	0,191
120	0,175	0,179	0,173	0,176	0,174
180	0,175	0,173	0,172	0,173	0,174
240	0,173	0,175	0,171	0,174	0,173
300	0,174	0,174	0,171	0,172	0,173

Atık su numunesinde 350 ve 515 nm dalga boylarında absorbands değerleri kaydedilmiştir. Atık su örneğinin biyosorbsiyon çalışması öncesinde 350 nm dalga boyundaki absorbandsı 1,366 iken 515 nm’de ise 0,813 absorbands değerleri okunmuştur. Atık su numunesi algal biyosorbent ile 24 saat muamele edildikten sonra 350 nm dalga boyunda 0,205’e 515 nm’de ise 0,102 absorbands değerlerine kadar indirmiştir. Sarı boya ların yüksek absorbands değerlerine sahip olduğu 350 nm dalga boyunda % 84,99 oranında ve kırmızı boyanın yüksek absorbands okunduğu 515 nm dalga boyunda ise % 87,45 oranında renk giderimi olmuştur. Diğer taraftan atık suyun başlangıç pH’sı değiştirildiği zaman renk giderim oranı daha da fazla olmuştur. Örneğin, 350 nm dalga boyunda, pH 2’de % 92,75; pH 3’te 92,24; pH 4’te % 91,87 ve pH 5’te % 89,31 oranında renk giderimi kaydedilmiştir. 515 nm dalga boyunda ise, pH 2’de %96,68; pH 3’te 95,08; pH 4’te % 93,97 ve pH 5’te % 91,76 oranında renk giderimi sağlanmıştır.

Atık su numunesinin bazı fiziksel ve kimyasal analiz sonuçları Gaziantep Organize Sanayi Bölge Müdürlüğü’nden alınmıştır. Aynı zamanda Gaziantep Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Hidrobiyoloji Laboratuvarına hızlıca getirilen atık numunenin fiziksel ve kimyasal analizleri biyosorbsiyon çalışmasından önce ve sonra yapılarak kaydedilmiştir. Çalışma sonucunda elde edilen veriler Tablo 4.10’da verilmiştir.

Biyosorbsiyon çalışması öncesinde bazı çevresel değişken değerlerinin yüksek olduğu görülmüştür. Örneğin; kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) 2542 mg/l, toplam fosfor, 13,7 mg/l, kondaktivite 3845 µS/cm olarak ölçülmüştür. *S. majuscula* ile 24 saat muamele edildikten sonra KOİ değeri 12 kat toplam fosfat ve orto-fosfat

yaklaşık 7 kat azalmıştır. Tablo 4.10'da da açıkça görüldüğü gibi atık su algal biyosorbent ile işlendikten sonra pH dışında diğer fiziksel ve kimyasal değişken değerlerinin de önemli oranda iyileşme görülmüştür. Bu sonuçlar, çalışılan alg türünün sadece atık suyun renk giderimini yapmakla kalmayıp aynı zamanda atık suyun fiziko-kimyasal değişkenlerinin arıtımında da olumlu etkiye sahip olduğu yönünde sinyaller vermiştir. Dolayısıyla ileride yapılacak çalışmalar ile bu algin atık su arıtımında kullanılması sonucunda ucuz bir yöntem kazandırılması kaçınılmaz olacaktır.

**Tablo 4.10.** Atık suyun *Spirogyra majuscula* ile biyosorbisyon yapılmadan önce (BÖ) ve biyosorbisyon yapıldıktan sonra (BS) fiziksel ve kimyasal değişkenlerin değerleri.

Çevresel faktör	birim	BÖ	BS
KOİ	mg/l	2542	207
Toplam fosfor	mg/l	13,7	1,84
Kjeldahl N azot	mg/l	52,578	6,48
pH		6,53	7,2
Redoks potansiyeli RP	mV	-255,3	-47
Kondaktivite	µS/cm	3845	2425
TDS	mg/l	2,69	1,5
Sıcaklık	°C	20,82	20,18
Oksijen doygunluğu	%	88,5	109,5
Çözünmüş oksijen	mg/l	7,84	9,68
Tuzluluk	ppt	2,12	1,45
BOİ <sub>5</sub>	mg/l	4,75	0,38
P-PO <sub>4</sub>	mg/l	0,873	0,163

## BÖLÜM 5

### SONUÇLAR

Çalışma sonucunda ortaya çıkan bazı önemli sonuçlar;

- Tekstil boyalarının arıtım işlemlerinde biyosorbentlerin kullanılması son yıllarda çalışmaların odak noktası haline gelmiştir. Biyosorbisyon çalışmalarında çoğunlukla algler, bakteri, fungus ve maya benzeri canlılar kullanılmıştır. Her türün kendine özgü bir yapısı olması nedeniyle yapılarında farklı fonksiyonel grupları içermektedir. Bu fonksiyonel gruplar atık sulardan istenmeyen maddelerin uzaklaştırmasında önemli rol oynamaktadır. Buradan yola çıkarak çalışmada daha önce hiç çalışılmamış olan *S. majuscula* alg türü seçilmiştir. Bu türün seçilmesinin diğer bir nedeni ise ülkemiz iç sularında yaygın ve yoğun olarak bulunmasıdır. Dolayısıyla yaygın bir biyosorbenttin arıtım potansiyelinin belirlenmesi çok önemlidir.
- Biyosorbisyon çalışmalarında biyosorbentin pH sıfır yük noktasının ( $pH_{syn}$ ) bulunması son derece önemlidir. Çalışma da kullanılan *S. majuscula* türünün  $pH_{syn}$  değeri 7,7 olarak tespit edilmiştir.
- Çalışma, tekstil endüstrisinde yoğun olarak kullanılan RR 120 ve RY 81 boyalarının *S. majuscula* ile sulu ortamdan uzaklaştırılmasıdır. Çalışmada farklı başlangıç boya konsantrasyonları, pH düzeyleri ve etkileşim zamanı denenmiştir. Bu koşullarda çalışılan alg türü reaktif boyaları ( $p<0,01$ ) en fazla pH 3'te adsorbe etmiştir. Çalışılan boya konsantrasyonları arttıkça alg ile adsorbe edilen boya miktarı da istatistiksel olarak önemli oranda ( $p<0,01$ ) artmıştır. *S. majuscula* reaktif boyaların önemli bir miktarını çalışmanın ilk saatinde adsorbe ettiği tespit edilmiştir. Boyanın adsorpsiyon kinetiğini pseudo ikinci mertebe kinetik modeli ile açıklanmış ve deney verileri ile çok

uyumlu sonuçlar vermiştir. Kullanılan Langmuir, Freundlich ve Redlich-Peterson modelleri yüksek güvenilirlikte reaktif boyaların adsorpsiyonunu açıklamak için yeterli olmuşlardır. Ancak kullanılan hata fonksiyonları sonucunda, RR 120'nin adsorpsiyonu için Freundlich ve Redlich-Peterson modellerinin, RY 81 için ise Freundlich modelinin daha uygun olduğu belirlenmiştir. Dolayısıyla çalışmada boya adsorpsiyonun hakim olduğunu söyleyebiliriz.

- Gaziantep Organize Sanayi Bölge Müdürlüğü'nden temin edilen atık suyun renk giderim çalışmasında önemli bir ilerleme kaydedilmiştir. Atık suyun başlangıç spektrofotometrik değerleri biyosorbsiyondan sonra yaklaşık olarak 7–9 kat azalmıştır. Gaziantep Organize Sanayi Bölge Müdürlüğü'nden alınan atık suyun asidik olan pH'sı biyosorbsiyon sonrası nötrale dönüştürülmüştür. Diğer yandan yüksek KOİ değerini de 10 kattan daha fazla düşürmüştür. Arıtım olayında bu fiziko-kimyasal değerler son derece önemlidir. Algal biyosorbentın arıtımda kullanılması sonucunda, atık suyun arıtım sonrası önerilen fiziko-kimyasal değerlerinden daha uygun hale getirilmiştir. Biyosorbsiyon işleminde biyosorbent miktarının artması ile adsorbe edilen boya miktarında istatistiksel olarak anlamlı bir fark ( $p>0,05$ ) bulunmamıştır. Dolayısıyla, düşük biyosorbent miktarında istenmeyen maddeler kolayca uzaklaştırılmıştır. Bu durum atık su arıtımında ekonomik çözüm getirmesi nedeniyle son derece önemlidir. Çalışılan algin atık su arıtımında diğer önemli bir tarafı ise, istenmeyen maddelerin biyosorbsiyonunu ilk 60 dakikada hızlıca yapmasıdır. Bu sayede arıtım işlemi uzun sürede olmayacak ve bu işlemin maliyetini düşürecektir. Ayrıca, algin atık su arıtımında diğer istenmeyen maddelerin arıtımını da önemli düzeyde yaptığı görülmüştür.

## BÖLÜM 6

### ÖNERİLER

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

- *S. majuscula* alg türü sulu ortamdan boyaların uzaklaştırılmasında önemli potansiyele sahiptir. Bu nedenle daha sonra yapılacak orta ve büyük ölçekteki çalışmalarda algin arıtım koşullarının belirlenmesi gerekmektedir.
- Bu yeşil alg türü doğal sularda özellikle nitrat, fosfat gibi besin tuzlarının fazla olduğu sucul ekosistemlerde bol bulunmaktadır. Bu organizma, kanalizasyon sularının karıştığı sucul sistemlerde fazla olan nitrat, fosfat gibi besin tuzlarını uzaklaştırarak diğer canlıların yaşamalarına olanak sağlamaktadır. Bu nedenle hem evsel kanalizasyonlardaki istenmeyen maddeler artırılarak yoğun alg biyokütlesi elde edilecek hem de elde edilen bu algal biyokütle sanayi atıklarının arıtımında kullanılabilir.

## KAYNAKLAR

- Akar, T., Özcan, A.S., Tunali, S., 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.
- Aksu, Z., 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. (2005). Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. *Process Biochemistry*, **40**, 997–1026.
- Aksu, Z., Tezer, S. (2005). Biosorption of reactive dyes on the green alga *Chlorella vulgaris*. *Process Biochemistry* **40**, 1347–1361.
- Aksu, Z., Dönmez, G. (2003). A comparative study on the biosorption characteristics of some yeasts for Remazol Blue reactive dye. *Chemosphere*, **50**, 1075–83.
- Aksu, Z. (2001). Biosorption of reactive dyes by dried activated sludge: equilibrium and kinetic modelling. *Biochemical Engineering*, **7**, 79–84.
- Aksu, Z., 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.
- Alkan, M., Doğan, M., Turhan, Y., Demirbaş, Ö., Turan, P. (2008). Adsorption kinetics and mechanism of maxilon blue 5G dye on sepiolite from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, **139**, 213–223.
- Alkan, M., Demirbaş, Ö., Çelikçapa, S., Doğan, M., (2004). Sorption of acid red 57 from aqueous solution onto sepiolite *Journal of Hazardous Materials*. **116**, 135-145.

- Amini, M., Younesi, H., Bahramifar, N. (2009). Biosorption of nickel(II) from aqueous solution by *Aspergillus niger*: Response surface methodology and isotherm study. *Chemosphere*, **75**, 1483-1491.
- APHA, AWWA, WPCF, (1989). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 17<sup>th</sup> ed., American Public Health Association, Washington, D.C., Pp: 1527
- Aravindhnan, R., Rao, J.R., 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., and 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.
- Arıca, M.Y., 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., 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., Marchant, R. (1996). Microbial decolourization of textile-dye containing effluents: a review. *Bioresource Technology*, **58**, 217–227.
- Başbüyük, M. (1998). Biological Treatment of A Simulated Textile Wastewater. Ph.D. Thesis University of Birmingham, England.
- Bekçi, Z., Seki, Y., Cavas, L. (2009). Removal of malachite green by using an invasive marine alga *Caulerpa racemosa* var. *cylindracea*. *Journal of Hazardous Materials*, **161**, 1454-1460.
- Brahimi-Horn, M.C., Lim, K.K, Liany, S.L., and Mou, D.G. (1992). Binding of textile azo dyes by *Mirothecium verrucaria* Orange II, 10B (blue) and RS (red) azo dye uptake for textile wastewater decolourization. *Journal of Industrial Microbiology*, **10**, 245–61.

- Bustard, M., McMullan, G., and McHale, A.P. (1998). Biosorption of textile dyes by biomass derived from *Kluyveromyces marxianus* IMB3. *Bioprocess Engineering*, **19**, 427–30.
- Chojnacka, K., Chojnacki, A., and Gorecka, H. (2005). Biosorption of  $\text{Cr}^{+3}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$  and  $\text{Cu}^{+2}$  ions by blue-green algae *Spirulina sp.*: kinetics, equilibrium and the mechanism of the process. *Chemosphere*, **59**, 75-84.
- Chu, H. C., Chen, K. M. (2002). Reuse of activated sludge biomass: II. The rate processes for the adsorption of basic dyes on biomass. *Process Biochemistry*, **37**, 1129–34.
- Clarke, E.A., 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., Külköylüoğlu, O. (2007). The phytoplankton community (except Bacillariophyceae) of Lake Abant (Bolu, Turkey). *Turk Journal of Botany*, **31**, 109–124.
- Çelekli, A., Yavuzatmaca, M., Bozkurt, H. 2009. Kinetic and equilibrium studies on biosorption of reactive red 120 from aqueous solution on *Spiriogyra majuscula*. *Chemical Engineering Journal*, doi:10.1016/j.cej.2009.04.016.
- Çolak, F., Atar, N., Olgun, A. (2009). Biosorption of acidic dyes from aqueous solution by *Paenibacillus macerans*: Kinetic, thermodynamic and equilibrium studies. *Chemical Engineering Journal*, **150**, 122-130.
- Dönmez, G., Aksu, Z., Öztürk, A., Kutsal T. (1999). A comparative study on heavy metal biosorption characteristics of some algae. *Process Biochemistry*, **34**, 885–892.
- Farah, J.Y., El-Gendy, N.S., and 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.
- Freundlich, H. (1906) Adsorption in solution. *Physical and Chemical Society*, **40**, 1361–1368.
- Fu, Y., Viraraghavan, T. (2002). Removal of Congo red from an aqueous solution by fungus *Aspergillus niger*. *Advance Environmental Research*, **7**, 239-247.



- Fu, Y., Viraraghavan, T. (2001). Removal of C.I. Acid Blue 29 from an aqueous solution by *Aspergillus niger*. *American Association of Textile Chemists and Colorists (AATCC) Magazine*, **1**, 36–40.
- Fu, Y., Viraraghavan, T. (2000). Removal of a dye from an aqueous solution by the fungus *Aspergillus niger*. *Water Quality Research*, **35**, 95–111.
- Gallagher, K. A., Healy, M. G., Allen, S. J. (1997). Biosorption of synthetic dye and metal ions from aqueous effluents using fungal biomass. In: Wise DL. (Ed.). *Global Environmental Biotechnology*. UK: Elsevier; p. 27–50.
- Hameed, B.H., Krishni, R.R., and 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., and El-Khaiary, M.I. (2008). Batch removal of malachite green from aqueous solutions by adsorption on oil palm trunk fibre: equilibrium isotherms and kinetic studies. *Journal of Hazardous Materials*, **154**, 237–244.
- Hameed, B.H., and 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., Zhang, J., Han, P., Wang, Y., Zhao, Z., 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., Mckay, G. (1999). Pseudo second-order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, **34**, 451–465.
- Hu, T-L. (1996). Removal of reactive dyes from aqueous solution by different bacterial genera. *Water Science Technology*, **34**, 89–95.
- John, D.M., Whitton, B.A., Brook, J.A. (2002). The freshwater algal flora of the British Isles. 1<sup>st</sup> edn. Cambridge University Press, Cambridge, Pp:702.
- Kapoor, A., Yang, R.T. (1989). Correlation of equilibrium adsorption data of condensable vapours on porous adsorbents. *Gas Separation and Purification*, **3**, 187–192.

- Khalaf, M.A. (2008). Biosorption of reactive dye from textile wastewater by non-viable biomass of *Aspergillus niger* and *Spirogyra* sp. *Bioresource Technology*, **99**, 6631-6634.
- Kumar, K.V., 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., 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., 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., 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., Zhang, B. (2008). Biosorption of methylene blue from aqueous solution by softstem bulrush (*Scirpus tabernaemontani* Gmel.). *Journal of Chemical Biotechnology*, **83**, 1639-1647.
- Mane, V.S., Mall, I.D., 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., Pavasant, P. (2006). Removal of basic dye (Astrazon Blue FGRL) using macroalga *Caulerpa lentillifera*. *Journal of Environmental Management*, **78**, 268-274.
- Marquardt, D.W. (1963). An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. *Journal of Society Industrial and Applied Mathematic*, **11**, 431-441.

- Mehta, S.K., Gaur, J.P. (2005). Use of algae for removing heavy metal ions from wastewater: progress and prospects. *Critical Reviews in Biotechnology*, **25**, 113-152.
- Metcalf, L., Eddy, H. P. (1991). Wastewater Engineering. (3 rd. ed.). New York: Mc Graw Hill.
- Mittal, A. K., 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., Tobin, J. M. (2002). Reactive dye biosorption by *Rhizopus arrhizus* biomass. *Enzyme Microbial Technology*, **31**, 456–63.
- Onyancha, D., Mavura, W., Ngila, J. C., Ongoma, P., 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., and 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.
- Özer, A., Akkaya, G., 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.
- Padmesh, T.V.N., Vijayaraghavan, K. (2006). Application of two- and three-parameter isotherm models: Biosorption of acid red 88 onto *Azolla microphylla*. *Bioremediation Journal*, **10**, 37–44.
- Pavan, F.A., Dias, S.L.P., Lima, E.C., Benvenuti, E.V., (2008). Removal of Congo red from aqueous solution by anilinepropylsilica xerogel. *Dyes and Pigments*, **76**, 64–69.
- Polman, J.K., and Breckenridge, C.R. (1996). Biomass-mediated binding and recovery of textile dyes from waste effluents. *Textile Chemical Colour*, **28**, 31–5.
- Punjongharn, P., Meevasana, K., Pavasant, P. (2008). Influence of particle size and salinity on adsorption of basic dyes by agricultural waste: dried Seagrass (*Caulerpa lentillifera*). *Journal of Environmental Sciences*, **20**, 760–768.

- Redlich, O.J., Peterson, D.L. (1959). A useful adsorption isotherm. *Journal of Physico Chemistry*, **63**, 1024.
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., 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., Dönmez, G. (2006). Bioaccumulation of reactive dyes by thermophilic cyanobacteria. *Process Biochemistry*, **41**, 836-841.
- Tatarko, M., and Bumpus, J.A. (1998). Biodegradation of Congo Red by *Phanerochaete chrysosporium*. *Water Research*, **32**, 1713–17.
- Walker, G.M., Hensen, L., Hanna, J.A., Allen, S.J. (2003). Kinetics of reactive dye adsorption onto dolomite sorbents. *Water Research*, **37**, 2081–2089.
- Weber, W. J.J. R. (1972). *Physicochemical Processes for Water Quality Control*. New York: Willey Interscience.
- Wetzel, R.G., Likens, G.E. (2000). *Limnological Analyses*. Third Edn., Springer-Verlag New York, Inc. Pp: 429.
- Vijayaraghavan, K., 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.
- Zollinger, H. (1987). *Azo dyes and pigments. Colour chemistry-synthesis, properties and applications of organic dyes and pigments*. New York: VCH, p. 92–100.