

SULU ÇÖZELTİDEN ANORGANİK TEKSTİL
BOYAR MADDELERİNİN *BACILLUS SUBTILIS* İLE
BİYOSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ

Hale YAMAN

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Nisan - 2009

**SULU ÇÖZELTİDEN ANORGANİK TEKSTİL BOYAR MADDELERİNİN
BACILLUS SUBTILIS İLE BİYOSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ**

Hale YAMAN

Dumlupınar Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Anabilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Cengiz YENİKAYA

Nisan - 2009

KABUL ve ONAY SAYFASI

Hale YAMAN'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “Sulu Çözeltilerden Anorganik Tekstil Boyar Maddelerinin *Bacillus subtilis* İle Biyosorpsiyonunun İncelenmesi” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

/ /2009

Üye : Yrd. Doç. Dr. Cengiz YENİKAYA (Danışman)

Üye : Doç. Dr. Asım OLGUN

Üye : Doç. Dr. Zeki KARTAL

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun / / 2008 gün ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Atalay KÜÇÜKBURSA

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

SULU ÇÖZELTİDEN ANORGANİK TEKSTİL BOYAR MADDELERİNİN *BACILLUS SUBTILIS* İLE BİYOSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ

Hale YAMAN

Kimya, Yüksek Lisans Tezi, 2009

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Cengiz YENİKAYA

ÖZET

Bu çalışmada, *Bacillus subtilis* üzerine Asit Mavi 225 (AM 225) ve Asit Mavi 062 (AM 062)'nin biyosorpsiyonu için batch çalışmaları yürütülmüştür. Çalışılan parametreler başlangıç boya konantrasyonu, başlangıç çözelti pH'ı, adsorban miktarı ve temas süresidir. Denge biyosorpsiyonu için Freundlich ve Langmuir izotermleri uygulanmıştır. Her iki boya için izoterm modeli olarak Langmuir izotermi bulunmuştur. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi pH 1'de ve 25 °C sıcaklıkta AM 225 ve AM 062 için sırasıyla 89,92 mg g⁻¹ ve 74,51 mg g⁻¹ olarak bulunmuştur. AM 225 ve AM 062'nin biyokütle tarafından taşınması 90 dk içinde dengeye ulaşmıştır. Biyosorpsiyon mekanizmasını incelemek için iki basit kinetik model olan yalancı-birinci-dereceden hız ve yalancı-ikinci dereceden hız eşitlikleri uygulanmıştır. AM 225 ve AM 062'nin biyosorpsiyon hızları yalancı-ikinci-dereceden modele uyduğu bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Asidik boya, *Bacillus subtilis*, Biyosorpsiyon, Langmuir, Yalancı-ikinci dereceden hız.

**AN INVESTIGATION ON THE BIOSORPTION OF INORGANIC TEXTILE DYES BY
BACILLUS SUBTILIS FROM AQUEOUS SOLUTION**

Hale YAMAN

Chemistry Department, M.S. Thesis, 2009

Thesis Supervisor: Assist. Prof. Dr. Cengiz YENİKAYA

SUMMARY

In this study, batch experiments were carried out for the biosorption of Acid Blue 225 (AB 225) and Acid Blue 062 (AB 062) onto *Bacillus subtilis*. The operating variables studied were initial dye concentration, initial solution pH, adsorbent dosage and contact time. Equilibrium biosorption data were fitted to Freundlich and Langmuir isotherms. Langmuir isotherm was found to be an optimum isotherm for two dyes. The maximum adsorption capacity for AB 225 and AB 062 were found to be 89.92 mg g⁻¹ and 74.51mg g⁻¹, respectively, at optimum conditions of pH (1.0) and temperature (25°C). The equilibrium time for the removal of AB 225 and AB 062 by the biomass was reached within 90 min. Two simplified kinetic models were tested to investigate biosorption mechanisms in terms of pseudo-first order and pseudo-second order rate equations. The biosorption rates of Acid Blue 225 and Acid Blue 062 were found to be in consistent with the pseudo-second order model.

Keywords: Acidic dye, *Bacillus subtilis*, Biosorption, Langmuir, Pseudo-second order rate.

TEŞEKKÜR

Bu alıőmada bana yardımcı olan danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Cengiz YENİKAYA'ya, Doç. Dr. Asım OLGUN'a ve yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen Araő. Gör. Necip ATAR'a teşekkür ederim.

Bu çalıőmanın gerçekleőmesinde bana yardımcı olan Yrd. Doç. Dr. Ferdağ ÇOLAK'a teőekkürü bir borç bilirim.

Yaőamım boyunca hiçbir fedakârlıktan kaçınmayan ve beni her zaman destekleyen aileme saygı ve sevgilerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xi
1. GİRİŞ	1
2. ATIKSULAR.....	3
2.1. Atıksuların Özellikleri ve Arıtım Yöntemleri.....	3
2.2. Boyarmadde Kimyası	4
2.2.1. Tarihçe.....	5
2.2.2. Boyarmaddelerin sınıflandırılması	7
2.2.3. Azo boyarmaddeleri	7
2.2.4. Anyonik azo boyarmaddeler	8
2.2.5. Asit boyarmaddeleri	8
2.3. Boyarmadde İçeren Atıksular ve Özellikleri	10
2.4. Boyarmadde İçeren Atıksuların Arıtım Yöntemleri	11
2.4.1. Mikroorganizmalarla boyarmadde giderimi çalışmaları	13
2.4.2. Biyosorpsiyon.....	15
2.4.3. Adsorpsiyon	16
2.4.3.1. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler	17
2.4.3.2. Adsorpsiyon türleri	18
2.4.3.3. Adsorpsiyon dengesi ve adsorpsiyon izotermi.....	19
2.5. Boyarmaddenin Biyosorpsiyon Mekanizması	22
2.5.1. Sınır tabaka difüzyon modeli (Dış kütle aktarımı).....	22
2.5.2. Weber-Morris modeli (Tanecik içi difüzyon)	22
2.5.3. Yalancı-birinci mertebe kinetik model.....	23
2.5.4. Yalancı-ikinci mertebe kinetik model (Pseudo-second order kinetic model)	24
2.5.5. Aktivasyon enerjisinin hesaplanması	26
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	27
3.1. Kullanılan Cihazlar	27
3.2. Tekstil Boyar Maddeleri	27
3.3. Adsorban Madde Miktarının Adsorpsiyona Etkisinin İncelenmesi	27
3.4. pH'ın Adsorpsiyona Etkisinin İncelenmesi	27

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
3.5. Temas Süresinin Çeşitli Sıcaklıklarda Adsorpsiyona Etkisinin İncelenmesi	27
3.6. İzoterm Çalışmaları.....	28
3.7. Kinetik Çalışmaları	28
4. SONUÇLAR	30
5. TARTIŞMA VE ÖNERİLER	38
KAYNAKLAR DİZİNİ	39

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Örnek asidik boyarmadde formülü.....	9
2.2. Sıcaklığın fiziksel ve aktifleştirilmiş adsorpsiyona etkisi.....	17
4.1. Adsorban konsantrasyonunun etkisinin incelenmesi.....	30
4.2. pH'ın Etkisinin İncelenmesi.....	31
4.3. Biyokütlenin zeta potansiyeli.....	31
4.4. AM 225' nin biyosorpsiyonu için sıcaklığın ve temas süresinin etkisinin incelenmesi.....	32
4.5. AM 062' nin biyosorpsiyonu için sıcaklığın ve temas süresinin etkisinin incelenmesi.....	32
4.6. <i>B. subtilis</i> tarafından AM 225'nin biyosorpsiyonu için Langmuir izotermi.....	33
4.7. <i>B. subtilis</i> tarafından AM 062'nin biyosorpsiyonu için Langmuir izotermi.....	33
4.8. <i>B. subtilis</i> tarafından AM 225'nin biyosorpsiyonu için Freundlich izotermi.....	34
4.9. <i>B. subtilis</i> tarafından AM 062'nin biyosorpsiyonu için Freundlich izotermi.....	34
4.10. <i>B. subtilis</i> tarafından AM 225'nin biyosorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden kinetik model grafiği.....	35
4.11. <i>B. subtilis</i> tarafından AM 062' nin biyosorpsiyonu için yalancı-ikinci dereceden kinetik model grafiği.....	36

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Sık kullanılan adsorpsiyon izoterm modelleri	13
4.1. Tekstil boyar maddelerin özellikleri	30
4.2. Bisosorpsiyon izoterm sabitleri.....	35
4.3. Biyosorpsiyon kinetik sabitleri.	36

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
A	Absorbans
a	Orantı Sabiti
a_{RP}	Redlich-Peterson izoterm sabiti (L/mg)
b	Biyosorban üzerindeki aktif merkezlerin afinitesiyle ilgili sabit (L/mg).
cal	Kalori
C_d	Dengede çözültide adsorplanmadan kalan boyarmadde derişimi (mg/L)
C_o	Başlangıç boyarmadde derişimi (mg/L)
E	Aktivasyon enerjisi (kJ/mol)
E_0	Redoks Elektron Potansiyeli
K	Tanecik içi difüzyon hız sabiti (mg /g.min ^{1/2})
K_{2ad}	Yalancı-ikinci mertebe hız sabiti (g/mg.min)
K_d	Reaksiyon denge sabiti
K_F	Adsorpsiyon kapasitesi
k_o	Sıcaklıktan bağınsız faktör (g /mg.min)
K_{RP}	Redlich-Peterson izoterm sabiti (L/mg)
n	Adsorpsiyon şiddeti ile ilgili sabit
P	Basınç
ppm	Parts Per Million (Milyonda parça)
q	Herhangi bir t anında dengede birim biyosorban kütleinde adsorplanan boyarmadde miktarı (mg/g)
q_{cal}	Yalancı-ikinci mertebe kinetik modelinden hesaplanan dengede birim biyosorban kütleinde adsorplanan boyarmadde miktarı (mg/g)
q_d	Dengede birim biyosorban kütleinde adsorplanan boyarmadde miktarı (mg/g)
Q^o	Maksimum tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
R	Evrensel gaz sabiti, 8.314 Jmol ⁻¹ K ⁻¹
R^2	Korelasyon katsayısı
R_L	Boyutsuz ayırma faktörü
S	Kütle aktarımının gerçekleştiği spesifik yüzey alanı (m ² /g)
s	Saniye
T	Geçirgenlik
W	Absorban
w	watt

SİMGELER DİZİNİ (devam)

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
X	Adsorplanan Madde Miktarı
X _o	Biyosorban derişimi (g/L)
β	Redlich-Peterson izotermine ait üs.
β_L	Sınır tabaka diüzyon katsayısı (m ² .min/g)
ΔG°	Standart serbest enerji değişimi (kJ /mol)
ΔH°	Standart entalpi değişimi (kJ/mol)
ΔS°	Standart entropi değişimi (kJ/mol)
μ	Mikron
<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
BOD	Biyolojik Oksijen İhtiyacı
COD	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
e.n.	Erime Noktası
ERRSQ	Doğrusal olmayan en küçük kareler metoduna ait korelasyon katsayısı
k.n.	Kaynama Noktası

1. GİRİŞ

Hızla gelişen sanayileşmeyle birlikte su kaynaklarından ve atıksulardan kirleticilerin uzaklaştırılması problemi gittikçe önem kazanmaktadır. Ağır metaller, boyarmaddeler, yağ ve tuzlar gibi canlı sistemlerine zarar veren maddeler çeşitli endüstriyel proseslerin atıksularından kaynaklanmaktadır. Bu kirleticilerden sentetik boyar maddeler benzen, naftalin, antrasen, toluen, ksilen gibi hidrokarbonlardan elde edilmekte ve kullanım kolaylıkları, düşük maliyetle sentezlenebilmesi, kimyasal kararlılıkları ve doğal boyarmaddelere oranla renk çeşitliliğinin fazla olması nedeniyle tekstil, kağıt, plastik, kozmetik, ilaç ve gıda endüstrilerinde kullanımı hızla yaygınlaşmaktadır. Bu endüstriler arasında büyük miktarlarda kimyasal ve su kullanan tekstil endüstrisi boyarmadde kullanımında ilk sıradadır. Günümüzde kompleks aromatik yapıları ve sentetik kökenleri nedeniyle bozunurluğu çok güç olan 100,000'i aşkın boyarmadde ticari olarak kullanılmaktadır ve yılda 7×10^5 tonun üzerinde üretilmektedir. Boyarmaddelerin sentezinde kullanılan kimyasallar, yapısal olarak çok çeşitlidir ve herbiri ışık, ısı, su, yükseltgeyici ajanlar gibi etkilere karşı dirençli olarak üretildiklerinden atıksulardan giderimi oldukça zordur. Tekstil endüstrisi atık sularındaki boyaların etkin ve ucuz materyallerle giderimi konusu son yıllarda büyük önem kazanmıştır. Birçok Avrupa ülkesinde renk, başlıca kirlilik kaynağı olarak kabul edilmiş ve Avrupa Birliği'nce EU 91/271 maddesiyle alıcı ortama verilmesine önemli kısıtlamalar getirilmiştir. Eser miktarda boyarmadde bile büyük su birikintilerini boyar ve fotosentezi olumsuz yönde etkiler. Ayrıca bazı boyarmaddeler benzidin ve diğer aromatik bileşikler gibi kanserojen olarak bilinen maddeleri içerirler. Bu nedenle tekstil endüstrisi atık sularının alıcı ortama verilmeden önce arıtılması gerekmektedir. Kullanılan boyarmaddeler genel olarak anyonik (direkt, asit ve reaktif), katyonik (bazik) ve noniyonik (dispers) boyarmaddeler olarak sınıflandırılabilir. Anyonik ve noniyonik boyarmaddelerde bulunan kromoforlar çoğunlukla azo grubu veya antrakinon tipindedir. Atıksudaki toksik aminlerin oluşumu azo bağlarının parçalanmasından kaynaklanır.

Endüstriyel tekstil atıkları, farklı işletme maliyeti ve verime sahip çeşitli fiziksel ve kimyasal metodlarla arıtılabilir. Aktif karbonla adsorpsiyon sıkça uygulanan etkin bir yöntemdir ancak oldukça pahalı oluşu, işletme giderlerinin fazlalığı ve rejenerasyonundaki problemler büyük ölçekli çalışılmasını güçleştirmektedir. Bu nedenle düşük maliyetli, yenilenebilir, doğal ortamında bol bulunabilen, aktif karbona alternatif olabilecek yeni sorbentlere duyulan ihtiyaç artmıştır. Bu amaçlarla kömür, talaş, kül, bentonit, Çin kili, silika jel, mısır koçanı, melas, pamuk sapları gibi çok çeşitli materyallerle çalışmalar yapılmıştır.

Bilimsel literatür bu konuya iki farklı yaklaşım getirmektedir: birincisi fungus, maya, alg ve bakteri türü mikroorganizmaların canlı hücreleri ile boyanın biyolojik olarak

parçalanması, ikincisi ise inaktif (ölü) mikrobiyal kütle ile boyanın adsorpsiyonla giderimi yani biyosorpsiyonudur. Canlı hücrelerle boya gideriminde önemli kısıtlamalar vardır. Bunlar, mikroorganizmanın üreme ve sürekliliğinin sağlandığı çevresel koşulların, giderim koşulları ile aynı olmaması, mikroorganizma üremesinin sürekliliği için besi ihtiyacı, yüksek boya derişimlerinde mikroorganizma üremesinin inhibe oluşu ve tam giderim için uzun zaman istemi gibi faktörleri içerirler. İnaktif (ölü) hücreler canlı hücrelerine göre daha yüksek biyosorpsiyon kapasitesine sahiptirler; depolanma ve rejenerasyon özelliklerinin yanısıra oldukça kısa sürede tam giderim sağlayabilirler. Ayrıca ölü biyokütle, herhangi bir fermentasyon prosesinin atığı olarak endüstriyel bir kaynaktan da sağlanabilir.

Bu çalışmada, *Bacillus Sp* biyokütlesi üzerine Asit Mavi 225 (AM 225) ve Asit Mavi 062 (AM 062) boyasının biyosorpsiyonuna başlangıç pH'sı, başlangıç boyarmadde derişimi, biyosorban derişimi ve sıcaklığın etkisi araştırılmıştır. Prosese ait denge, kinetik, termodinamik parametreler belirlenmiştir.

2. ATIKSULAR

2.1 Atıksuların Özellikleri ve Arıtım Yöntemleri

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

Atıksulardaki kirleticilerin çeşitleri ve derişimleri su kaynağına bağlıdır. Endüstriyel ve evsel atıksular olmak üzere iki tür atıksu kaynağı vardır. Yüzeysel suların, kullanılmış sular ve diğer atıklar için bir alıcı ve uzaklaştırıcı ortam olarak kullanılması ile doğal dengelere getirebilecekleri kirlilik türleri, bakteriler, virüsler ve diğer hastalık yapıcı canlıların sebep olduğu hijyenik kirlenme, boyarmaddelerin de içinde bulunduğu endüstri atıkları, organik maddelerden kaynaklanan kirlenme, yağlar petrol ve türevlerinden kaynaklanan kirlenme, radyoaktif kirlilik, zirai kimya endüstrileri ve atık ısıdan kaynaklanan kirlenme olarak sınıflandırılabilir [1].

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

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

2. Biyolojik yöntemler: Doğal ve yapay biyolojik tesislerde, kendi ağırlığı ile çökmeyen, asılı ya da koloidal taneciklerle çözünmüş organik maddelerin atık suların uzaklaştırılması mikroorganizmalar tarafından sağlanır. Mikroorganizmalar bu maddelerin bir kısmını enerjiye dönüştürürken, diğer kısmını da yeni hücrelerin biyosentezinde kullanırlar.

3. Kimyasal yöntemler: Bu yöntemde mekanik arıtmada çöktürülmesi ve giderilmesi mümkün olmayan maddelerin çeşitli kimyasal maddelerle ortamdaki uzaklaştırılmaları sağlanır [1].

Aktif karbon adsorpsiyonu, iyon değişimi, çözücü ekstraksiyonu, ters ozmoz, elektrodializ, kimyasal indirgeme ve yükseltgeme gibi fizikokimyasal yöntemler suların daha ileri düzeyde arıtılması amacıyla kullanılan yöntemlerdir [1].

2.2 Boyarmadde Kimyası

Cisimlerin renklendirilmesi boyamak kelimesiyle ifade edilir. Cisimlerin yüzeyinin ya dış tesirlerden korunması ya da güzel bir görünüm kazanması için renkli hale getirilmesinde kullanılan maddelere 'boya' denir. Konuşma dilinde çoğu kez boya ve boyarmadde kelimelerini birbirini yerine kullanırız. Bu iki sözcük eşanlamlı değildir. Boyalar bir bağlayıcı ile karışmış fakat çözünmemiş karışımlardır. Boya bir yüzeye kuruyan yağ ile birlikte fırça veya boyama tabancaları ile uygulanır. Boyanan yüzey, yağın kuruması ile oldukça kalın yeni bir tabaka ile kaplanır. Bu işlem gerçekte bir boyama değil bir örtmedir. Genellikle boyalar anorganik yapıdadır (örn.sülyen, ultramin vb.). Ancak organik yapıda da olabilirler (örn. ftalosiyanimler vb.). Uygulandıkları yüzeyde hiçbir değişiklik yapmazlar. Kazımakla yüzeyden büyük parçalar halinde uzaklaştırılabilirler [2].

Cisimlerin (kumaş, elyaf vb.) kendilerini renkli hale getirmede uygulanan maddelere ise 'boyarmadde' denir. Ancak her renk veren veya renkli olan madde boyarmadde değildir. Boyarmaddelerle yapılan renklendirme boyalarla yapılan renklendirme işlemine benzemez. Genellikle çözeltiler veya süspansiyonlar halinde çeşitli boyama yöntemleriyle uygulanırlar. Bütün boyarmaddeler organik bileşiklerdir. Boyanacak cisimler boyarmadde ile devamlı ve dayanıklı bir şekilde birleşerek cismin yüzeyini yapı bakımından değiştirirler. Genellikle boyarmadde, cismin yüzeyi ile kimyasal veya fizikokimyasal bir ilişkiye girerek birleşmiştir. Boyanan yüzey kazıma, silme, yıkama gibi fiziksel işlemlerle başlangıçtaki renksiz durumunu alamaz [2].

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

Petrol ve kömür → hidrokarbonlar → ara maddeler → organik boyarmaddeler

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

Asitler: Nitrik, sülfürik, hidroklorik, hidrosiyamik, asetik, formik vb.

Alkaliler: Sudkostik, soda, amonyak, kireç, potasyum hidroksit, alkilaminler.

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

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

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

$$\text{Boyarmadde} = \text{kromojen} + \text{oksokrom}$$

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

1. Nitroso grubu: $-\text{NO}$ (veya $=\text{N}-\text{OH}$)
2. Nitro grubu: $-\text{NO}_2$ (veya $=\text{NO}-\text{OH}$)
3. Azo grubu: $-\text{N}=\text{N}-$
4. Etilen grubu: $\text{C}=\text{C}$
5. Karbonil grubu: $\text{C}=\text{O}$
6. Karbon-azot grubu: $\text{C}=\text{NH}$ ve $-\text{CH}=\text{N}-$
7. Kükürt grubu: $\text{C}=\text{S}$ ve $\text{C}-\text{S}-\text{S}-\text{C}$

Bu gibi gruplar görünür spektrumda adsorbent bantların ortaya çıkmasına neden olarak, basit aromatik yapıya renk kazandırır. Bu kromofor gruplar indirgenme özelliğine sahiptir ve eğer bu gerçekleşirse, elektron rezonansının ortadan kaldırılması nedeniyle renk çok kez kaybolur [2].

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

2.2.1 Tarihçe

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

boyaların ilk kullanılış şekilleri, resimde nerede kullanıldıkları hakkında henüz kesin bir bilgi yoktur [3].

İlk kullanılan boyalar metaloksit karışımı, killi toprak ve bazı bitki özularıdır. Bunların su ile karıştırılarak boyanacak yere sürüldüğü sanılmaktadır. Eski mısırlılar boyalara sağlamlık ve parlaklık vermek için zambak karıştırmışlardır. Bu tip boyalara Mısır mumyalarında rastlanmıştır. Boyaların hava tesirinden ve nemden korunması için de üzerlerini mum tabakasıyla kaplamışlardır [3].

Genellikle boya olarak isimlendirdiğimiz maddeler anorganik, tekstilde kullanılan boyarmaddeler ise organik yapıdadır. Anorganik doğal boyalara örnek olarak Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Pb_3O_4 , HgS, grafit vb. maddeleri gösterebiliriz. Boyarmaddeler ise doğal kökenli olanların yanında büyük çoğunlukla sentetiktir. Doğal boyarmaddeler genellikle hayvanların salgı bezlerinden, bitkilerin kök, kabuk, tohum, meyva gibi kısımlarından ve maya bakterileri gibi mikroorganizmalardan basit kimyasal işlemler sonucu elde edilirler [3].

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

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

2.2.2 Boyarmaddelerin sınıflandırılması

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

1. Azo boyarmaddeleri
2. Nitro ve nitrozo boyarmaddeleri
3. Polimetin boyarmaddeleri
4. Arilmetin boyarmaddeleri
5. Karbonil boyarmaddeleri
6. Kükürt boyarmaddeleri olmak üzere altı gruba ayrılır [5].

2.2.3 Azo boyarmaddeleri

Organik boyarmaddelerin en önemli sınıfını oluşturan azo boyarmaddelerinin sayısı diğer bütün sınıflardakinin toplamına eşittir. Küpe ve kükürt boyarmaddeleri dışında, diğer tüm boyama yöntemlerinde kullanılan boyarmaddelerin yapısında azo grubuna rastlanır. Bunlar, yapılarındaki kromofor grup olan azo ($-N=N-$) grubu ile karakterize edilir. Bu gruptaki azot atomları, sp^2 hibritleşmesi ile karbon atomlarına bağlanır. Azo grubuna bağlanan karbon atomlarından biri aromatik (benzen, naftalen ve türevleri) veya heterosiklik halka, diğeri ise enolleşebilen alifatik zincire bağlı bir grup olabilir. Bu nedenle molekülde en az bir aril grubu bulunur. Azo boyarmaddelerini genel olarak şu şekilde formüllendirebiliriz: $Ar-N=N-R$. Burada R: Aril, heteroaril veya enolleşebilen alkildir [3].

Alifatik grup içeren azo boyarmaddelerinin renk şiddetleri düşüktür. Renk tonları geniş bir spektruma sahiptir. Doğal boyarmaddelerin hiçbirinde azo grubuna rastlanmaz. Bu sınıf boyarmaddelerin hepsi sentetik olarak elde edilirler. Sentezlerinin sulu çözelti içinde ve basit olarak yapılması yanında, başlangıç maddelerinin sınırsız olarak değiştirilebilmesi çok sayıda azo boyarmaddesinin elde edilebilmesini mümkün kılar [3].

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

1. Anyonik azo boyarmaddeler
2. Katyonik azo boyarmaddeler

3. Azoik (inkışaf) boyarmaddeleri
4. Dispersiyon azo boyarmaddeleri
5. Pigment azo boyarmaddeleri
6. a) Hidrofob çözücülerde çözünen azo boyarmaddeleri
- b) Yağlarda çözünen azo boyarmaddeleri

Bunlardan en fazla üyesi olan anyonik yapıda azo boyarmaddeleridir [3].

2.2.4 Anyonik azo boyarmaddeler

Molekülüne bağılı olarak bir anyonik grup taşıyan tüm boyarmaddelere ‘anyonik boyarmaddeler’ adı verilir. Çok sayıda boyarmadde içeren bu sınıfta renklilik veren grup olarak azo-, antrakinin, trifenilmetan- ve nitro- gruplarına rastlanır. Çoğunlukla boyarmadde molekülüne anyonik karakter sağılayan hidrofil süstitüent, sülfonik asit grubudur. Nadiren karboksilik asit grubu da olabilir. Bu gruplar boyama işleminde sırasında kuvvetli elektrolit özelliğı nedeni ile dissosiyeye olur ve asidik ortam meydana getirir [3].

Anyonik yapıdaki azo boyarmaddeler boyadığı materyalin türüne ve boyama yöntemine göre değışik sınıflara ayrılabilir. Örneğın protein ve poliamid elyafı asidik ortamda boyayanlara ‘asit boyarmaddeler’, selülozik elyafa karşı süstantivitesi yüksek olanlara ‘direkt boyarmaddeler’ adı verilir. Ayrıca asit boyarmaddeler yapısında olup da metal katyonları ile kompleks oluşturabilenleri ‘krom boyarmaddeleri’ ve ‘metal-kompleks boyarmaddeleri olarak bilinir. Boyarmadde molekülünde anyonik grup yanında elyaf ile kimyasal bir bağı oluşturabilen bir reaktif grup taşıyanları ise ‘reaktif boyarmaddeler’ adını alır [3].

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

1. Asit boyarmaddeleri
2. Krom boyarmaddeleri
3. Metal-kompleks boyarmaddeleri
4. Direkt boyarmaddeler
5. Reaktif boyarmaddeler [3]

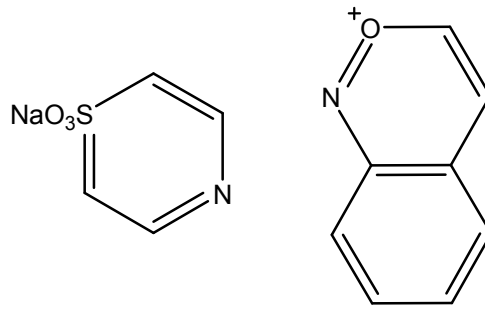
2.2.5 Asit boyarmaddeleri

Asit boyarmaddeleri suda çözünen, bir veya daha fazla anyonik grup içeren (genellikle $-SO_3H$), özellikle yün ve poliamidlere uygulanan boyalardır. bir çok asidik boya azo grupları içerir, ancak birkaçı antrakinin ve trifenilmetan kimyasal sınıfındadır. Asit boyaların yün ve poliamid fiberler tarafından adsorpsiyonu farklı pH değıerlerinde bulunan polimerik fonksiyonel

grupların türüne ve boyanın hidrofobik olma özelliğine bağlıdır. Nötr bir çözeltide amino ve karboksil fonksiyonel grupları zwitter iyon halde bulunurlar: $^+NH_3--F--COO^-$, burada F, yün veya poliamiddir. Asidik şartlar altında, karboksil grubu hidrojen kazanır ve fiber $^+NH_3--F--COOH$ şeklindedir. Aksi durumda, bazik çözeltide pozitif yüklü amino grubu proton verir ve fiber $NH_2--F--COO^-$ durumundadır. Asidik boyaların sorpsiyonunu karakterize etmek için Langmuir tipi izotermeler uygundur ancak Donnan eşitliği de katı ve çözelti fazlarındaki iyonların dağılımını açıklamak için kullanılabilir [3].

Başlıca $-NH_2$, $-COOH$, $-CONH-$ fonksiyonel gruplarını içeren yün, ipek, naylon 6.6, poliamid elyaf ile katyonik modifiye poliakrilonitril elyafı boyamada kullanılan asit boyarmaddelerinin ayrıca deri, kürk, kağıt ve besin boyarmaddesi olarak da uygulama imkanı vardır. Yüksek miktarda polar gruplar içeren iplikler daha çok su absorblar. Hidrofobik ipliklerin suda yüksek çözünürlüğe sahip boyalarla renklendirilmesi çok zordur. Bu boyalar genellikle anyonik karakterli olduklarından, suyla temas ettiğinde negatif yüzey yüküne sahip olan iplikler tarafından itilirler [3].

Boyama işleminin asidik ($pH = 2-6$) banyoda gerçekleştirilebilmesi nedeniyle bu ismi alan asit boyarmaddelerinin çoğu, molekül ağırlıkları 300-500 arasında olan sülfonik asitlerin sodyum tuzlarıdır. Moleküllerinde dörde kadar sülfonik asit grubu bulunur. Bu grubun pK değeri 1-2 arasında olup kuvvetli asidiktir ve tuzları hidroliz olmaz. Anyonunun büyüklüğünden dolayı sulu çözeltide bir kısmı agregat halinde bulunur ve bir koloidal elektrolit gibi davranır [3].



Şekil 2.1 Örnek asidik boyarmadde formülü.

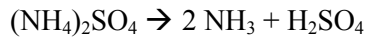
Şekil 2.1’de bir örnek formül ile verilen basit azo sülfonik asitler bilinen ilk asit boyarmaddelerdir ve sülfürik asit gibi bir anorganik asitle asitlendirilmiş banyoda, yünü renklendirmek için kullanılmışlardır. Ancak, bunun gibi basit boyarmaddelerin yıkama ve dinkleme haslıkları istenilen haslık değerinden daha düşüktür. Bu güçlükleri yenmek için daha has boyarmaddelerin sentezi düşünülmüş ve dink boyarmaddeleri elde edilmiştir. Bu

boyarmaddeler, daha az sayıda çözüldürücü gruba sahiptir ve daha karmaşık büyük molekülüdür. Yüne kuvvetle adsorplanır, daha düzgün bir adsorpsiyon için sülfürik asit yerine asetik asit kullanılır. Çeşitli uygulamalar gözönüne alınarak asit boyarmaddeleri üç grupta toplanabilir:

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

2. Asit dink boyarmaddeleri: Molekül ağırlıkları daha yüksek ve çözüldürücü grup sayısı daha az olan boyarmaddelerdir. Boyarmadde molekülü büyüdükçe agregasyon ve elyafa karşı afinite artar, migrasyon güçleşir, daha büyük olan boyarmadde anyonunun elyafa bağlanması kolaylaşır. Bu nedenle daha yüksek pH alanlarında çalışılabilir (pH=3,5-5,5). Boyarmaddenin sentezinde molekülü büyütme işlemi, kromofor grupların eklenmesi ile yapılır. Bu sınıf boyarmaddelerde daha çok koyu renkler gözlenir.

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



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

2.3 Boyarmadde İçeren Atıksular ve Özellikleri

Sentetik boya içeren atık sular tekstil, kağıt, gıda, kozmetik ve ilaç endüstrilerinden kaynaklanmaktadır[5-8]. Tekstil endüstrisi boya kullanımında ilk sırada olup, üretilen boyanın %60'ı ipliklerin renklendirilmesinde kullanılır ve kullanılan boyanın yaklaşık %10-15'i atık

sularla çevreye verilir[9-11]. Colour Index'de kayıtlı 9000 boya bulunmasına karşılık günümüzde 100 000'den fazla boyanın ticari olarak kullanılması atık sulardan renk giderimini güçleştirmektedir [12].

Boya içeren atıksular BOİ değeri düşük, KOİ değeri yüksek, oldukça renkli, yüksek ya da düşük pH karakterli sulardır [13, 14]. Boya atıkları, alıcı suyun renginin değişmesine, boyalı hale gelmesine neden olurlar. Amerikan Boya Üreticileri Enstitüsü, karsinojenik ve mutagenik olan bazı katyonik boyalar (özellikle trifenil-metan tipleri) ile benzidin dışındaki boya ve pigmentlerin tehlikeli kimyasallar olarak sınıflandırılmayacağını bildirmiştir. Burada asıl tehlike boya renginin sudaki ışık geçirgenliğini ve sudaki gaz çözünürlüğünü azaltması sonucu fotosentezin engellenmesi ile ekolojik dengenin olumsuz yönde değişmesidir. Ayrıca tekstil atıkları ile renklendirilmiş atıksular diğer sanayiler için (kağıt, bira gibi) su temininde kullanılamazlar [11, 15].

Gerek üretim, gerekse kullanım sırasında arta kalan boya miktarı göz önünde bulundurulduğunda renkli atıksuların çevresel açıdan ne kadar önemli olduğu gerçeği ortaya çıkmaktadır. Renkli atıksuların doğrudan alıcı ortama deşarj edilmesinin kontrolsüz anaerobik şartlarda toksik-karsinojenik aromatik aminlerin oluşması gibi birincil çevresel etkilerinin yanısıra, estetik açıdan çevreye zarar vermesi gibi ikincil bir etkisi de vardır [9,16]. Boyalar, sentetik kaynaklı ve kompleks aromatik moleküler yapıdan oluşmuş renklendiricileri içermesi ve özel olarak ışık, su, yükseltgeyici ajanlar ve ısıtmaya karşı dayanıklı olarak üretildiklerinden çok kalıcıdır ve bozunmaları zordur [6,17]. Boyaların düşük derişimleri bile sucul yaşamı, dolayısıyla besin zinciri yoluyla insan sağlığını etkilediğinden, atıksulardan giderimi gerekmektedir [18,19].

2.4 Boyarmadde İçeren Atıksuların Arıtım Yöntemleri

Atıksulardan renk giderimi için biyolojik, fiziksel ve kimyasal esaslı çok sayıda proses geliştirilmiştir: Fizikokimyasal flokülasyon, elektroyüzdürme, $Fe^{2+}/Ca(OH)_2$ ile flokülasyon, membran filtrasyonu, elektrokinetik koagülasyon, elektrokimyasal yıkım, iyon değişimi, irradiasyon, çöktürme, ozonlama ve adsorpsiyon bunların başlıcalarıdır [4, 14, 20]. Bu yöntemler başlıca avantaj ve dezavantajları ile birlikte Çizelge 2.1'de sunulmuştur. Bu yöntemlerle elde edilen renk giderim veriminin atıksudaki boya türüne bağlı olarak değişiklik göstermesi, atıksulardan renk giderimi için en uygun metodun seçimini daha da zorlaştırmaktadır [20].

Boyarmaddelerin biyolojik parçalanmaya karşı dayanıklı olarak üretilmeleri nedeniyle biyolojik yöntemler renk gideriminde tek başına yetersiz olarak bilinmektedir. Tekstil endüstrisi

atık sularının BOİ/KOİ oranının düşük olması, klasik biyolojik yöntemlerle atıksuyun bileşenlerinin bozundurulmasının oldukça güç olduğunun bir göstergesidir [21, 22]. Bu durumda biyolojik ve fizikokimyasal işlemlerin birlikte uygulanması daha iyi giderim sağlayabilir fakat yöntemin işlem maliyeti ve zararlı atık çamurların oluşumu artar [21, 22].

Koagülasyonla renk gideriminde özellikle alüminyum, $FeCl_3$ ve $CaCl_2$ kullanılmaktadır. Arıtma sonrasında, su içeriği yüksek bir çamurun önemli miktarda oluşması bu yöntemin dezavantajıdır. Ozon (O_3) [23], hidrojen peroksit (H_2O_2), Fenton reagent [24], UV/ H_2O_2 [25], klorlama, ultrafiltrasyon [26] gibi yöntemlerle çok yüksek renk giderim verimi elde edilmesine karşın, bunlar pahalı yöntemlerdir [21, 22].

Adsorpsiyonla renk giderimi oldukça etkin bir yöntemdir. En yaygın olarak kullanılan adsorban madde aktif karbon olmakla birlikte, zeolit, bentonit, odun külü gibi bazı üretimi kolay ve ucuz adsorbentler de adsorpsiyonla renk giderimine uygundur. Ancak adsorpsiyonda ilk yatırım maliyetinin yüksek olması adsorbentin periyodik olarak yenilenmesini gerektirmektedir. Bu da işletim maliyetini artırır [13]. İşlem maliyetini azaltmak ve verimli renk giderimi sağlamak amacıyla bir çok araştırmacı aktif karbon yerine geçebilecek ucuz adsorbentlerle boya giderimi ile ilgili çalışmalar yapmıştır [12, 15, 18, 20, 27, 28]. Atıksulardan boyarmaddelerin gideriminde etkin olarak kullanılacak ucuz adsorbentlerin geliştirilmesi için çok sayıda araştırma yapılmıştır. Singh sulu çözeltilerden farklı derişimlerde farklı boyaların giderimini incelemiş ve artan boyarmadde konsantrasyonu ile adsorplanan miktarın azaldığını gözlemişlerdir [29]. Denge verileri Langmuir modeline uygunluk göstermiştir. Ho ve McKay boyaların turba ve sünger gibi ucuz adsorbentlere sorpsiyonu kinetiğini incelemiş; pseudo-ikinci mertebe kinetik modeli uygun bulunmuş, sıcaklık, boya derişimi ve parçacık boyutunun adsorpsiyon hızı üzerine etkileri araştırılmıştır [30].

Çizelge 2.1 Sık kullanılan adsorpsiyon izoterm modelleri [45].

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

2.4.1 Mikroorganizmalarla boyarmadde giderimi çalışmaları

Tekstil endüstrisi atıksularındaki boyarmaddenin, etkin ve ucuz materyallerle giderimi konusu son yıllarda büyük önem kazanmıştır. Boya giderimi ile ilgili araştırmalar özellikle aktif karbon yerine kullanılacak bol ve ucuz adsorbentlerle etkin giderimin sağlanabileceği yöntemler üzerinde yoğunlaşmıştır. Ancak sınırlı sayıdaki çalışma mikroorganizmaların renk gideriminde kullanılabilirliği ile ilgilidir. Bilimsel literatür bu konuya iki farklı yaklaşım getirmektedir: Birincisi fungus, maya, alg ve bakteri türü mikroorganizmaların canlı hücreleri ile boyanın biyolojik olarak parçalanması, ikincisi ise inaktif (ölü) mikrobiyal kütle ile boyanın adsorpsiyonla giderimi, yani biyosorpsiyonudur. Boyar maddelerin biyolojik parçalanmaya karşı dayanıklı olması gerçeği biyolojik yöntemlerle renk giderim çalışmalarına hız kazandırmıştır. Özellikle boyar maddeleri parçalayabilen aerobikanaerobik bakteri ve "white-rot" fungi türlerinin izole edilmesiyle biyolojik yöntemlerle renk giderimi tekrar önem kazanmıştır [31]. Mikrobiyal renk gideriminin etkinliği seçilen mikroorganizmanın uyumuna ve aktivitesine bağlıdır [10]. Banat ve ark. farklı fermantasyon sistemleri içindeki çeşitli saf ve karışık bakteriyel ve fungal kültürler ile renk giderimi çalışmalarında; aerobik koşullarda renk gideriminin olumlu, anaerobik koşullarda toksik aromatik aminlerin oluşması ile renk gideriminin olumsuz olduğunu gözlemişlerdir [31]. Chen ve ark. yüksek derişimdeki kırmızı rbn

boyasının *A.hydrophila*'nın 8 saatlik inkübasyonu süresinde %90'dan daha fazlasının giderildiğini belirtmişlerdir [23]. Canlı yeşil algle sentetik azo boyasının giderimi çalışmasında, algal hücrelerin boya renginin giderim kapasitelerinin boya derişimi ile algal biyokütleye bağlı olduğu sonucuna varılmıştır [10]. Farklı azo boyar maddelerinin beyaz rot fungus ile giderimi çalışmalarında canlı fungusun seçici olarak boyaları giderdiği gözlenmiştir [6]. Fu ve Viraraghavan canlı funguslarla boya giderim mekanizması üzerinde sadece biyolojik parçalanmanın etkin olmadığını, biyosorpsiyonun da etkin olduğunu belirtmişlerdir [32]. Mohan ve ark. doğal bir gölde üreyen yeşil alglerden *Spirogyra sp.*'yi reaktif sarı 22 gideriminde kullanmışlar; giderim mekanizması üzerinde biyosorpsiyon, biyodönüşüm ve biyokoagülasyon proseslerinin etkin olduğunu belirtmişlerdir [9]. Çeşitli azo, diazo ve reaktif boyaların toplam renk giderimi birçok mikrobiyal kültür kullanılarak gerçekleştirilmiştir [33, 34]. Chen ve ark. reaktif azo boyalarının *Pseudomonas luteola* ile giderimi kinetiği üzerine çalışmış ve en az zararlı boyanın daha kolay metabolize olduğunu bildirmiştir [23]. Ayrıca biyo-giderime neden olan azoredüktaz aktivitenin mikrobiyal metabolizmaya özgü olduğu belirlenmiştir. Fu ve Viraraghavan dört farklı boyarmadde bazik mavi, asit mavi, kongo kırmızı ve disperse kırmızı *Aspergillus niger* ile gideriminde karboksil, amino ve fosfat gruplarının rolü üzerine çalışmışlar, fungal biyokütleye ve boyarmadde yapısında bulunan fonksiyonel grupların biyosorpsiyon miktarını etkilediği sonucuna varmışlardır [32]. Reaktif tekstil boyalarının (remazol mavi, reaktif siyah ve reaktif kırmızı) *Candida tropicalis* tarafından biyoakümüasyonu başlangıç pH'sı ve boyarmadde konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak Dönmez tarafından çalışılmıştır [34]. Optimum pH, denenen tüm boyalar için 3.0 bulunmuş ve biyoakümüasyonu yüzdesinin azalan boyarmadde konsantrasyonu ile arttığı gözlenmiştir. Yüksek boyarmadde konsantrasyonları lag (uyum) fazının uzamasına dolayısıyla mayanın büyümesinin inhibe olmasına neden olmuştur. Diazo reaktif tekstil boyalarının *Saccharomyces cerevisiae* ile biyoakümüasyonu üzerine benzer bir çalışma Aksu tarafından yürütülmüş remazol siyah-B'nin biyoakümüasyonu diğer boyalardan daha yüksek bulunmuştur [35].

Asit Sarı 17 ve Maxillon Kırmızı BL-N boyarmaddelerinin aktif çamur organizmalarına adsorpsiyonu Başbüyük ve Forster tarafından çalışılmıştır [36]. Çalışma sonucunda Maxillon Kırmızı'nın çok iyi adsorplandığı, adsorpsiyon dengesinin Langmuir izotermi ve kinetiğinin yalancı-ikinci mertebe kinetik modeli ile ifade edilebileceği bulunmuştur. Chu ve Chen atıksulardan bazik boyarmaddelerin gideriminde aktif çamur organizmalarının yeniden kullanımı üzerine çalışmışlar, adsorpsiyon kinetiğinin film difüzyonu tarafından kontrol edilen birinci mertebe bir proses olduğu sonucuna varmışlardır [37]. Rozada ve ark. metilen mavisi ve safranin boyalarının kesikli ve sabit yatak sistemlerinde kanalizasyon atıklarının pirolizi ve kimyasal aktivasyonu ile elde edilen aktif karbona adsorpsiyonu araştırılmış, metilen mavisi'nin

safranin'den daha hızlı adsorplandığını bildirmişlerdir [38, 50]. Otero ve ark. metilen mavisi'nin kanalizasyon atıklarından elde edilen çeşitli adsorbentlerle giderimi üzerine çalışmışlardır[38]. Kurutulmuş, piroliz edilmiş ve kimyasal olarak aktive/piroliz edilmiş atıklar bu amaçla kullanılmış, denge ve kinetik çalışmalar sonucunda kurutulmuş atıkların en etkin giderimi sağladığı belirlenmiştir. *Coriolus versicolor*, aktif çamur bakterisi ve odun külünün adsorbent olarak kullanıldığı bir aktif çamur ünitesinde everzol turkuaz mavi-G'nin eş zamanlı adsorpsiyonu ve biyodegradasyonu Kaptan ve Kargı tarafından araştırılmış, 20 günlük çamur yaşı, 200 mg/L boyarmadde, 150 mg/L adsorbent konsantrasyonlarında maksimum yüzde giderim %82 olarak belirlenmiştir [17].

Canlı hücrelerde boya gideriminde mikroorganizmanın sürekliliği için besi sağlanması, yüksek boya derişimlerinde mikroorganizma üremesinin inhibe olması ve tam giderim için uzun zaman istemi gibi önemli dezavantajları vardır. Diğer taraftan inaktif (ölü) hücrelerin canlı hücreleri ile karşılaştırıldığında biyosorpsiyon kapasitelerinin daha yüksek olması, işletmelerinin basit ve rejenerasyonlarının kolay olması ve tam giderim sağlanması için oldukça kısa süre istemi gibi önemli avantajları vardır [32]. Ayrıca ölü biyokütle herhangi bir fermentasyon prosesinin atığı olarak endüstriyel bir kaynaktan sağlanabilir; biyosorpsiyon sonunda elde edilen kompleks yapı yakıt ve yüksek protein içeriği ile hayvan yemi olarak değerlendirilebilir [6].

2.4.2 Biyosorpsiyon

Isısal veya kimyasal yöntemlerle inaktive edilmiş biyokütlelerle yapılan adsorpsiyon işlemi, biyosorpsiyon olarak tanımlanmaktadır [38]. Biyosorpsiyon boyarmadde molekülünün mikrobiyal hücre yüzeyine difüzyonu ile başlayan aktif ve pasif taşınım mekanizmalarını içeren doğal veya kontrolsüz bir süreçtir. Boyarmadde molekülü hücre yüzeyine ulaştığında, kendisine karşı kimyasal afiniteye sahip bölgelere bağlanır. Bu basamak adsorpsiyon, iyon değişimi, koordinasyon, kompleksleşme, şelatlaşma ve mikroçökeltme gibi pasif birikim proseslerinden ibarettir. Genellikle böyle bir adsorplama prosesi hızlı ve tersinirdir. Biyosorpsiyonu çoğunlukla moleküllerin tersinmez olarak bağlandığı daha yavaş bir proses takip eder. Bu yavaş giderim basamağında kovalent bağlanma, redoks tepkimeleri, hücre yüzeyinde kristalizasyon veya hücre içi proteinlerine bağlanma gibi bir seri mekanizma etkindir. Biyosorpsiyon terimi biyosorban ile çözünen arasındaki direkt etkileşimle ilgilidir. Bu etkileşimde mikroorganizma yüzeyi hayati önem taşır [38, 39].

Literatürde ağır metal iyonlarının biyosorpsiyonla giderimi konusunda çok sayıda çalışma olmasına karşılık boyarmadde ve renk giderimine biyosorpsiyonun uygulanması ile ilgili sınırlı sayıda çalışma vardır. Aksu ve Tezer (2000), inaktif *R.arrhizus*'a remazol siyah

B'nin biyosorpsiyonunu ilk kez çalışmışlar; fungusun en yüksek boya giderimini pH=2.0, 35°C sıcaklık ve 800 mg/L boya derişiminde sağladığını gözlemişlerdir [39]. O'Mohany ve ark. (2002) reaktif boyanın kurutulmuş *R. arrhizus*'la pH=2.0'de maksimum kapasite ile giderildiğini gözlemişlerdir [7]. Robinson ve ark. (2002) ise buğday sapı ve elma posasını biyosorban olarak kullanmışlar; sentetik boya karışımlarından boya biyosorpsiyonunda elma posasının buğday sapından daha iyi adsorplayıcı olduğunu belirtmişlerdir [6]. Aksu ve Dönmez (2003) remazol mavi reaktif boyasının birçok maya türü ile biyosorpsiyonunda inaktif maya hücrelerinin boya gideriminde seçici davrandığını gözlemişler, en yüksek boya giderimine *C. lipolytica* ile ulaşmışlardır [35]. Waranusantigul ve ark. (2003), sulu çözeltiden bazik Metilen Mavisi'nin kurutulmuş *Spirodela polyrrhiza*'ya biyosorpsiyonu çalışmalarında, biyokütle artışı ile giderim yüzdelerinin arttığını gözlemişlerdir [8]. Ayrıca literatürde *A. niger* ile asit mavi 29 boyasının gideriminde maksimum kapasite 6,63 mg/g [32], dört farklı asidik boyanın *P. luteola* ile gideriminde *P. luteola*'nın maksimum boya giderim kapasitesinin 18,6 mg/g [39] ve Reaktif turuncu 16 boyasının inaktif *R. arrhizus*'a adsorpsiyonunda maksimum kapasite 200 mg/g olarak verilmiştir [6].

Boyaların biyosorpsiyon mekanizmaları, boya molekülündeki fonksiyonel gruplara ve biyosorbanın yüzey özelliklerine bağlıdır. Hücrenin çevresi ile olan etkileşiminde mikroorganizmanın yüzeyi hayati bir rol oynar. Fizyolojik durumda mikrobiyal biyokütlenin hücre duvarları temel olarak polisakkarit, protein ve lipid gibi metal bağlayıcı negatif yüklü fonksiyonel grupları (karboksilat, hidroksil, sülfat, fosfat ve amino grupları) içeren yapılardan oluşur [39, 38]. Fu ve Viraraghavan (2002) *A. niger*'a bazik mavi 9'un biyosorpsiyon mekanizmasının ağır metal iyonlarına benzediğini, asit mavi 29'un fungal biyokütleyle elektrostatik etkileşimle bağlandığını belirtmişlerdir [32]. Boyama işlemi sırasında meydana gelen kayıplar akrilik ipliklerde bazik boyalar için %5'den daha azken, anyonik (reaktif, direkt, asidik) boyalar için %50'ye ulaşabilmektedir. Mersin Üniversitesi'nde yapılan bir doktora tez çalışmasında katyonik (bazik) ve anyonik (reaktif ve asidik) boyaların bentonite adsorpsiyonu araştırılmış, bentonitin katyonik yapıları için iyi bir adsorbent olduğu, asidik boyaları ise adsorplamadığı saptanmıştır [40]. Benzer sonuç Metivier-Pignon ve ark. (2003) tarafından da kaydedilmiştir [41].

2.4.3 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, akışkan fazdaki belirli bileşenlerin bir katı adsorbent yüzeyine transferine dayanan ve genellikle faz yüzeylerinde oluşan bir ayırma işlemidir. Adsorpsiyon, katı yüzeyi ile çözücüde çözülmüş gaz veya çözünen maddenin teması ile gerçekleşir. Herhangi bir katı örgüsü içindeki iyonlar, atomlar ve moleküllerarası çekim kuvvetleri etrafındaki diğer kuvvetler

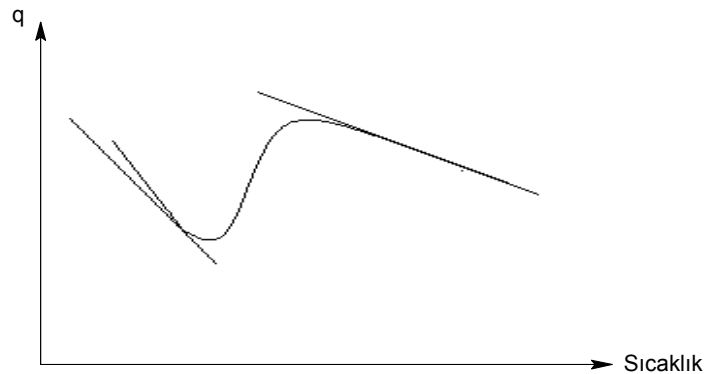
tarafından sarıldıkları için dengelenmiştir. Fakat katı yüzeyindeki bir molekül dengelenmemiş bir kuvvetin etkisindedir. Katı yüzeyindeki atomların dengelenmemiş kuvvetleri tarafından çözültide çözülmüş maddeler katı yüzeyine doğru çekilerek bu kuvvetleri dengelemiş olur. Böylece çözültide çözülmüş maddenin katı yüzeyine adsorpsiyonu gerçekleşir. Yani katı maddenin yüzey gerilimi çözünen moleküllerinin adsorpsiyonu ile küçültülmüş olur. Sonuçta bu olay sistemin yüzey enerjisini azaltır. Çözülmüş maddenin katı yüzeye tutunabilmesi için:

- i. çözülmüş maddenin çözültiden alınması,
- ii. çözücünün katı yüzeyden uzaklaşması,
- iii. çözülmüş maddenin yüzeye bağlanması gerekir. Bu bağlanmada yüzeye tutunan maddeye adsorplanan, yüzeyine çeken maddeye adsorplayan denir [41, 42, 43].

2.4.3.1 Adsorpsiyonu etkileyen faktörler

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

i) Ortam sıcaklığının etkisi: Adsorpsiyon işlemi genellikle ekzotermiktir ve azalan sıcaklık ile adsorpsiyon büyüklüğü artar. Şekil 2.2'de adsorplanan miktar (fiziksel ve kimyasal) ile sıcaklık arasındaki nicel ilişki gösterilmektedir. Kritik sıcaklık aşıldığında, fiziksel adsorpsiyon çok düşük bir denge değerine ulaşır. Sıcaklık arttığında, aktifleştirilmiş adsorpsiyon miktarı önem kazanır çünkü belirli zaman aralıklarında önemli miktarda adsorpsiyonun gerçekleşmesi için hız yeterince büyüktür. Belirlenmiş zaman aralıklarıyla çalışılan bir adsorpsiyon deneyinde adsorpsiyon eğrisi bir minimuma ulaştıktan sonra sıcaklık artışıyla yükselir. Sıcaklık daha da arttırılırsa, aktifleştirilmiş adsorpsiyon için azalan denge değeri prosesi yavaşlatır ve adsorplanan miktar bir minimumdan geçer. Bu yüksek sıcaklıklarda, aktifleştirilmiş prosesin hızı yavaşlamış bile olsa, denge değerine yakın bir değere ulaşması için yeterlidir [44].



Şekil 2.2 Sıcaklığın fiziksel ve aktifleştirilmiş adsorpsiyona etkisi.

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

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

iv) Adsorplanan madde ve çözücü özellikleri: Genellikle hidrofobik yapıdaki sorbentlerde, çözünenin sudaki çözünürlüğü ile adsorpsiyon arasında ters orantı vardır. Çözünürlük arttıkça çözücü-çözünen bağı kuvvetlenir, adsorpsiyon derecesi düşer. İnorganik bileşikler hidrofilik yapılarından dolayı az, hidrofob maddeler tercihli olarak adsorplanırlar.

v) Polarite: Adsorpsiyonda polaritenin etkisini açıklayan genel kural polar bir çözünenin daha polar olan bir evreyi tercih edeceğidir. Yani polar bir çözünen polar bir adsorbent tarafından, polar olmayan bir çözücünden daha çok adsorplanacaktır [44].

2.4.3.2 Adsorpsiyon türleri

Dikkatle cilalanmış yüzeyler bile mikroskopla bakıldığında düz değildir; yüzey boyunca değişen bölgelerde çukur ve tümsekler içerirler. Bu düzensizlikten yüzeyde tek başına kalan kuvvet alanları sorumludur. Adsorplanacak maddenin çözücünden katı yüzeye adsorpsiyonu genellikle katı yüzeye olan yüksek afinitesinden ileri gelir. Afinité fiziksel, kimyasal ve iyonik kuvvetlere bağlıdır. Bu nedenle, çözünmüş parçacıklar ile adsorplayan yüzey arasındaki çekim kuvvetlerinin türüne bağlı olarak üç tip adsorpsiyon tanımlanmaktadır [40].

1. Fiziksel Adsorpsiyon: Adsorplanan madde ve katı molekülleri arasında moleküllerarası çekim kuvvetlerinin sonucu kendiliğinden oluşan bir olaydır. Fiziksel adsorpsiyonun oluşabilmesi için düşük sıcaklık aralığı yeterlidir. Adsorpsiyon sonucu, yoğunlaşma enerjisinden biraz fazla ısı açığa çıkar ve aktivasyon enerjisi düşüktür ($EA < 1 \text{ kcal/mol}$). Etkin kuvvetler Van der Waals kuvvetleri olduğu için bağlar zayıf ve tersinirdir. Adsorplanan madde katının kristal örgüsü içine girmez ve çözünmez, fakat yüzeyi tamamen kaplar. Fiziksel adsorpsiyonun miktarı sıcaklık artışıyla hızla azalır, adsorplananın kritik sıcaklığının üstüne

çıkıldığında ise genellikle çok küçüktür. Adsorpsiyon çok tabakalı ve rejenerasyonu kolaydır. Sıcaklık biraz yükselince adsorplanan madde geri alınır. Katı katalizörlerin yüzey alanını, gözenek-boyut dağılımı gibi fiziksel özelliklerini belirlemek açısından önem taşır.

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

3. İyonik adsorpsiyon: Seçimli olarak bir iyonun katı yüzeyine tutunmasında elektrostatik çekim kuvvetlerinin etken olması ile açıklanır. Belirli katılar ve elektrolit bir çözelti arasındaki iyonların tersinir değişimine iyon değişimi adı verilir. İyon değişimi olayı adsorpsiyondan daha karmaşık olsa da, genel teknikler ve elde edilen sonuçlar çok benzerdir. İyon değişimi kapasite bakımından adsorpsiyona en yakın rakip olarak gösterilmektedir. Her iki durumda da çözünen iyonlar katı tarafından tutulurlar. İyon değişimi ile adsorpsiyon arasındaki temel fark şudur: adsorpsiyonun tersine iyon değişimi stokiyometrik bir işlemdir. Çözeltiden uzaklaşan her iyon aynı işaretli diğer iyonik türlerin eşdeğer miktarıyla yer değiştirir. Adsorpsiyonda ise elektrolit veya elektrolit olmayan çözünen diğer iyon türleri ile yer değiştirmeksizin tutulur. Bu fark oldukça açık olmasına rağmen pratikte bunu uygulamak zordur. Çünkü hemen her iyon değişim işlemine elektrolit sorpsiyon veya desorpsiyonu eşlik eder [40].

2.4.3.3 Adsorpsiyon dengesi ve adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon bir denge reaksiyonuna benzerdir. Çözelti belirli miktardaki adsorplayıcı ile temas ettirildiğinde hem çözücü hem de çözünenin adsorpsiyonu gerçekleşir. Toplam adsorpsiyon ölçülemediğinden çözünenin relatif veya görünen adsorpsiyonu tayin edilir. Çözünenin seçici adsorpsiyonunun bir sonucu olarak sıvının çözünen derişimi başlangıç

değerinden belli bir derişimine kadar azalır. Adsorpsiyon dengesi kurulduktan sonra adsorplanan maddenin çözelti fazındaki derişiminde bir değişiklik olmaz [41].

Bir adsorplayıcıda adsorplanan madde miktarı, adsorplanan derişimi ve sıcaklığa bağlıdır. Genellikle sabit sıcaklıkta adsorplanan madde miktarı, derişimin fonksiyonu olarak saptanır. Sabit sıcaklıkta, denge durumunda çözeltide adsorplanmadan kalan çözünen derişimine (C_d) karşı birim adsorplayıcı ağırlığında çözünenin adsorplanan miktarı (q_d) grafiğe geçirilerek adsorpsiyon izotermi adı verilen sonuç fonksiyonu elde edilir. Hazırlanan izoterm eğrileri sayesinde etkin ayırma sağlanıp sağlanmadığı; hangi adsorbentin daha verimli olduğu anlaşılır. Adsorpsiyon izotermelerini tanımlamak için birçok matematiksel ifade geliştirilmiştir. Çizelge 2.3’de en sık kullanılan izoterm modellerinin bir özeti sunulmuştur [45].

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

- Adsorbentin tüm yüzeyi adsorpsiyon için aynı aktiviteye sahiptir, yani enerji eş dağılımlıdır. Eş dağılımlı olmayan aktif bölgeler içeren yüzey yaklaşımı aktif bölgelerin tümünün adsorpsiyon için aynı aktiviteye sahip olduğu ve yüzeyin geri kalanının ortalama bir aktivitesi olduğu kabul edilirse kullanılabilir.
- Adsorplanmış moleküller arasında etkileşim yoktur. Bu yüzden adsorplanmış madde miktarının birim yüzeye olan adsorpsiyon hızına herhangi bir etkisi yoktur.
- Tüm adsorpsiyon işlemi aynı mekanizmaya göre oluşur ve her bir adsorplanmış kompleks aynı yapıya sahiptir.
- Adsorpsiyon büyüklüğü yüzeyin tamamen tek tabaka halinde kaplanmasından daha azdır.

Bu varsayımlara göre yapılan model eşitlik:

$$q_d = (Q_o K_a C_d) / (1 + K_a C_d)$$

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

$$C_d/q_d = 1/(K_a Q_o) + C_d/Q_o$$

$$1/q_d = 1/Q_o + 1/(K_a Q_o) \cdot 1/C_d$$

$K_a C_d \ll 1$ ise özgül adsorpsiyon çözeltideki adsorpsiyonun son derişimi ile orantılı, $K_a C_d \gg 1$ ise $q_d = Q_o$ dır. Son yıllarda esas olarak gaz moleküllerinin katı yüzeylere adsorpsiyonu için türetilen bu eşitliğin sulu çözeltilerden katıya adsorpsiyonu sistemlerinde kullanılmasının getirdiği hataları minimize etmek amacıyla 'Modifiye Langmuir Modeli' üzerinde durulmaktadır [43].

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

$$q_d = K_F C_d^{1/n}$$

Bu eşitlikte K_F ve n Freundlich sabitleridir. Freundlich izoterminin karakteristiği olan $1/n$ terimi heterojenlik faktörü olarak adlandırılır. Bu izoterm heterojen sistemlerin tanımlanmasında başarıyla kullanılabilir [15]. Ortalama derişim aralığında Freundlich ifadesi Langmuir'le oldukça iyi uyum içerisindedir ancak Langmuir'den farklı olarak tek tabaka sorpsiyonu için doğrusal eşitliğe (Henry yasası) dönüşmez. K_F ve n sabitlerini belirlemek amacıyla aşağıdaki eşitliğe göre çizilen $\ln C_d$ 'ye karşı $\ln q_d$ grafiğinden yararlanılabilir:

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

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

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

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

$$\ln [K_R C_d / q_d - 1] = \ln a_R + \beta \ln C_d$$

$\ln [K_R C_d / q_d - 1]$, $\ln C_d$ 'ye karşı grafiğe geçirildiğinde eğimi β ve kesim noktası a_R olan bir doğru elde edilir [46 - 47].

4. Temkin izotermi: Temkin ve Pyzhev (1940) bazı dolaylı adsorplanan / adsorplanan etkileşimlerinin adsorpsiyon izotermine etkilerini göz önünde bulundurmuşlar ve bu

etkileşimlerden dolayı tabakadaki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısının, yüzeyin kaplanmasıyla doğrusal olarak azalacağını öne sürmüşlerdir. Temkin izotermi aşağıdaki şekilde ifade edilebilir:

$$q_d = RT / b (\ln AC_d)$$

Eşitlik 2.10, doğrusal olarak ifade edilmek istenirse;

$$q_d = B \ln A + B \ln C_d$$

Burada $B = RT / b$

$\ln C_d$ 'ye karşı çizilen q_d grafiği A ve B sabitlerinin belirlenmesini sağlar. B sabiti adsorpsiyon ısısı ile ilgilidir [48, 49].

2.5 Boyarmaddenin Biyosorpsiyon Mekanizması

Herhangi bir çözünenin sulu çözeltilerden biyosorpsiyonu prosesinde sırasıyla şu basamaklar gözlenebilir: Çözünenin biyosorbani çevreleyen film tabakasından biyosorbani dış yüzeyine taşınımı; çözünenin yüzeyden biyosorban yüzeyindeki aktif bölgelere taşınımı ve sorpsiyonu. Biyosorpsiyon üzerinde etkin mekanizmayı araştırmak ve dış kütle aktarımı, tanecik içi difüzyon ve sorpsiyon basamaklarından hangisinin hız sınırlayıcı basamak olduğunu belirlemek amacıyla geliştirilen kütle aktarım ve kinetik modeller dört bölüm halinde incelenmiş ve sunulmuştur [50].

2.5.1 Sınır tabaka difüzyon modeli (Dış kütle aktarımı)

Sınır tabaka difüzyon modeli, boyanın yüzeydeki derişimi C_S 'in ve dolayısıyla

$t = 0$ anında tanecik içi difüzyonun ihmal edilebilir olduğu kabulüne dayanır. Boya derişiminin zamana bağlı derişimi sıvı-katı kütle aktarım katsayısı β_L 'ye şu eşitlikle bağlıdır:

$$dC/dt = -\beta_L S (C - C_S)$$

Burada C herhangi bir t anında çözünen derişimidir ve $t = 0$ anında $C = C_0$ 'dır; C_S tanecik yüzeyindeki sıvı faz çözünen derişimi ve S kütle aktarımı spesifik yüzey alanıdır. Yukarıda belirtilen kabuller yapıldığında:

$$[d(C/C_0) / dt]_{t \rightarrow 0} = -\beta_L$$

2.5.2 Weber-Morris modeli (Tanecik içi difüzyon)

Dış kütle aktarımı yüksek çalkalama hızları için dahi ihmal edilemez, ancak iyi karıştırılan kesikli bir sistemde taneciği çevreleyen sınır tabakası oldukça küçülmüş veya bu biyosorpsiyon sisteminde olduğu gibi, çalkalama hızı denge üzerinde etkin bir parametre değilse

dış kütle aktarımı oldukça azalır. Bu durumda tanecik içi difüzyon hız belirleyici olabilir. Bu fikri açıklayan Weber-Morris eşitliği aşağıdaki şekilde yazılabilir:

$$q = Kt^{1/2}$$

Burada q (mg/g) t anında adsorplanan boya miktarı, K tanecik içi difüzyon hız sabitidir (mg/g.min^{1/2}). Bu modele göre zamanın kareköküne karşı biyosorban kütlesi başına giderim (q) miktarı grafiğe geçirildiğinde bir doğru elde edilcek ve bu doğrular orijinden geçiyorsa tanecik içi difüzyon hız sınırlayıcı basamak olarak kabul edilcektir. Tanecik içine difüzyon aslında yatışkın olmayan bir süreçtir ve K_i 'nin değeri çözünen molekülleri tanecik içindeki adsorpsiyon bölgelerine ilerledikçe zamanla azalır. Etkin difüzyon katsayısı D_e , tanecik gözenekliliğine, gözenek çapına, bulanıklılığa ve çözünenin özelliklerine göre değişir. Gaz ile dolu gözenekler için yukarıdaki faktörler gaz fazındaki etkin difüzyon hızının tahminine olanak sağlar. Ancak yüzey difüzyonu adı verilen adsorplanan moleküllerin gözenek duvarına difüzyonu daha ziyade toplam akıya katkıda bulunur. Bu durum özellikle su buharının silika jelle ve hidrokarbon buharlarının karbona adsorpsiyonunda olduğu gibi iç ve dış kütle aktarım katsayılarının sayısal değerinin karşılaştırılabilir hatta dış film direncinin kontrolü durumunda geçerlidir. Sulu çözeltilerden çözünenin adsorpsiyonu için, yüzey göçü daha az önemlidir ve iç difüzyon direnci genellikle kütle aktarım prosesinde daha etkindir [50].

Birçok durumda, dış kütle aktarımını gösteren eğimli kısmın ardından tanecik içi difüzyona ait doğrusal kısım ve bunu takip eden denge platosu gözlenmiştir [51 - 52]. Özellikle son 15 yıldır pek çok sorpsiyon sistemi araştırılmış ve bunların büyük bir kısmı 1. mertebe kinetik prosesler olarak rapor edilmiştir. Bhattacharya ve Venkobachar (1989) Cd(II)'nin sıvı fazdan Giridh kömürü ve fındık kabuğuna sorpsiyonu için çözelti derişimine bağlı basit 1. mertebe tersinir bir kinetik model sunmuşlardır. Bu model farklı sorpsiyon sistemlerine de uygulanmıştır [51].

2.5.3 Yalancı-birinci mertebe kinetik model

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

1. Reaksiyonun moleküler düzeyde ayrıntılı olarak bilinmesi (enerjetik ve stereokimya da dahil)
2. Reaksiyon süresince atomlar arası uzaklıkların ve açıların bilinmesi

3. Moleküler düzeyde herbir mekanizma basamağının bilinmesidir [14].

Çözünmüş maddenin sorplayıcıya tutunması mekanizmasını ifade etmek amacıyla çeşitli modeller kullanılabilir [52].

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

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

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

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

t 'ye karşı çizilen $\ln(q_d - q)$ grafiğinden hız sabiti bulunabilir. Bu eşitliğin deneysel veriye uygulanabilmesi için, q_d , denge sorpsiyon kapasitesi bilinmelidir. Birçok durumda q_d bilinmez ve adsorpsiyon ölçülemeyecek kadar yavaşladığında bile adsorplanan miktar denge değerinden oldukça düşüktür. Bu nedenle gerçek denge sorpsiyon kapasitesi q_d 'nin $t = \infty$ 'da deneme-yanılma metodu ile ekstrapole edilerek bulunması gerekir. Bununla beraber birçok durumda Lagergren'in yalancı birinci merteye eşitliği tüm adsorpsiyon süresine değil yalnızca ilk 20-30 dakikaya uygulanabilmektedir [5].

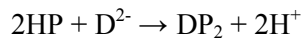
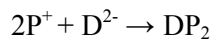
2.5.4 Yalancı-ikinci merteye kinetik model (Pseudo-second order kinetic model)

Singh ve ark. (2004) yaptıkları bir literatür çalışmasında 1984 yılından bu yana rapor edilen 70 sorpsiyon sisteminden 43'ünün mekanizmasının yalancı-birinci merteye olduğunu belirtmişlerdir [29]. Daha sonra çalışmalar ilerlemiş ve sorpsiyon reaksiyonları için pseudo-ikinci merteye kinetiği tanımlanmıştır. Gosset vd. kesikli sistemde turba ile metal adsorpsiyonu, Ho vd. turba ile Cu(II) ve Ni(II) adsorpsiyonu sistemlerinin yalancı-ikinci merteye reaksiyon mekanizmasına çok iyi uyduğunu bildirmişlerdir. Ho ve McKay (1999) boya, organik madde ve metal iyonları gibi kirleticilerle kirlenmiş atıksuların arıtımı için kullanılan sorbent ve biosorbentler için bir literatür taraması yapmışlar ve literatürden elde ettikleri 11 farklı sistem için aslında yalancı-ikinci merteye kinetik modelin yüksek korelasyon katsayılarıyla ($R^2 > 0.982$) daha uygulanabilir olduğu sunucuna varmışlardır [53].

Katı yüzeylerin kullanıldığı sorpsiyon proseslerine birinci veya ikinci merteye gibi basit kinetik modellerinin uygulanması genellikle doğru değildir. Çünkü katı yüzey bulunduran bu tip prosesler nadiren homojendir ve deneysel olarak taşınım olayları ile kimyasal tepkimelerin

etkilerinin ayırılması güçtür. Bu nedenle son yıllarda boya veya metal sorpsiyonunun kinetiğini belirlemek amacıyla yapılan çalışmalar yalancı-ikinci merteye hız eşitliği üzerinde yoğunlaşmıştır. Sorpsiyon mekanizmasını araştırmak amacıyla; katı kapasitesine dayanan yalancı-birinci merteye Lagergren hız eşitliği, çözelti derişimine dayanan birinci merteye hız eşitliği ve katı faz sorpsiyonuna dayanan yalancı-ikinci merteye denklemi kullanılarak karakteristik sorpsiyon sabitleri belirlenir [53].

Yalancı-ikinci merteye sorpsiyon mekanizması için hız ifadesi geliştirilmek istenirse; örneğin biyokütle- boyarmadde arasındaki tepkime iki şekilde gösterilebilir [54]:



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

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

veya

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

olacaktır. Burada;

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

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

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

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

q_e = dengede adsorplanan madde miktarı (mg/g)

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

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

$$t=t \quad q_t=q_t$$

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

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

Yalancı-ikinci mertebe kinetik model için temel varsayım, hız belirleyici basamağın, sorbent ile çözünen arasında değerlik elektronu alış-verişi veya ortak kullanımı sonucunda oluşan kuvvetleri içeren, kimyasal sorpsiyon (kemisorpsiyon) olduğudur. Hız sabitleri t' 'ye karşı çizilen t/q_t grafiklerinden bulunabilir [54].

2.5.5 Aktivasyon enerjisinin hesaplanması

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

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

$-r_A$ 'yı bileşenlerin derişimlerine bağlayan cebirsel eşitlik 'kinetik ifade' veya 'hız yasası' olarak bilinir. Reaksiyon hız sabiti k_A , aslında sabit bir sayı değildir ancak reaksiyon bileşenlerinin derişimlerinden bağımsızdır. Sıcaklıkla önemli ölçüde değişir. Gaz-faz reaksiyonlarında katalizöre bağlı ve toplam basıncın bir fonksiyonudur. Sıvı sistemlerinde toplam basıncın bir fonksiyonu olabileceği gibi iyonik kuvvet ve çözücü seçimine göre de değişir. Ancak bu değişkenler k_A üzerinde sıcaklık kadar etkin değildir [54].

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

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

Burada k_0 frekans faktörü olarak bilinen bir sabit, E aktivasyon enerjisi (J/mol), R evrensel gaz sabiti (8.314 J/mol K) ve T mutlak sıcaklıktır (K) [54].

Aktivasyon enerjisi bir reaksiyonun başlaması için moleküllerin sahip olması gereken minimum enerji olarak tanımlanabilir. *Tolman*'a göre ise aktivasyon enerjisi, reaksiyonu gerçekleştiren moleküllerin ortalama enerjisi ile ortamdaki tüm moleküllerin ortalama enerjisi arasındaki farktır. Gazların kinetik teorisinden, $e^{[-E/RT]}$ faktörü toplam olarak bu minimum E enerjisine sahip ve çarpışan moleküllerin tüm moleküllere oranıdır. E değeri birçok kez farklı sıcaklıklarda reaksiyon yürütülerek tayin edilebilir [54].

Her iki tarafının \ln 'i alınırsa:

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

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Kullanılan Cihazlar

Deneyde boyar maddelerin absorbands değerlerinin ölçülmesi amacıyla Shimadzu marka Double-Beam model UV spektrofotometresi kullanılmıştır. Adsorpsiyon deneyleri Heidolph marka ısıtıcılı-manyetik karıştırıcı kullanılarak yapılmıştır. Çözelti karışımlarının pH ayarlamaları WTM marka pH metre kullanılarak yapılmıştır. Biyokütlenin Zeta ölçümleri Zeta-Meter System 3.0+ cihazıyla yapılmıştır.

3.2 Tekstil Boyar Maddeleri

Deneylerde adsorplanan maddeler olarak kullanılan AM 225 ve AM 062 boyar maddeleri hiç bir kimyasal muameleye tabi tutulmadan kullanılmıştır. Bu boyar maddelerin kimyasal formülleri ve özellikleri Çizelge 4.1’de verilmiştir.

3.3 Adsorban Madde Miktarının Adsorpsiyona Etkisinin İncelenmesi

Bu çalışmada değişik miktarlarda adsorban madde tartılmış ve adsorban kütesinin tekstil boyar maddelerin adsorpsiyonuna etkisi incelenmiştir. Başlangıç boya konsantrasyonu 150 mg L^{-1} , karıştırma süresi 90 dk, ortamın pH’ı 1.0 olacak şekilde ayarlanmıştır. Deneylerde $0,1 \text{ g L}^{-1}$, $0,5 \text{ g L}^{-1}$, 1 g L^{-1} , 2 g L^{-1} , 4 g L^{-1} , 6 g L^{-1} ve 8 g L^{-1} adsorban madde kullanılmıştır. En iyi sonucun alındığı adsorban miktarı diğer deneylerde kullanılmıştır. Adsorban madde miktarının adsorpsiyona etkisine gösteren grafik Şekil 4.1’de gösterilmiştir.

3.4 pH’ın Adsorpsiyona Etkisinin İncelenmesi

Bu çalışmada çözeltilerin pH’ı değiştirilerek adsorpsiyona etkisi incelenmiştir. Başlangıç boya konsantrasyonu 150 mg L^{-1} , 200 rpm hızında, 25°C ’de deney yapılmıştır. Deneyde ortamın pH’ı 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 olacak şekilde ayarlanmıştır. En iyi sonucun alındığı pH diğer deneylerde kullanılmıştır. pH’ın biyosorpsiyona etkisi Şekil 4.2’de verilmiştir. Ayrıca, biyokütlenin pH 1-10 aralığında zeta potansiyelleri ölçülmüştür. Değişik pH’larda biyokütlenin zeta potansiyelini veren grafik Şekil 4.3’de gösterilmiştir.

3.5 Temas Süresinin Çeşitli Sıcaklıklarda Adsorpsiyona Etkisinin İncelenmesi

Adsorpsiyon madde miktarı ve pH’ın adsorpsiyona etkisi çalışmalarından elde edilen optimum şartlar kullanılmıştır. Deneyler 298 K, 308 K, 318 K, 328 K sıcaklıklarında 10, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 150 ve 180. dakikalarda içinde cam pamuğu bulunan pipetle numuneler alınmış ve numune konsantrasyonu Shimadzu Double-Beam UV spektrofotometresinde

ölçülmüştür. AM 225 ve AM 062 boyar maddelerinin biyosorpsiyonuna temas süresinin çeşitli sıcaklıklarda etkisini gösteren grafik Şekil 4.4 ve 4.5’de gösterilmiştir.

3.6 İzoterm Çalışmaları

Langmuir izotermi yüzey denkleminde göç etmeyen adsorban ile adsorpsiyon enerjileri uniform olan sınırlı sayıda adsorpsiyon bölgesi içeren bir yüzey üzerine adsorpsiyonun tek tabakalı olduğunu varsayar. Langmuir izoterm modelinin lineer eşitliği aşağıdaki bağıntıyla gösterilir [55].

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

Bu denklemde q_e , adsorpsiyon kapasitesi (mg g^{-1}), C_e , denge boya konsantrasyonu (mg L^{-1}), q_{max} , tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesi ve K_L Langmuir izoterm sabitidir. Langmuir izoterm eğrileri Şekil 4.6 ve 4.7’de gösterilmiştir.

Freundlich izotermi ise yüzeyin kaplanmasının bir fonksiyonu olarak Langmuir eşitliğindeki enerji teriminin değiştiğini ve böylece yüzey enerjisinin heterojen olduğunu varsayar. Freundlich izotermi modelinin lineer eşitliği aşağıdaki bağıntıyla açıklanır [56].

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$$

Burada q_e , adsorpsiyon kapasitesi (mg g^{-1}), C_e , denge boya konsantrasyonu (mg L^{-1}) ve K_F Freundlich izoterm sabitidir. Freundlich izoterm eğrileri Şekil 4.8 ve 4.9’da gösterilmiştir. Langmuir ve Freundlich izotermelerinin sabitleri Çizelge 4.2’de verilmiştir.

3.7 Kinetik Çalışmaları

Adsorpsiyon kinetiği çalışmaları adsorpsiyon mekanizması ve adsorpsiyon proses tasarımları hakkında bilgi vermesi bakımından çok önemlidir. Sulu çözeltilerden boyar maddelerin adsorpsiyonu yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden hız kinetikleri ile ifade edilebilir.

Yalancı-ikinci dereceden kinetik denklemi [57];

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_2^2} + \frac{1}{q_2} t$$

t , zaman (s); q_2 , yalancı-ikinci dereceden adsorpsiyon kapasitesi (mg g^{-1}), k_2 yalancı-ikinci dereceden kinetik sabitidir.

Yalancı-birinci dereceden kinetik denklemi [58];

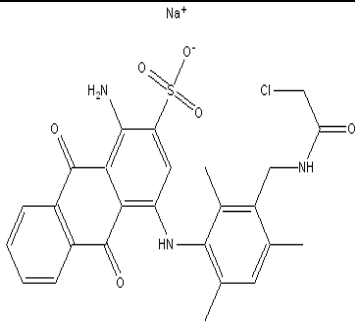
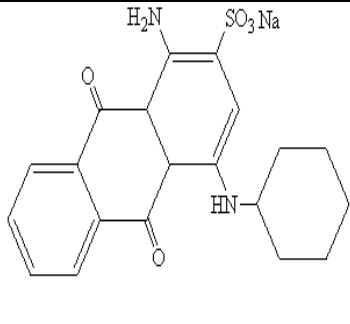
$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - (k_1 / 2.303)t$$

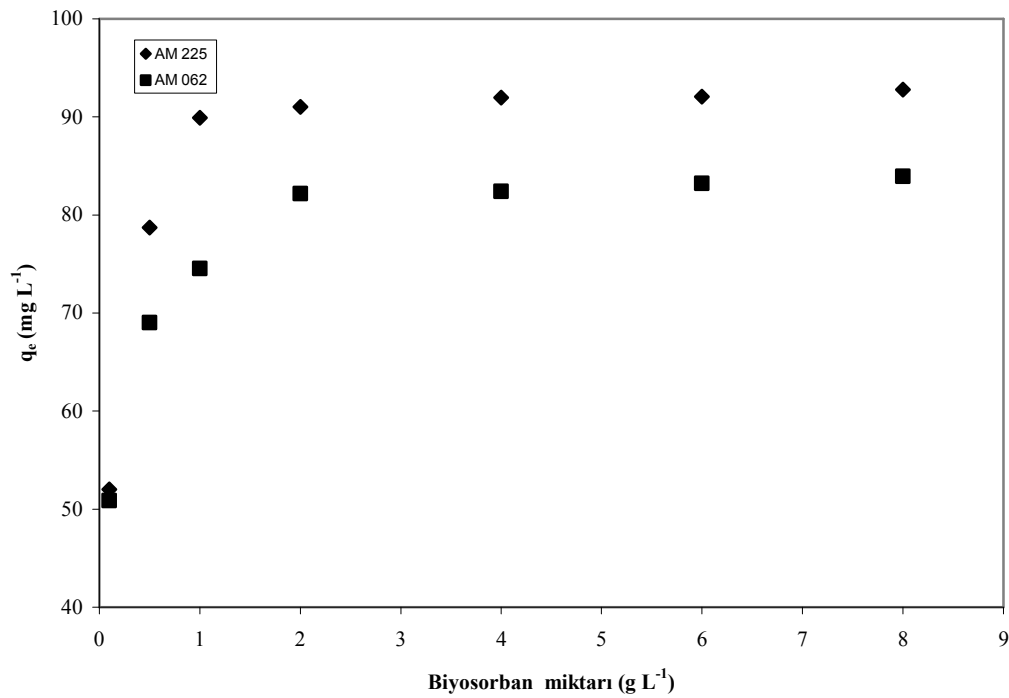
t , zaman (s); q_t , yalancı-birinci dereceden adsorpsiyon kapasitesi (mg g^{-1}), k_1 yalancı-birinci dereceden kinetik sabitidir. AM 225 ve AM 062 boyaalarının *Bacillus amyloliquefaciens* üzerine adsorpsiyonu için kinetik eğrileri Şekil 4.10 ve 4.11'de ve kinetik sabitleri Çizelge 4.3'de gösterilmiştir.

4. SONUÇLAR

Sulu çözeltilerden AM 225 ve AM 062 boyar maddelerinin *Bacillus subtilis* üzerine biyosorpsiyon sonuçları Şekil 4.1-4.14’ de, deneylerde kullanılan tekstil boyar maddelerinin özellikleri Çizelge 4.1’ de ve biyosorpsiyon prosesinin izoterm ve kinetik sonuçları Çizelge 4.2-4.3’de verilmiştir.

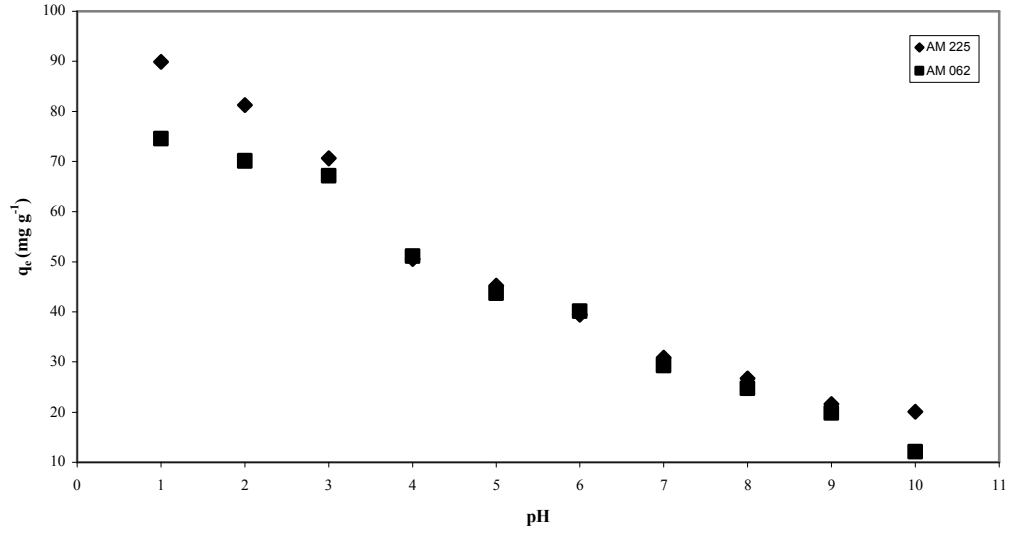
Çizelge 4.1 Tekstil boyar maddelerin özellikleri.

Boya özellikleri	AM 225	AM 062
Tipi	Anyonik	Anyonik
M_w (g mol ⁻¹)	563.99	401.46
Kimyasal formülü		



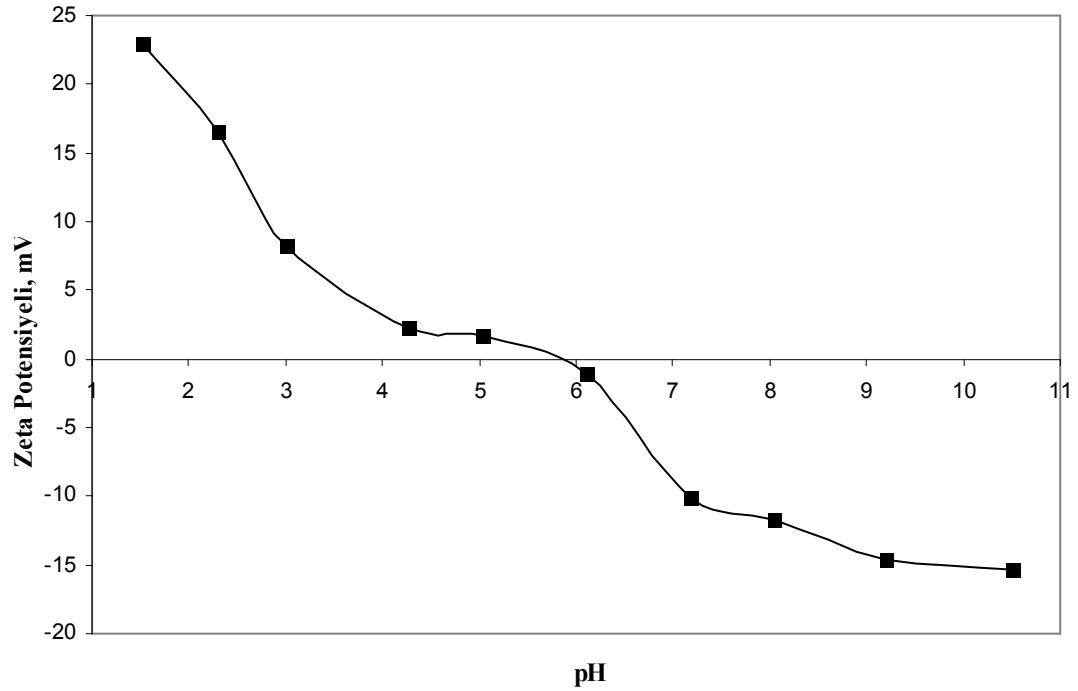
Şekil 4.1 Adsorban konsantrasyonunun etkisinin incelenmesi.

Şartlar; 150 mg L⁻¹ boya konsantrasyonu, 90 dk karıştırma, 298 K sıcaklık ve pH 1.

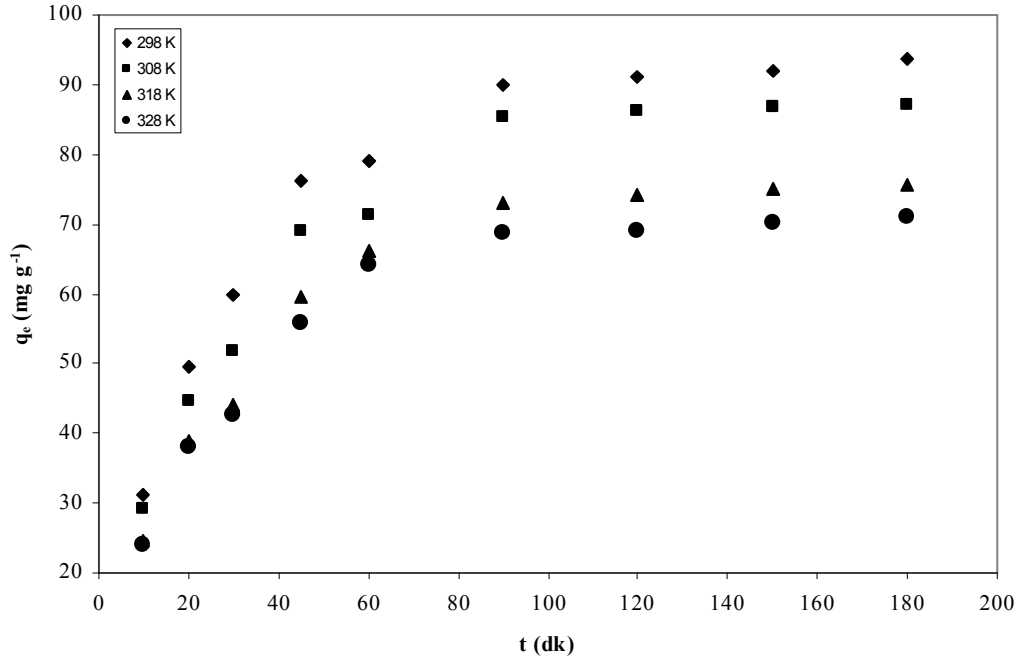


Şekil 4.2 pH'nin Etkisinin İncelenmesi.

Şartlar; 150 mg L⁻¹ boya konsantrasyonu, 1 g L⁻¹ adsorban, 90 dk çalkalama, 298 K sıcaklık.

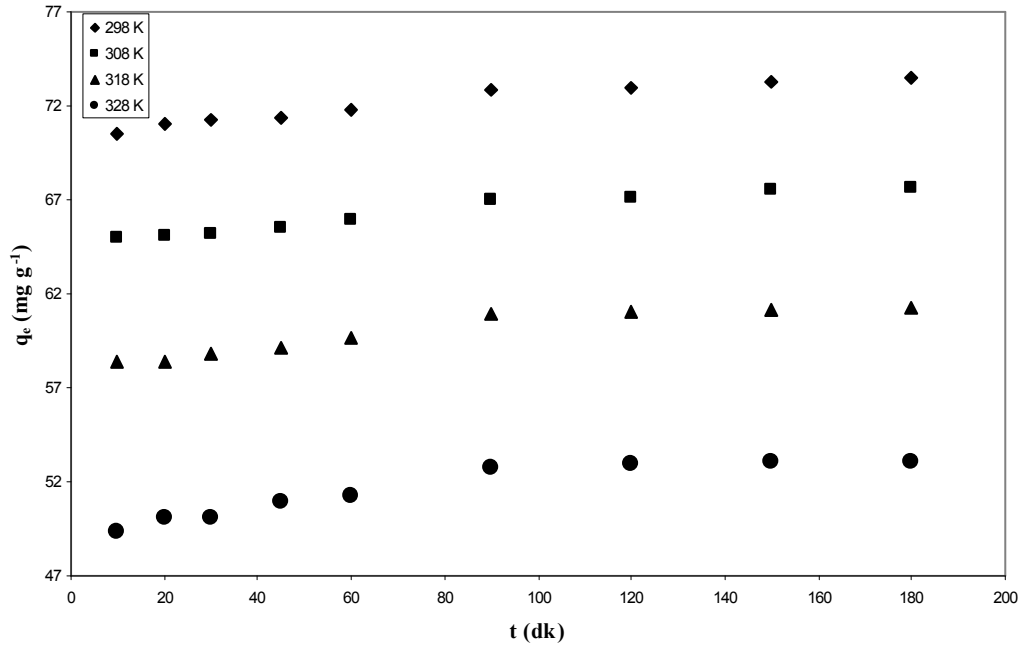


Şekil 4.3 Biyokütlenin zeta potansiyeli.



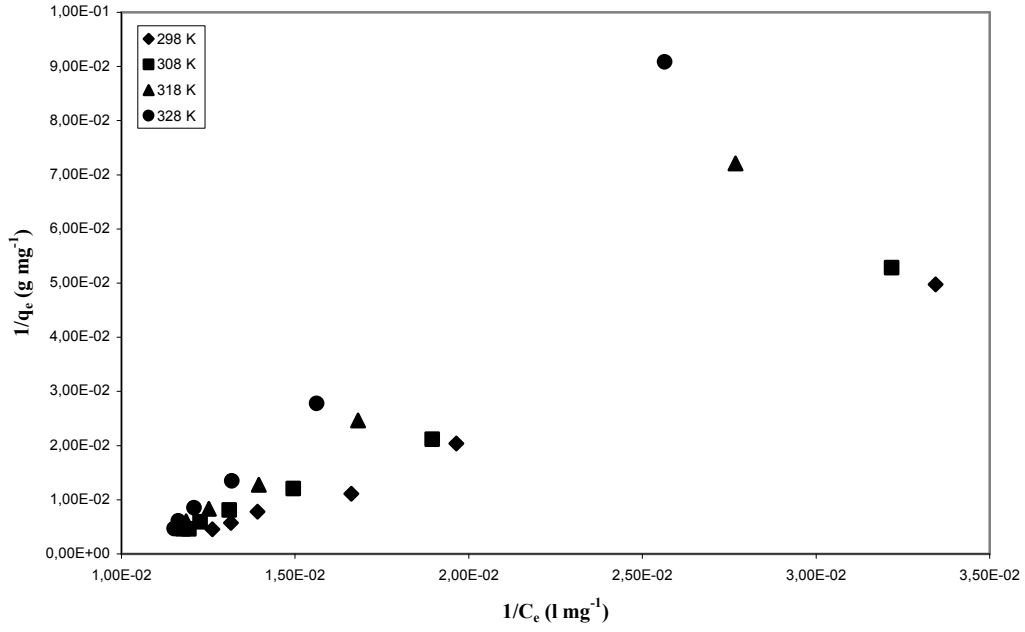
Şekil 4.4 AM 225' nin biyosorpsiyonu için sıcaklığın ve temas süresinin etkisinin incelenmesi.

Şartlar; 150 mg L⁻¹ boya konsantrasyonu, 1 g L⁻¹ adsorban, pH:1.

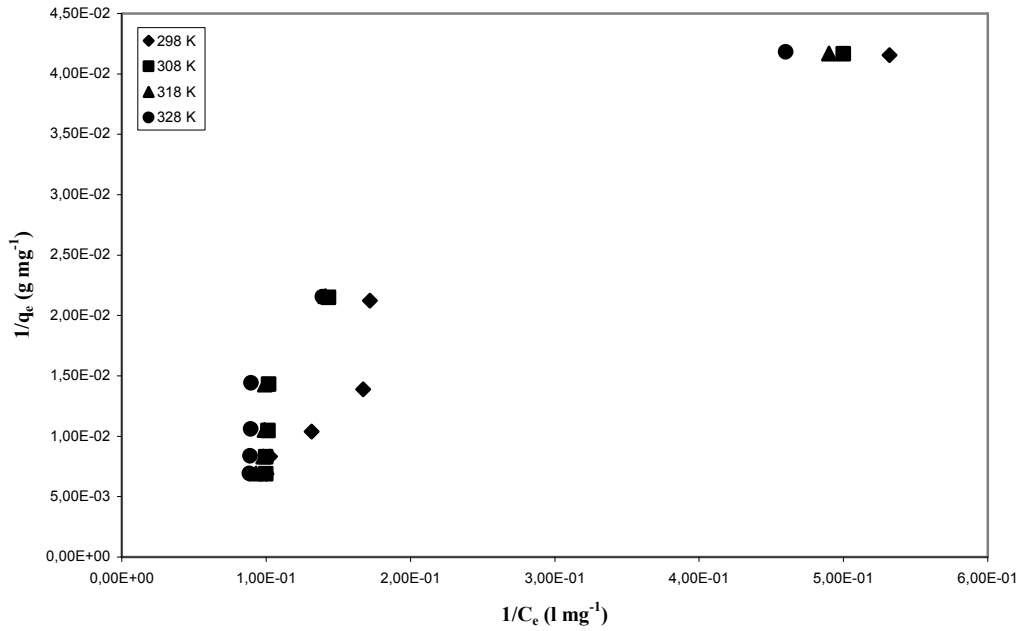


Şekil 4.5 AM 062' nin biyosorpsiyonu için sıcaklığın ve temas süresinin etkisinin incelenmesi.

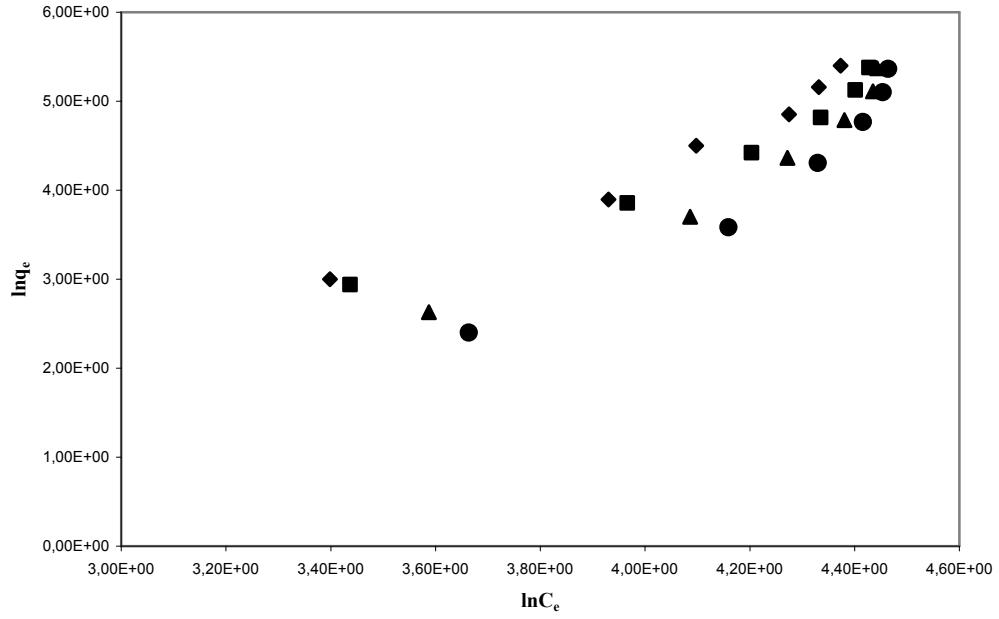
Şartlar; 150 mg L⁻¹ boya konsantrasyonu, 1 g L⁻¹ adsorban, pH:1.



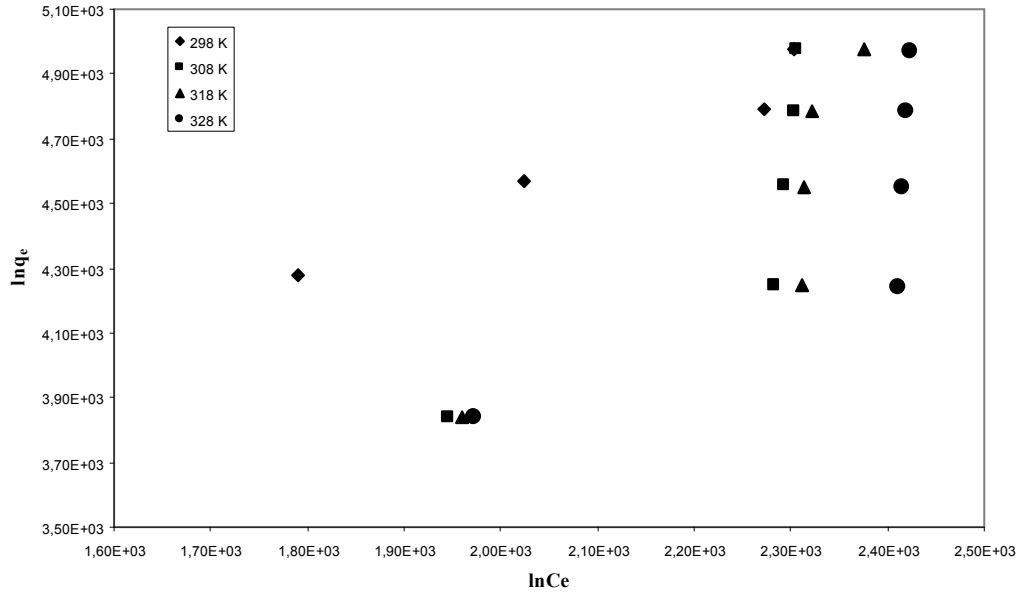
Şekil 4.6 *B. subtilis* tarafından AM 225' nin biyosorpsiyonu için Langmuir izoterminin.



Şekil 4.7 *B. subtilis* tarafından AM 062' nin biyosorpsiyonu için Langmuir izoterminin.



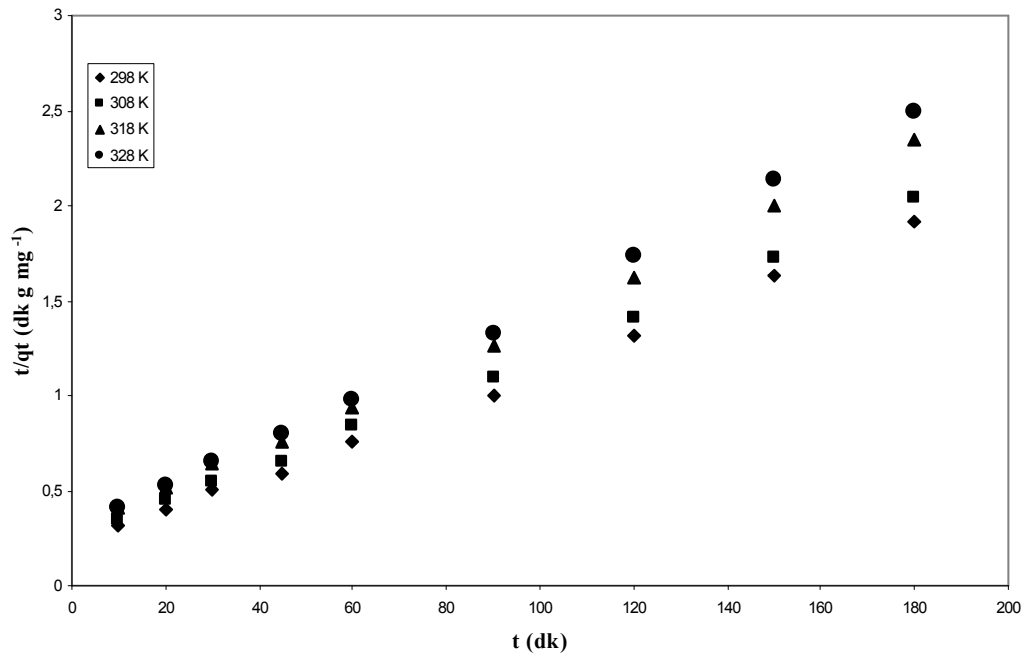
Şekil 4.8 *B. subtilis* tarafından AM 225' nin biyosorpsiyonu için Freundlich izotermi.



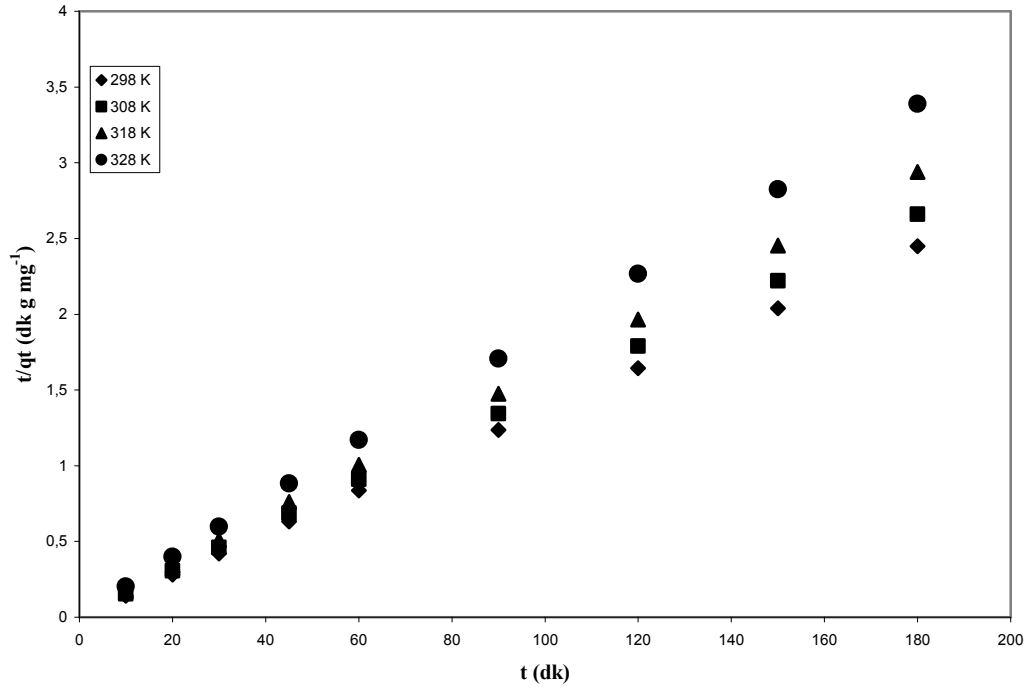
Şekil 4.9 *B. subtilis* tarafından AM 062' nin biyosorpsiyonu için Freundlich izotermi.

Çizelge 4.2 Bisosorpsiyon izoterm sabitleri.

İzoterm modelleri	AM 225				AM 062			
	298 K	308 K	318 K	328 K	298 K	308 K	318 K	328 K
Langmuir								
K_L (L mg ⁻¹)	$1,07 \times 10^{-2}$	$9,86 \times 10^{-3}$	$1,06 \times 10^{-2}$	$1,08 \times 10^{-2}$	$2,09 \times 10^{-2}$	$4,78 \times 10^{-2}$	$4,80 \times 10^{-2}$	$4,60 \times 10^{-2}$
$q_{(max)}$ (mg L ⁻¹)	43,290	42,92	22,22	15,20	62,50	27,027	26,32	25,64
r_L^2	0,997	0,999	0,999	0,999	0,940	0,901	0,905	0,914
Freundlich								
1/n	2,39	2,34	3,03	3,48	0,562	0,628	0,623	0,602
r_F^2	0,966	0,960	0,953	0,94	0,858	0,748	0,759	0,763



Şekil 4.10 *B. subtilis* tarafından AM 225' nin biyosorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden kinetik model grafiği.



Şekil 4.11 *B. subtilis* tarafından AM 062' nin biyosorpsiyonu için yalancı-ikinci dereceden kinetik model grafiği.

Çizelge 4.3 Biyosorpsiyon kinetik sabitleri.

Boyalarda	T (K)	q_1 (mg g ⁻¹)	r_1^2	k_2 (g mg ⁻¹ dk ⁻¹)	q_2 (mg g ⁻¹)	r_2^2
AM 225	298	112,36	0,996	0,0472	106,39	0,998
	308	103,09	0,997	0,0423	101,01	0,999
	318	90,91	0,998	0,0420	87,72	0,999
	328	84,75	0,998	0,0459	81,30	0,999
AM 062	298	72,99	0,666	0,0121	74,07	0,999
	308	67,11	0,554	0,0119	68,03	0,999
	318	60,61	0,539	0,0117	61,73	0,999
	328	52,63	0,732	0,0105	53,76	0,999

5. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Son yıllarda su kirliliği kontrolü büyük önem kazanmıştır. Alıcı su kaynaklarına verilen boyar maddeler organik yük olarak bu kirliliğin küçük bir kısmını oluşturmaktadır; ancak alıcı ortamda çok düşük konsantrasyonlarda boyar madde bulunması bile estetik açıdan istenmeyen bir durumdur. Bu nedenle boyar madde içeren tekstil endüstrisi atık sularından renk giderim prosesleri ekolojik açıdan önem kazanmaktadır. Günümüzde boyar maddelerin giderimi büyük oranda fiziksel ve kimyasal yöntemlerle gerçekleştirilmektedir. Ancak bu yöntemlerin maliyeti oldukça yüksektir ve ortaya çıkan büyük miktardaki konsantre çamurun bertarafı problemlere neden olmaktadır. Bu nedenle büyük hacimli atık sulardaki boyar maddelerin etkili ve ekonomik bir şekilde giderilebilmesi için biyolojik sistemler gibi alternatif yöntemlere gereksinim vardır. Bu çalışmada, *Bacillus subtilis* üzerine AM 225 ve AM 062'nin biyosorpsiyonu incelenmiştir.

Biyosorban kütlelerinin AM 225 ve AM 062 adsorpsiyonuna etkisi incelenmiş ve elde edilen sonuçlardan görüldüğü gibi derişimdeki 1 g l⁻¹ den sonraki artışın adsorpsiyon üzerine önemli bir etkisi olmamıştır. Dolayısıyla litrede 1 g dan daha fazla adsorban kullanımı gereksiz olacaktır (Şekil 4.1).

Adsorpsiyon prosesinde çözelti pH'ı önemli rol oynar. Bu çalışma da pH'ın biyosorpsiyon üzerine etkisi incelenmiş olup, en iyi adsorpsiyon kapasitesi pH: 1 iken elde edilmiştir. Çözelti pH'ı azaldıkça *Bacillus subtilis*'in adsorpsiyon kapasitesi artmıştır. Çözelti ortamında asidik boyalar anyonik davranış gösterirler. *Bacillus subtilis*'in değişik pH'lardaki zeta potansiyeline bakıldığında asidik ortamda katyonik yüzeyle sahip olduğu görülmektedir (Şekil 4.3). Dolayısıyla asidik ortamda adsorban-adsorplanan arasındaki elektrostatik çekimden dolayı biyokütlenin adsorpsiyon kapasitesi artmıştır. Asidik boyalarının adsorpsiyonlarının asidik pH'larda daha iyi olması beklenen bir sonuçtur (Şekil 4.2).

AM 225 ve AM 062 in adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisinin araştırıldığı çalışmada ise sıcaklık artışıyla birlikte adsorpsiyon veriminin azaldığı görülmüştür. Bu da asidik boyaların biyosorpsiyonunun ekzotermik olduğunu ve bu sebepten dolayı sıcaklık artışı ile adsorpsiyonun azaldığını göstermektedir (Şekil 4.4 ve 4.5).

İzoterm çalışmaları adsorpsiyon prosesinin tasarımını belirlemede önemli rol oynar. Sulu çözeltilerden AM 225 ve AM 062 boyasının *Bacillus subtilis* üzerine biyosorpsiyonunun Langmuir izoterm modeline uyduğu görülmüştür. Çünkü izotermelerin lineer regresyon

analizlerine bakıldığında Langmuir izotermlerinin r_L^2 değeri (Şekil 4.6 ve 4.7) Freundlich izoterminin r_L^2 değerinden (Şekil 4.8 ve 4.9) daha yüksek bulunmuştur.

Adsorpsiyon kinetiğini belirlemek için yalancı-ikinci dereceden ve yalancı-birinci dereceden kinetik modelleri araştırılmıştır. Lineer regrasyon analizlerinden sonra adsorpsiyon prosesinin yalancı-ikinci dereceden kinetiğe uyduğu bulunmuştur (Şekil 4.10 ve 4.11).

Sonuç olarak, asidik boyar maddelerin biyosorpsiyonunda *Bacillus subtilis* potansiyel biyosorban olarak kullanılabilir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- [1] Özer, A., 1994, Atık sulardaki ağır metal iyonlarının rhizopus arrhizus ve schizomeris leibleinii kültür'e adsorpsiyonunun farklı reaktör tiplerinde incelenmesi, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 4-7, 17, 28-31 s.
- [2] Başer, İ. ve İnanıcı, Y., 1990, Boyarmadde kimyası, Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Matbaası, İstanbul, 7,49-53,74 s.
- [3] Shreve, R. N. and Brink, J. A., 1985, Kimyasal proses endüstrileri- 2, (Çev. İ. Çataltaş), İnkılâp Kitabevi, İstanbul, 460-470 s.
- [4] T.C.Dış Ticaret Müsteşarlığı İthalat Genel Müdürlüğü, 1999, Özel görüşme.gümrük tarife istatistikleri.
- [5] Johnson, A., 1989, The theory of coloration of textiles, Society of Dyers and Colourists, England, 107-119, 154, 255-275 p.
- [6] Robinson, T., Chandran, B. and Nigam, P., 2002, Removal of dyes from a synthetic textile dye effluent by biosorption on apple pomace and wheat straw, Water Research, 36, 2824-2830 p.
- [7] O'Mohany, T., Guibal, E. and Tobin, J. M., 2002, Reactive dye biosorption by Rhizopus arrhizus biomass, Enzyme and Microbial Biotechnology, 31, 456-463 p.
- [8] Waranusantigul, P., Pokethitiyook, P., Kruatrachue, M. and Upatham, E. S., 2003, Kinetics of basic dye (methylene blue) biosorption by giant duckweed (Spirodela polyrrhiza), Environmental Pollution, 57, 124-132 p.
- [9] Mohan, S. V., Rao, N. C., Prasad, K. K. and Karthikeyan, J., 2002, Treatment of simulated Reactive Yellow 22 (Azo)dye effluents using Spirogyra sp., Waste Management, 22, 575-582 p.
- [10] Aksu, Z., 2002, Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of the batch biosorption of nickel(II) ions onto Chlorella vulgaris, Process Biochemistry, 38, 89-99 p.
- [11] Knapp, J. S. and Newby, P. S., 1999, The decolorization of a chemical industry effluent by white-rot fungi, Water Res., 33, 2, 575-577 p.
- [12] Selvam, K., Swaminathan, K. and Chae, K. S., 2003, Decolourization of azo dyes and a dye industry effluent by a white rot fungus Thelephora sp., Bioresource Technology, 88, 115-119 p.
- [13] Garg, V. K., Gupta, R., Yadav, A. B. and Kumar, R., 2003, Dye removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust, Bioresource Technology, 89:121-124 p.
- [14] Daneshvar, N., Rabbani, M., Modirshahla, N. and Behnajady, M. A., 2004, Kinetic modelling of photocatalytic degradation of Acid Red 27 in UV/TiO₂, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry process, 168, 39-45 p.
- [15] Ghoreishi, S. M. and Haghghi, R., 2003, Chemical catalytic reaction and biological oxidation for treatment of non-biodegradable textile effluent, Chemical Engineering Journal, 95, 163-169 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- [16] Allen, S. J., Gan, Q., Matthews, R. and Johnson, P. A., 2003, Comparison of optimized isotherm models for basic dye biosorption by kudzu, *Bioresource Technology*, 88, 143-152 p.
- [17] Kaptan, İ. K. ve Kargı, F., 2000, Atıksulardan tekstil boyarmaddelerinin adsorpsiyonlu biyolojik arıtım ile giderimi, *Türk j.of Eng.Env.Sci*, 24, 161-169 s.
- [18] Gong, R., Ding, Y., Li, M., Yang, C., Liu, H. and Sun, Y., 2005, Utilization of powdered peanut hull as biosorbent for removal of anionic dyes from aqueous solution, *Dyes and Pigments*, 64, 187-192 p.
- [19] Namasivayam, C. and Kavitha, D., 2002, Removal of congo red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste, *Dyes and Pigments*, 54, 47-58 p.
- [20] Kargı, F. and Ozmişçi, S., 2004, Biosorption performance of powdered activated sludge for removal of different dyestuffs, *Enzyme and Microbial biotech.*, 35, 267-271 p.
- [21] Walker, G. M., Hansen, L., Hanna, J. A. and Allen, S. J., 2003, Kinetics of a reactive dye adsorption onto dolomitic sorbents, *Water Research*, 37, 2081-2089 p.
- [22] Wang, C., Yediler, A., Lienert, D., Weang, Z. and Kettrup, A., 2002, Toxicity evaluation of reactive dyestuffs, auxiliaries and selected effluents in textilefinishing industry to luminescent bacteria *Vibrio fischerii*, *Chemosphere*, 46, 339-344 p.
- [23] Chen, K. C., Wu, J. Y., Liou, D. J. and Hwang S. C. J., 2003, Decolorization of the textile dyes by newly isolated bacterial strains, *Journal of Biotechnology*, 101, 57-68 p.
- [24] Lin, S. I. and Liu, W. Y., 1994, Continuous treatment of textile water by ozonation and coagulation”, *Journal of Env.Eng., ASCE* 120, 437-446 p.
- [25] Solozhenko, E. G., Soboleva, N. M. and Goncharuk, V., 1995, Decolorization of azo dye solutions by fenton oxidation”, *Water Research*, 29, 9, 2-7 p.
- [26] Huang, C. R., Lin, Y. K. and Shu, H. Y., 1994, Wastewater decolorization and TOC reduction by sequential treatment, *American Dyestuff Reporter*, October, 15-18 p.
- [27] Calabro, V., Drioli, E. and Matera, F., 1991, Membrane distillation in the textile wastewater treatment, *Desalination*, 83, 209-224 p.
- [28] Bouzaida, I. and Rammah, M. B., 2002, Adsorption of acid dyes on treated cotton in a continuous system, *Materials Science and Eng.*, 21, 151-155 p.
- [29] Singh, T. S. and Pant, K. K., 2004, Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies for adsorption of As(III) on activated alumina, *Separation and Purification Technology*, 36, 139-147 p.
- [30] Ho, Y. S. and McKay, G., 1998, Sorption of dye from aqueous solution by peat, *Chemical Engineering Journal*, 70, 115-124 p.
- [31] Banat, I. M., Nigam, P., Singh, D. and Marchant, R., 1996, Microbial decolorization of textile-dye-containing effluents: a review, *Bioresource Technology*, 58, 217-227 p.
- [32] Fu, Y. and Viraraghavan, T., 2001, Fungal decolourization of dye wastewaters: a review, *Bioresource Technology*, 79, 251-262 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- [33] Polman, J. K. and Breckenridge, C. R., 1996, Biomass mediated binding and recovery of textile dyes from waste effluents, *Textile Chemist and Colorist*, 28, 4, 31-35 p.
- [34] Dönmez, G., 2002, Bioaccumulation of the reactive textile dyes by *Candida tropicalis* growing in molasses medium. *Enzyme and Microbial Technology*, 30, 363-366 p.
- [35] Aksu, Z. and Dönmez, G., 2003, A comparative study on the biosorption characteristics of some yeasts for Remazol Blue reactive dye, *Chemosphere*, 50, 1075-1083 p.
- [36] Başbüyük, M. and Forster, C. F., 2003, An examination of the adsorption characteristics of a basic dye (Maxilon Red BL-N) on to live activated sludge system, *Process Biochemistry*, 38, 1311-1316 p.
- [37] Chu, C. H. and Chen, K. M., 2002, Reuse of activated sludge biomass I: Removal of basic dyes from wastewater by biomass, *Process Biochemistry*, 37, 595- 600 p.
- [38] Otero, M., Rozada, F., Calvo, L. F., Garcia, A. I. and Moran, A., 2003, Kinetic and equilibrium modelling of the methylene blue removal from solution by adsorbed materials produced from sewage sludges, *Biochemical Engineering Journal*, 15, 59-68 p.
- [39] Aksu, Z. and Tezer, S., 2000, Equilibrium and kinetic modelling of biosorption of Remazol Black-B by *Rhizopus arrhizus* in a batch system:effect of temperature, *Process Biochemistry*, 36, 431-439 p.
- [40] Turabik, M., 2002, Atıksulardan bazı azo boyalarının bentonit kullanımı ile giderilmesi, *Tez DR 0013/2002/k.1*.
- [41] Metivier, P. H., Faur, B. C. and Le Cloirec, P., 2003, Adsorption of dyes onto activated carbon cloths: approach of adsorption mechanisms and coupling of ACC with ultrafiltration to treat coloured wastewaters, *Sep. and Pur. Tech.*, 31, 3-11 p.
- [42] Warren, L., McCabe, W. L., Smith, J. C. and Harriot, P., 1993, *Unit operations of Chemical Engineering*, McGraw-Hill Inc., 5th ed.
- [43] Geankoplis, C. J., 1993, *Transport processes and unit operations*, Prentice-Hall İnt. 3rd ed., USA, 181-190 p.
- [44] Treybal, R. E., 1980, *Mass Transfer Operations*, McGraw-Hill Che.Eng Series, 3rd ed. 36, 127-135 p.
- [45] Volesky, B., 2001, Biosorption: Application aspects-process simulation tools, *Process Biochemistry*, 42, 31-39 p.
- [46] Sohn, S. and Kim, D., 2005, Modification of langmuir isotherm in solution systems-definition and utilization of concentration dependent factor, *Chemosphere*, 58, 115-123 p.
- [47] Wong, Y. C., Szeto, Y. S., Cheung, W. H., McKay, G., 2004, Adsorption of acid dyes on chitosan-equilibrium isotherm analyses, *Process Biochemistry*, 39,693-702 p.
- [48] Smith, J. M., 1981, *Chemical engineering kinetics*, Mc Graw-Hill, New York, 826 p.
- [49] Tvardovski, A., Tondeur, D. and Favre, E., 2003, Description of multicomponent adsorption and absorption phenomena from a single viewpoint, *Journal of Colloid and Interface Science*, 265, 239-244 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- [50] Otero, M., Rozada, F., Calvo, L. F., Garcia, A. I. and Moran, A., 2003, Kinetic and equilibrium modelling of the methylene blue removal from solution by adsorbent materials produced from sewage sludges, *Biochemical Eng. Journal*, 15, 59-68 p.
- [51] Sarkar, M. and Acharya, P. K., 2003, Bhattacharya B., Modelling the adsorption kinetics of some priority organic pollutants in water from diffusion and activation energy parameters, *Journal of Colloid and Interface Science*, 266, 28-32 p.
- [52] Garg, V. K., Amita, M., Kumar, R. and Gupta, R., 2004, Basic dye (methylene blue) removal from simulated wastewater by adsorption using indian rosewood sawdust: a timber industry waste, *Dyes and Pigments*, 63, 243-250 p.
- [53] Ho, Y. S. and McKay, G., 1999, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochemistry*, 34, 451-465 p.
- [54] Fogler, H. S., 1999, *Elements of Chemical Reaction Engineering*, Prentice-Hall Inc., New Jersey, 967 p.
- [55] Langmuir, I., 1918, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica, and platinum, *J Am Chem Soc* 40, 1361-8 p.
- [56] Freundlich, H. M. F., 1906, Über die adsorption in Lösungen, *C. Phys. Chem.* 57 385-470 p.
- [57] McKay, G. and Ho, Y. S., 1999, Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem*, 34, 451-65 p.
- [58] Weber, W. J. and Morris, J. C., 1963, Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J Sanit Eng Div Am Soc Civ Eng.* 89SA2, 31-9 p.
- [59] Mittal, A. K. and Gupta, S. K., 1996, Biosorption of cationic dyes by dead macro fungus *Fomitopsis carnea*: batch studies, *Water Sci Technol*, 34, 157-81 p.