

**T.C.  
HİTİT ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**İMMOBİLİZE FORMDA KEMİK VE AYÇEKİRDEĞİ  
KABUĞU BİYOKÜTLELERİ ÜZERİNE VİKTORYA  
MAVİSİR (VMR) BİYOSORPSİYONU**

**Naim ÖZDEMİR**


**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

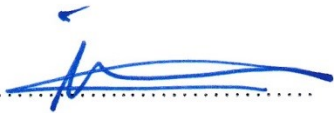
**DANIŞMAN  
Yrd. Doç. Dr. İlknur TOSUN SATIR**

**TEMMUZ 2015  
ÇORUM**



Naim ÖZDEMİR tarafından hazırlanan “İmmobilize Formda Kemik ve Ayçekirdeği Kabuğu Biyokütelleri Üzerine Viktorya Mavisi R (VMR) Biyosorpsiyonu” adlı tez çalışması 03/07/2015 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof.Dr. Tamer AKAR (Başkan).....

Yrd. Doç. Dr. İlknur TOSUN SATIR (Danışman).....

Yrd.Doç. Dr. Kadir EROL (Üye).....

Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun 14/07/2015 tarih ve 2015/132 sayılı kararı ile Naim ÖZDEMİR’ in Kimya Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans derecesi alması onanmıştır.

  
Prof. Dr. Ali KILIÇARSLAN

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdür V.

**TEZ BEYANI**

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağını eksiksiz atıf yapıldığını beyan ederim.

**Naim OZDEMİR**



**İMMOBİLİZE FORMDA KEMİK VE AYÇEKİRDEĞİ KABUĞU  
BİYOKÜTLELERİ ÜZERİNE VİKTORYA MAVİSİ R (VMR)  
BİYOSORPSİYONU**

Naim ÖZDEMİR

HİTİT ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
Temmuz 2015

**ÖZET**

Bu çalışmada, Viktorya Mavisi R (VMR) boyarmaddesinin biyosorpsiyon yöntemi ile sulu çözeltilerden giderimi için iki farklı biyosorban olan kitosan ile immobilize edilmiş kemik unu (KİKU) ve kitosan ile immobilize edilmiş ayçekirdeği kabuğu (KİAK) biyosorban olarak kullanılmıştır. VMR tekstil boyarmaddesinin biyosorpsiyonuna pH, biyosorban miktarı, temas süresi, iyonik şiddetin etkisi, başlangıç adsorbat derişimi, sıcaklık ve byosorpsiyon-desorpsiyon döngü çalışmaları kesikli sistemde her iki biyosorban için araştırılmıştır. Optimum koşullar belirlendikten sonra KİKU ve KİAK' ın atık su sisteminden giderimi incelenmiş ve verimler %90,40 ve %89,99 olarak bulunmuştur.

Elde edilen deneysel bulgular kinetik ve izoterm modellerle analiz edilmiştir. Kinetik modeller olarak yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden kinetik modeli yanında tanecik içi difüzyon modeli kullanılırken, izoterm modellerinden Langmuir, Freundlich ve Dubinin–Radushkevich modelleri kullanılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Biyosorpsiyon, İmmobilizasyon, Kemik unu, Ayçekirdeği kabuğu, Viktorya Mavisi R (VMR), Kitosan

# **BIOSORPTION OF VICTORIA BLUE R (VBR) ONTO IMMOBILIZED BIOMASS OF BONE CHAR AND SUNFLOWER HUSK**

Naim ÖZDEMİR

HİTİT UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

July 2015

## **ABSTRACT**

In this study, two different biosorbents, chitosan immobilized bone meal (CIBM) and chitosan immobilized sunflower seed shell (CISS) were used as biosorbents for the removal of Victorian Blue R (VBR) dyestuff from aqueous solutions through biosorption method. In the biosorption of VBR textile dyestuff pH, amount of biosorbent, contact time, effect of ionic strength, initial biosorbent concentration, temperature and biosorption-desorption cycle were investigated for both biosorbents in the batch system. After the optimum conditions had been set, the removal of CIBM and CISS from the waste water system was investigated and the productivity was found to be 90.40% and 89.99%.

The experimental findings were analyzed through kinetic and isothermal models. While intraparticle diffusion model was used alongside pseudo-first order and pseudo-second order kinetic models as kinetic models, Langmuir, Freundlich and Dubinin–Radushkevich models were utilized for isothermal models.

**Keywords:** Biosorption, Immobilization, Bone Flour, Sunflower husk, Victoria Blue R (VBR), Chitosan

## TEŞEKKÜR

Lisans döneminden itibaren bilgi ve birikiminin yanında manevi desteğini esirgemeyen, yüksek lisans çalışmalarımı tamamlamam için her türlü imkanı sağlayan hocam Yrd. Doç. Dr. Sayın İlknur TOSUN SATIR' a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Eğitim hayatım boyunca maddi manevi hiçbir fedakarlıktan çekinmeyen, bu uzun yolculuğumda her zaman yanımda olan abim Çetin ÖZDEMİR ve sevgili babam Vahyettin ÖZDEMİR' e teşekkürü bir borç bilirim.

Maddi ve manevi yardımlarından dolayı hocam Doç. Dr. Sayın Dursun Ali KÖSE' ye ve çalışmalarım boyunca yardım ve katkılarından dolayı hocam Yrd. Doç. Dr. Sayın Kadir EROL' a çok teşekkür ederim.

En zor zamanlarımda yanımda olan, maddi ve manevi yardımlarının yanında bir kardeş edasıyla muhabbetlerini esirgemeyen sevgili arkadaşlarım Yavuz AK, Salih AKSOY, Uğur ŞAHİN, Ahmet YURTSEVER, Melik YARCI, Emre KOCA ve Melda BOLAT' a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.



**İÇİNDEKİLER**

|  | <b>Sayfa</b> |
|--|--------------|
| ÖZET .....   | v            |
| ABSTRACT .....   | vi           |
| TEŞEKKÜR .....   | vii          |
| İÇİNDEKİLER .....                                      | viii         |
| ÇİZELGELER DİZİNİ .....                                | xv           |
| ŞEKİLLER DİZİNİ .....                                  | xvi          |
| RESİMLER DİZİNİ .....                                  | xviii        |
| SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....                   | xix          |
| 1. GİRİŞ .....   | 1            |
| 2. BOYARMADELER .....                                  | 9            |
| 2.1. Boya ve Boyarmadde .....                          | 9            |
| 2.2. Boyarmaddelerin Genel Yapısı ve Özellikleri ..... | 9            |
| 2.3. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması .....           | 10           |
| 2.3.1. Kimyasal yapılarına göre boyarmaddeler .....    | 11           |
| 2.3.1.1. Azo boyarmaddeler .....                       | 11           |
| 2.3.1.2. Nitro ve nitrozo boyarmaddeler .....          | 11           |
| 2.3.1.3. Arilmetin boyarmaddeler .....                 | 11           |
| 2.3.1.4. Polimetin boyarmaddeler .....                 | 12           |
| 2.3.1.5. Kükürt boyarmaddeler .....                    | 12           |

**Sayfa**

|  |    |
|--|----|
| 2.3.1.6. Aza (18) annulen boyarmaddeler .....        | 13 |
| 2.3.1.7. Karbonil boyarmaddeler.....                 | 13 |
| 2.3.2. Çözünürlüklerine göre boyarmaddeler .....     | 13 |
| 2.3.2.1. Suda çözünen boyarmaddeler .....            | 13 |
| 2.3.2.2. Suda çözünmeyen boyarmaddeler.....          | 14 |
| 2.3.3. Boyama özelliklerine göre boyarmaddeler ..... | 15 |
| 2.3.3.1. Asit boyarmaddeler .....                    | 16 |
| 2.3.3.2. Bazik boyarmaddeler .....                   | 16 |
| 2.3.3.3. Dispers boyarmaddeler.....                  | 16 |
| 2.3.3.4. Direk boyarmaddeler.....                    | 17 |
| 2.3.3.5. Küpe boyarmaddeler .....                    | 17 |
| 2.3.3.6. Mordan boyarmaddeler .....                  | 18 |
| 2.3.3.7. Metal-kompleks boyarmaddeler.....           | 18 |
| 2.4. Boyarmaddelerin Kullanım Alanları .....         | 18 |
| 2.5. Tekstil Endüstrisi Atık Su İçeriği .....        | 19 |
| 3. ADSORPSİYON VE BİYOSORPSİYON .....                | 20 |
| 3.1. Adsorpsiyon.....                                | 20 |
| 3.1.1. Adsorpsiyon çeşitleri .....                   | 20 |
| 3.1.1.1. İyonik adsorpsiyon.....                     | 21 |
| 3.1.1.2. Fiziksel adsorpsiyon .....                  | 21 |

|   |    |
|---|----|
| 3.1.1.3. Kimyasal adsorpsiyon.....  | 21 |
| 3.2. Biyosorpsiyon.....   | 22 |
| 3.2.1. Biyosorpsiyonu etkileyen etmenler .....  | 23 |
| 3.3. Biyosorpsiyon İzotermi .....   | 23 |
| 3.3.1. Langmuir izotermi .....  | 24 |
| 3.3.2. Freundlich izotermi.....   | 25 |
| 3.3.3. Dubinin-Radushkevich izotermi.....   | 26 |
| 3.4. Biyosorpsiyon Kinetiği.....  | 27 |
| 3.4.1. Yalancı birinci dereceden kinetik model .....                                  | 27 |
| 3.4.2. Yalancı ikinci dereceden kinetik model.....                                    | 27 |
| 3.4.3. Tanecik içi difüzyon modeli .....  | 28 |
| 3.5. Biyosorpsiyon Termodinamiği.....   | 29 |
| 4. ULTRAVİOLE VE GÖRÜNÜR BÖLGE SPEKTROSKOPİSİ.....                                    | 30 |
| 4.1. Ultraviole ve Görünür Bölgede Absorpsiyon Türleri.....                           | 30 |
| 4.1.1. $\pi \rightarrow \pi^*$ absorpsiyonu .....                                     | 31 |
| 4.1.2. $n \rightarrow \pi^*$ absorpsiyonu.....  | 31 |
| 4.1.3. $n \rightarrow \sigma^*$ absorpsiyonu.....                                     | 31 |
| 4.1.4. $\sigma \rightarrow \sigma^*$ absorpsiyonu.....                                | 31 |
| 4.1.5. $\sigma \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \sigma^*$ absorpsiyonları ..... | 32 |
| 4.2. Kalitatif Analiz ve Absorpsiyon.....   | 32 |

**Sayfa**

|   |    |
|---|----|
| 4.3. Kantitatif Analiz ve Absorpsiyon Metotları .....                 | 32 |
| 4.3.1. Metodun absorpsiyon yapmayan maddelere uygulanması .....       | 34 |
| 4.3.2. Dalga boyu seçimi .....  | 34 |
| 4.3.3. Absorbansı etkileyen faktörler .....                           | 34 |
| 4.3.4. Karışımların analizi ve kullanılan kapların temizlenmesi ..... | 34 |
| 4.4. Ultraviole Spektrofotometreleri .....                            | 35 |
| 4.4.1. Tek ışın demetli spektrofotometreler .....                     | 35 |
| 4.4.2. Çift ışın demetli spektrofotometreler .....                    | 36 |
| 4.5. Kalibrasyon Grafiğinin Çizilmesi .....                           | 36 |
| 4.6. Lambert-Beer Yasası .....  | 37 |
| 5. DENEYSEL ÇALIŞMA .....   | 39 |
| 5.1. Materyal.....  | 39 |
| 5.1.1. Biyosorbanların hazırlanması .....                             | 39 |
| 5.1.2. Boyarmadde çözeltilerinin hazırlanması .....                   | 40 |
| 5.1.4. 0,1 M sodyum hidroksit çözeltisi.....                          | 41 |
| 5.1.5. Asetik asit çözeltisi .....                                    | 41 |
| 5.1.6. 0,5 M sodyum hidroksit çözeltisi.....                          | 41 |
| 5.2. Kullanılan Cihazlar.....   | 41 |
| 5.2.1. Ultraviole/görünür bölge spektrofotometresi.....               | 41 |
| 5.2.2. Su destilasyon cihazı.....                                     | 42 |

**Sayfa**

|  |    |
|--|----|
| 5.2.3. Çoklu manyetik karıştırıcı .....  | 42 |
| 5.2.4. Santrifüj .....   | 42 |
| 5.2.5. Analitik terazi .....   | 42 |
| 5.2.6. Etüv .....  | 42 |
| 5.2.7. Peristaltik pompa .....   | 42 |
| 5.2.8. pH metre .....  | 43 |
| 5.2.9. Öğütücü.....  | 43 |
| 5.3. Kesikli Sistemde VMR Boyarmaddesinin Biyosorpsiyonu .....                           | 43 |
| 5.3.1. Uygun biyosorbanın seçilmesi.....   | 43 |
| 5.3.2. VMR boyarmaddesinin biyosorpsiyonu için en uygun koşulların<br>belirlenmesi ..... | 44 |
| 5.3.2.1. pH etkisi .....   | 44 |
| 5.3.2.2. Biyosorban miktarının etkisi .....  | 44 |
| 5.3.2.3. Temas süresinin etkisi .....  | 44 |
| 5.3.2.4. İyonik şiddetin etkisi .....  | 45 |
| 5.3.2.5. Sıcaklık etkisi .....   | 45 |
| 5.3.2.6. Biyosorpsiyon/desorpsiyon .....   | 45 |
| 5.4. Sürekli Sistemde VMR Boyarmaddesinin Biyosorpsiyonu .....                           | 46 |
| 5.4.1. Akış hızının etkisi .....   | 46 |
| 5.4.2. Biyosorban miktarının etkisi.....   | 46 |

|   |    |
|---|----|
| 6. SONUÇLAR .....   | 47 |
| 6.1. Uygun Biyosorban Seçimi.....   | 47 |
| 6.2. Kesikli Sistemde KİKÜ ile VMR Boyarmaddesinin Biyosorpsiyonu .....   | 49 |
| 6.2.1. pH etkisi.....   | 49 |
| 6.2.2. Biyosorban miktarının etkisi.....                                  | 50 |
| 6.2.3. Temas süresi ve sıcaklığın etkisi .....                            | 51 |
| 6.2.4. Biyosorpsiyon kinetiği.....  | 51 |
| 6.2.5. Biyosorpsiyon izotermleri.....                                     | 55 |
| 6.2.6. İyonik şiddetin etkisi.....  | 59 |
| 6.2.7. Desorpsiyon ve tekrar kullanılabilirlik .....                      | 59 |
| 6.2.8. Atık su uygulamaları.....  | 60 |
| 6.2.9. SEM analizi.....   | 61 |
| 6.3. Sürekli Sistemde KİKÜ Üzerine VMR Boyarmaddesinin Biyosorpsiyonu ... | 62 |
| 6.3.1. Akış hızının etkisi .....  | 62 |
| 6.3.2. Biyosorban miktarının etkisi.....                                  | 63 |
| 6.4. Kesikli Sistemde KİAK ile VMR Boyarmaddesinin Biyosorpsiyonu .....   | 64 |
| 6.4.1. pH etkisi.....   | 64 |
| 6.4.2. Biyosorban miktarı etkisi.....                                     | 65 |
| 6.4.3. Temas süresi ve sıcaklığın etkisi .....                            | 66 |
| 6.4.4. Biyosorpsiyon kinetiği.....  | 67 |

**Sayfa**

|  |    |
|--|----|
| 6.4.5. Biyosorpsiyon izotermeleri.....               | 72 |
| 6.4.6. İyonik şiddetin etkisi.....                   | 76 |
| 6.4.7. Desorpsiyon ve tekrar kullanılabilirlik ..... | 77 |
| 6.4.8. Atık su uygulamaları.....                     | 77 |
| 6.4.9. SEM analizi.....                              | 78 |
| 7. TARTIŞMA .....                                    | 80 |
| KAYNAKLAR .....                                      | 84 |
| ÖZGEÇMİŞ .....                                       | 90 |

**ÇİZELGELER DİZİNİ**

| <b>Çizelge</b>   | <b>Sayfa</b> |
|--|--------------|
| Çizelge 6.1. Kemik ve kitosandan hazırlanan iki farklı biyosorbanın farklı pH' lardaki boya biyosorpsiyon kapasiteleri .....               | 47           |
| Çizelge 6.2. Ayçekirdeği kabuğu ve kitosandan hazırlanan dört farklı biyosorbanın farklı pH' lardaki boya biyosorpsiyon kapasiteleri ..... | 48           |
| Çizelge 6.3. KİKÜ üzerine VMR boyarmaddesinin biyosorpsiyonu için kinetik parametreler .....   | 54           |
| Çizelge 6.4. KİKÜ ile VMR boyarmaddesinin biyosorpsiyonunun izoterm sabitleri.....   | 58           |
| Çizelge 6.5. KİAK ile VMR boyarmaddesinin biyosorpsiyonu için kinetik parametreler.....  | 71           |
| Çizelge 6.6. KİAK üzerine VMR boyarmaddesinin biyosorpsiyonu için izoterm sabitleri.....   | 75           |



## ŞEKİLLER DİZİNİ

| <b>Şekil</b>  | <b>Sayfa</b> |
|---|--------------|
| Şekil 5.1. Viktorya Mavisi R boyarmaddesinin molekül formülü.....   | 40           |
| Şekil 6.1. KİKÜ üzerine VMR boyarmaddesinin biyosorpsiyonuna pH etkisi .....  | 49           |
| Şekil 6.2. KİKÜ üzerine VMR boyarmaddesinin biyosorpsiyonuna biyosorban miktarının etkisi.....                              | 50           |
| Şekil 6.3. KİKÜ üzerine VMR boyarmaddesinin biyosorpsiyonuna temas süresi ve sıcaklığın etkisi.....                         | 51           |
| Şekil 6.4. KİKÜ üzerine VMR boyarmaddesinin biyosorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden kinetik model grafikleri .....     | 52           |
| Şekil 6.5. KİKÜ üzerine VMR boyarmaddesinin biyosorpsiyonu için tanecik içi difüzyon model grafikleri .....                 | 53           |
| Şekil 6.6. KİKÜ üzerine VMR boyarmaddesinin biyosorpsiyonu için Langmuir izoterm grafikleri.....                            | 55           |
| Şekil 6.7. KİKÜ üzerine VMR boyarmaddesinin biyosorpsiyonu için Freundlich izoterm grafikleri.....                          | 56           |
| Şekil 6.8. KİKÜ üzerine VMR boyarmaddesinin biyosorpsiyonu için Dubinin-Radushkevich biyosorpsiyon izoterm grafikleri ..... | 57           |
| Şekil 6.9. KİKÜ üzerine VMR boyarmaddesinin biyosorpsiyonu için iyonik şiddetin etkisi.....                                 | 59           |
| Şekil 6.10. KİKÜ üzerine VMR boyarmaddesinin biyosorpsiyon-desorpsiyon grafikleri .....                                     | 60           |
| Şekil 6.11. Sürekli sistemde KİKÜ üzerine VMR boyar maddesinin biyosorpsiyonuna akış hızının etkisi .....                   | 63           |
| Şekil 6.12. Sürekli sistemde KİKÜ üzerine VMR boyarmaddesinin biyosorpsiyonuna biyosorban miktarının etkisi .....           | 64           |
| Şekil 6.13. KİAK üzerine VMR boyarmaddesinin biyosorpsiyonuna pH etkisi .....   | 65           |
| Şekil 6.14. KİAK üzerine VMR boyarmaddesinin biyosorpsiyonuna biyosorban miktarı etkisi.....                                | 66           |

| <b>Şekil</b>  | <b>Sayfa</b> |
|---|--------------|
| Şekil 6.15. KIÁK üzerine VMR boyarmaddesinin biyosorpsiyonuna temas süresi sıcaklığın etkisi.....                         | 67           |
| Şekil 6.16. KIÁK üzerine VMR boyarmaddesinin biyosorpsiyonu için yalancı birinci dereceden kinetik model grafikleri ..... | 68           |
| Şekil 6.17. KIÁK üzerine VMR boyarmaddesinin biyosorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden kinetik grafikleri.....         | 69           |
| Şekil 6.18. KIÁK üzerine VMR boyarmaddesinin biyosorpsiyonu için tanecik içi difüzyon kinetik grafikleri.....             | 70           |
| Şekil 6.19. KIÁK üzerine VMR boyarmaddesinin biyosorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği.....                            | 72           |
| Şekil 6.20. KIÁK üzerine VMR boyarmaddesinin biyosorpsiyonu için Freundlich izoterm grafiği.....                          | 73           |
| Şekil 6.21. KIÁK üzerine VMR boyarmaddesinin biyosorpsiyonu için Dubinin–Radushkevich izoterm grafiği.....                | 74           |
| Şekil 6.22. KIÁK üzerine VMR boyarmaddesinin biyosorpsiyonuna iyonik şiddetin etkisi.....                                 | 76           |
| Şekil 6.23. KIÁK üzerine VMR boyarmaddesinin biyosorpsiyon-desorpsiyon grafikleri.....                                    | 77           |

**RESİMLER DİZİNİ**

| <b>Resim</b>   | <b>Sayfa</b> |
|--|--------------|
| Resim 5.1. Ayçekirdeği kabuğu-kitosan immobilize ürününün hazırlanması ..... | 40           |
| Resim 5.2. Sürekli sistemde biyosorpsiyon çalışmaları.....                   | 46           |
| Resim 6.1. KİKU 'nun biyosorpsiyon öncesi SEM görüntüsü .....                | 61           |
| Resim 6.2. KİKU 'nun biyosorpsiyon sonrası SEM görüntüsü .....               | 62           |
| Resim 6.3. KİAK' ın biyosorpsiyon öncesi SEM görüntüsü.....                  | 78           |
| Resim 6.4. KİAK' ın biyosorpsiyon sonrası SEM görüntüsü.....                 | 79           |

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

| <b>Simgeler</b>  | <b>Açıklama</b>   |
|------------------|---|
| $C_o$            | Başlangıç adsorbat derişimi ( $\text{mg L}^{-1}$ )  |
| $C_d$            | Dengede biyosorplanmadan kalan madde derişimi ( $\text{mg L}^{-1}$ )  |
| $K_F$            | Deneysel olarak hesaplanan biyosorpsiyon kapasitesi ( $\text{L mg}^{-1}$ )  |
| $q_d$            | Dengede biyosorplanan madde miktarı ( $\text{mg g}^{-1}$ )  |
| $q_m$            | Teorik doygunluk kapasitesi ( $\text{mg g}^{-1}$ )  |
| $q_t$            | t anındaki biyosorpsiyon kapasitesi ( $\text{mg g}^{-1}$ )  |
| $n$              | Biyosorpsiyon şiddeti   |
| $q_{\max}$       | Langmuir maksimum biyosorpsiyon kapasitesi ( $\text{mg g}^{-1}$ )   |
| $\beta$          | Adsorbatın bir molünün başına biyosorpsiyonun ortalama serbest enerjisi ile ilgili sabit ( $\text{mol}^2 \text{J}^{-2}$ ) |
| $\epsilon$       | Polanyi potansiyeli   |
| $E$              | Biyosorpsiyonun ortalama serbest enerjisi   |
| $k_1$            | Yalancı birinci dereceden hız sabiti ( $\text{dk}^{-1}$ )   |
| $k_2$            | Yalancı ikinci dereceden hız sabiti ( $\text{g mg}^{-1} \text{dk}^{-1}$ )   |
| $t$              | Zaman ( $\text{dk}$ )   |
| $k_p$            | Partiküller arası difüzyon hız sabiti ( $\text{mg g}^{-1} \text{dk}^{-1/2}$ )   |
| $K_L$            | Langmuir sabitini ( $\text{L mol}^{-1}$ ),  |
| $R$              | Evrensel gaz sabitini ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )   |
| $T$              | Mutlak sıcaklık (K)   |
| $\Delta H^\circ$ | Entalpi değişimi  |
| $\Delta S^\circ$ | Entropi değişimi  |

|                                   |   |
|-----------------------------------|---|
| $\Delta G^{\circ}$                | Serbest enerji değişimi                   |
| <b>A</b>                          | Absorbans                                 |
| <b>I<sub>0</sub></b>              | Örnek kabına giren ışık şiddeti           |
| <b>I</b>                          | Örnek kabından çıkan ışık şiddeti         |
| <b>b</b>                          | Işığın çözelti içinde kat ettiği yol (cm) |
| <b>V</b>                          | Kullanılan çözelti hacmi (L)              |
| <b>m</b>                          | Kullanılan biyosorban miktarı (g)         |
| <b>rpm</b>                        | Dakikadaki devir sayısı                   |
| <b>g</b>                          | Gram                                      |
| <b>mg</b>                         | Miligram                                  |
| <b>L</b>                          | Litre                                     |
| <b>M</b>                          | Molar                                     |
| <b>NaOH</b>                       | Sodyum hidroksit                          |
| <b>HCl</b>                        | Hidroklorik asit                          |
| <b>CH<sub>3</sub>COOH</b>         | Asetik asit                               |
| <b>NaCl</b>                       | Sodyum klorür                             |
| <b>OH<sup>-</sup></b>             | Hidroksit                                 |
| <b>H<sub>3</sub>O<sup>+</sup></b> | Hidronyum                                 |
| <b>°C</b>                         | Santigrat derece                          |
| <b>%</b>                          | Yüzde                                     |
| <b>r<sup>2</sup></b>              | Regresyon sayısı                          |

| <b>Kısaltmalar</b> | <b>Açıklama</b>                                 |
|--------------------|---|
| <b>VBR</b>         | Victoria Blue R                                 |
| <b>VMR</b>         | Viktorya Mavisi R                               |
| <b>KİKU</b>        | Kitosan ile immobilize edilmiş kemik unu        |
| <b>KİAK</b>        | Kitosan ile modifiye edilmiş ayçekirdeği kabuğu |
| <b>SEM</b>         | Taramalı elektron mikroskobu                    |
| <b>UV</b>          | Ultraviole                                      |
| <b>D-R</b>         | Dubin-in-Radushkevich izotermi                  |
| <b>BOİ</b>         | Biyokimyasal oksijen ihtiyacı                   |
| <b>KOİ</b>         | Kimyasal oksijen ihtiyacı                       |
| <b>AKM</b>         | Askıda katı madde                               |

## 1. GİRİŞ

Ülkemizde ve dünyada boyarmadde kullanım alanları ve gereksinimi zaman geçtikçe artmaktadır. Tekstil endüstrisinin yanısıra sentetik boyarmaddelerin; plastik, deri, lastik, kereste, selüloz, kozmetik, ilaç, gıda, sentetik lif üretimi, otomotiv, porselen, cam, matbaacılık ve güzel sanatlar gibi pek çok endüstri alanında kullanıldığı bilinmektedir. Sentetik boyarmaddelerin %80' i tekstil endüstrisinde kullanılmaktadır (Aksoy, 2012).

Tekstil ürünlerine renk kazandırmak için geçmişte bitki köklerinden elde edilen boyarmaddelerin yerini artık günümüzde daha ucuz ve daha fazla boyama kapasiteli kimyasal yapılı boyarmaddeler kullanılmaktadır. Bu boyarmaddelerin kimyasal yapıları değiştirilerek renklerinde solmaya ve diğer çevresel faktörlere dayanıklı boyarmaddeler elde edilmekte ve tekstil sektörü ürünlerinin renklendirilmesinde çoğunlukla bu ve benzeri boyarmaddeler kullanılmaktadır (Mercimek, 2007).

Tekstil sektörü hayatımızın her alanında ihtiyacımız olan ürünleri bize sunarken, yine bizim isteklerimiz doğrultusunda çevre şartlarına dayanıklı ve uzun ömürlü ürünleri sunmaya çalışmaktadır. Tekstil ürünlerine çeşitli özellikler kazandırmak amacıyla yapılan işlemler neticesinde bazı organik ve inorganik kirlilik sebebi maddeler atık suya karışmaktadır. Gerek iplik gerekse kumaş gibi ürünlere renk kazandırmak için yapılan çalışmalar sonucunda meydana gelen kirlilik, tekstil atık suları içinde en büyük paya sahiptir (Mercimek, 2007).

Renk, tekstil endüstrisinde kullanılıp arıtımı yapılamayan boyarmaddelerin doğaya salınımından sonra göze çarpan ilk çevre kirliliğidir. Bu durum ilk olarak çevrenin görünümünü bozmaktadır. Bununla beraber koyu renkli boyarmaddeler suyun üzerinde bir boya tabakası oluşturup güneş ışınlarının geçirgenliğini azaltarak sudaki canlı hayatının fotosentetik aktivitesini etkiler. Böylece sudaki ekosistem bozulmuş olur (Banat ve ark., 1996).

Bazı azo boyarmaddeler ile bazı serbest amino grupları hariç arıtılmış formdaki azo boyarmaddeler direkt olarak çok az kanser yapıcı etkiye sahiptir. Fakat, azo

boyarmaddelerin gideriminde boyarmaddeyi oluşturan azo grubunun parçalanması zorunluluğu, kanserojen etkiye sahip bazı aromatik aminlerin oluşmasına neden olduğu bilinmektedir (Pandey ve ark.,).

Sıcaklık tekstil endüstrisinde bir diğer önemli kirleticidir. Tekstil ürünlerinin boyanması 90 °C' ye varan sıcaklıklarda yapıldığı için, tekstil endüstrisi atık suyunun sıcaklığı 40 °C 'ye kadar varabilmektedir. Bu sıcaklığa sahip atık sular döküldüğü su ortamlarında yaklaşık olarak 1,5 °C' lik sıcaklık değişimine neden olurlar. Bu durum sudaki çözülmüş oksijen düzeyinin azalmasına ve canlılar arasındaki dengenin bozulmasına neden olur. Ayrıca sıcaklık, sucul canlıların büyüme hızlarını arttırarak organik maddelerin dekompozisyonunu hızlandırır. Böylece oksijen tüketim hızı artar (Girgin, 2011).

Boyarmadde içeren atık suların pH değerleri 2-12 arasında farklılık gösterebilmektedir. Bu çok geniş değerler deşarj ortamına asitlik ya da bazlık kazandırabileceğinden su ekosisteminin zarar görmesine neden olmaktadır (Aksu, 2004).

Yapılan araştırmalar birçok boyarmaddenin mikrobiyal hücelere adsorbe olduğunu ortaya çıkarmıştır. Boyarmaddenin mikrobiyal hücelere adsorbe olmasından sonra oluşan madde-mikroorganizma kompleksi bazı canlılar tarafından sindirilerek besin zincirine girebilmektedir. Aynı zamanda bu tür sucul canlıların insanlar tarafından tüketilmesi halinde boyarmaddeler insan vücuduna da girmiş olur. Besin zinciri yoluyla yüksek organizasyonlu canlı vücuduna girerek risk oluşturan en önemli boyarmadde sınıfını azo boyarmaddeler oluşturmaktadır. Her ne kadar sıklıkla kullanılan azo boyarmaddeler sitotoksik, mutajenik veya kanserojenik etkilere sahip olmasa da, yapılan bazı çalışmalarla intestinal mikrobiyata üyelerinde ve bazen de memelilerde bulunan azoredüktazların azo bağının parçalanmasını katalizleyerek aromatik aminleri meydana getirebileceği tespit edilmiştir. Benzidin gibi aromatik aminler, insanlarda üriner mesane kanserine, bazı hayvanlarda ise tümör oluşumuna sebebiyet verebilmektedir (Gedikli, 2008).

Tekstil endüstrisi atık suları yüksek oranda çözülmüş katı madde içerir ve yüksek kimyasal oksijen ihtiyacı değerlerine sahiptir. Bu durum su ekosisteminin



bozulmasına neden olmaktadır. Bu tür atık sularda pH değerleri o kadar değişkendir ki bu durum kimyasal ve biyolojik arıtım süreçlerini zorlaştırır. Boyarmaddeler sucul ortamdaki mikrobiyal popülasyonları ve bunların aktivitelerini etkiler. Azo boyarmadde grubundaki boyarmaddeler hem aktif çamur hem de akarsulardaki mikrobiyal oksidasyon süreçlerini inhibe etmektedir (Kalemtaş, 2002).

21. yüzyılda, tekstil endüstrisi dünyada gelişmiş ülkelerin ekonomisinde olduğu kadar, gelişmekte olan ülkelerin ekonomisinde de büyük rol oynamaktadır. Kullanılan hammaddelerin, uygulanan tekniklerin, elde edilen ürünlerin işletmelere göre değişiklik göstermesi, gerek atık suların miktarı gerekse atık sularda bulunan kirleticilerin tür ve konsantrasyonlarında farklılıklara sebep olmaktadır. Bu nedenle, tekstil endüstrisi ilk endüstriyel atık su arıtma uygulamalarının yapıldığı ve arıtma konusunda üzerinde en çok çalışılan endüstridir (Ölmez, 1999).

Tekstil endüstrisi atık sularının arıtımı fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler olarak üç ana kategoride gerçekleştirilmektedir (Dağdelen, 2012). Fiziksel arıtımda membran filtrasyonu, iyon değişimi ve adsorpsiyon gibi yöntemler kullanılırken kimyasal yolla arıtımda ise oksidasyon, cucurbituril, kimyasal flokleştirme ve çöktürme gibi yöntemler kullanılmaktadır. Aerobik ve anaerobik metotlar yardımı ile tekstil atık suyunun biyolojik arıtımı yapılmaktadır (Kocaer ve Alkan, 2002; Elemen, 2011; Uysal, 2011; Dağdelen, 2012).

Adsorpsiyon, iki faz arasındaki yüzeyde ya da ara yüzeyde çeşitli bileşenlerin tutunması olayıdır (Zorbay, 2010). Adsorpsiyon yöntemleri, kirleticilerin giderilmesinde diğer atık su arıtım metotlarına göre daha iyi sonuçlar vermektedir (Bahar, 2011; Kara, 2012). Tekstil sektörü atık sularından boyarmadde gideriminde uygulanan yöntemler arasında adsorpsiyon yöntemi konvansiyonel metotlar için kararlı olan kirleticilerin gideriminde göstermiş olduğu verimlilikten dolayı son yıllarda oldukça ilgi görmektedir (Kocaer ve Alkan, 2002).

Adsorpsiyon prosesinin verimi; adsorbanın yüzey alanı, tanecik büyüklüğü, sıcaklık, pH, temas süresi ve boya/adsorban etkileşimi gibi pek çok faktöre bağlı olarak farklılık gösterir (Uysal, 2011). Ekonomik olmasının yanında, doğal adsorbanların kullanılabilirliği ve kolay uygulanabilir olması gibi avantajlar adsorpsiyon yöntemi

ile boyarmadde giderimine gün geçtikçe daha da önem kazandırmaktadır (Elemen, 2011). Literatürde çekirdek ve kemik ile tekstil boyarmaddelerinin giderimi ile ilgili birkaç çalışma bulunmaktadır.

Ayçiçeği ve mandalin kabukları kullanılarak sulu çözeltilerden sentetik anyonik bir boyarmadde olan Reaktif Siyah 5'in adsorpsiyon çalışmaları yapılmış ve ayçiçeği kabuklarının mandalina kabuklarından daha iyi boyarmadde giderim yüzdesine sahip olduğu tespit edilmiştir (Osma ve ark., 2007).

Tarımsal bir atık olan ayçiçeği tohum gövdesinden hazırlanan aktif karbonlar ile Asit Menekşe 17 (AM17) adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Boyarmadde derişimi, karıştırma süresi, pH, sıcaklık ve adsorban miktarı gibi parametreler çalışılarak adsorpsiyonun Langmuir ve Freundlich izotermine uygunluğu araştırılmıştır. Langmuir adsorpsiyon kapasitesinin  $116,27 \text{ mg g}^{-1}$  olduğu bulunmuştur. Maksimum renk gideriminin pH 2' de gerçekleştiği, artan sıcaklıkla adsorpsiyonun arttığı ve reaksiyonun endotermik olduğu belirtilmiştir. Son olarak endüstriyel atık sulardan boyarmadde giderimi için aktive edilmiş ayçiçeği tohum gövdesinin önemli bir seçenek haline geleceği belirtilmiştir (Thinakaran ve ark., 2007).

Foo ve Hameed (2011), ayçiçeğinin rafine edilmesi sonucu oluşan ayçiçeği yağ tortusunu  $\text{K}_2\text{CO}_3$  kullanarak aktive etmiş asitlik/bazlık derecesini ve adsorban özelliklerini araştırmışlardır. Metilen mavisi ve Asit Mavisi 15 kullanılarak yapılan çalışmalarda tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesi metilen mavisi için  $473,44 \text{ mg g}^{-1}$ , Asit Mavisi 15 için  $430,37 \text{ mg g}^{-1}$  olarak bulunurken; Brunauer-Emmett-Teller yüzey alanı  $1411,55 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , Langmuir yüzey alanı  $2137,72 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  ve toplam gözenek hacmi  $0,836 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  olarak belirlenmiştir.

Ip ve arkadaşlarının (2010) yapmış olduğu bir çalışmada Reaktif Siyah 5' in giderimi için 4 adsorban incelenmiştir. Ticari bir aktif karbon olan F400 standart olarak seçilmiş, diğer aktif karbonlar bambu biyometaryelinden hazırlanan BACX2 ve BACX6, son olarak yaygın olarak kullanılan kemik olarak belirlenmiştir. F400, kemik, BACX2 ve BACX6' nın adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 198, 160, 286 ve  $473 \text{ mg g}^{-1}$  olarak bulunmuştur.

Kemik tozu ile atık sulardan safranin adsorpsiyonu için yapılan bir çalışmada, biyosorban miktarı (20-160 mg), temas süresi (0-90 dk), boyarmadde konsantrasyonu (20-100 mg L<sup>-1</sup>) ve sıcaklık (30-60 °C) incelenmiştir. Safranin konsantrasyonu 20'den 100 mg/L'ye çıktığı zaman 90 dakika temas süresi sonunda biyosorpsiyon kapasitesinin 81,67 mg g<sup>-1</sup> dan 107, 67 mg g<sup>-1</sup>, a arttığı, sıcaklık 30'dan 60 °C'ye çıktığında ise zaman adsorpsiyon kapasitesinin 93,12'den 135,32 mg g<sup>-1</sup>, a yükseldiği gözlemlenmiştir. Farklı sıcaklıklarda safraninin kalsine kemik üzerine biyosorpsiyonuna deneysel veriler biyosorpsiyonun Langmuri ve Freundlich izotermlerine uyduğu belirtilmiştir. Sonuç olarak, Safranin' in kalsine kemik üzerine biyosorpsiyonunun kendiliğinden gerçekleşen fiziksel bir olay olduğu ortaya konularak düşük maliyetli bir adsorban olan kalsine kemiğin sulu çözeltilerden boyarmadde giderilmesinde umut verici bir alternatif olduğu ileri sürülmüştür (El Haddad ve ark., 2012).

Auta ve Hameed (2011), potasyum asetat ile atık çayı aktive ederek sulu çözeltilerden Asit Mavi 25 adsorpsiyonunu gerçekleştirmişlerdir. Adsorpsiyon çalışmaları; başlangıç boyarmadde konsantrasyonu (50-350 mg L<sup>-1</sup>), sıcaklık (30, 40, 50 C<sup>o</sup>), temas süresi ve pH değeri (2-12) göz önüne alınarak gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyonun Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermlerine uygunluğu araştırılmış ve Langmuir izoterminin en uygun adsorpsiyon izoterm denklemini olduğu belirtilmiştir. Yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyan adsorpsiyonun maksimum tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesi 208,34 mg g<sup>-1</sup> olduğu ve aktive edilmiş atık çayın % 97,88 boyarmadde adsorpsiyonunu gerçekleştirdiği sonucuna varılmıştır.

Hameed ve Ahmad (2009), tarımsal bir atık olan sarımsak kabuğu ile gerçekleştirdikleri bir çalışmada sulu çözeltilerden Metilen Mavisi' nin kesikli sistemde adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Çalışmaları başlangıç boyarmadde konsantrasyonu (25-200 mg L<sup>-1</sup>), pH (4-12) ve sıcaklık (303, 313 ve 323 K) parametreleri ile gerçekleştiren araştırmacılar, sonuçları Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermleriyle modellemişlerdir. Verilerin Freundlich izoterm denklemine uygunluğunu belirterek maksimum tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesi değerlerini 303, 313 ve 323 K için sırasıyla 82,64; 123,45 ve 142,86 mg g<sup>-1</sup> olarak

belirtmişlerdir. Kinetik verileri yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden modeller kullanarak analiz etmişlerdir. Sonuç olarak, sarımsak kabuğunun boyarmadde giderimi için kullanılan diğer pahalı adsorbanlara alternatif olabileceğini ileri sürmüşlerdir.

Modifiye edilmiş şeker kamışı küspesi kullanılarak sulardan parlak kırmızı 2BE adsorpsiyonu için yapılan bir çalışmada; ilk olarak şeker kamışı yapısında bulunan lignin  $Fe^{3+}$  iyonları ile kompleksleştirilmiştir. Adsorpsiyon kapasitesine pH, adsorban miktarı, karıştırma süresinin etkileri incelenmiş, pH=2' de boyarmadde adsorpsiyonunun maksimum olduğu belirtilmiştir. Adsorpsiyon dengesine 298 K' de 12 saatte ulaşıldığı tespit edilmiştir. Avrami kesirli dereceden kinetik model, yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden kinetik modele göre en iyi uyumu gösterdiği ve parlak kırmızı 2BE için denge verilerinin en iyi Sips izoterm modeli ile açıklandığı belirtilmiştir (da Silva ve ark., 2011).

Bir diğer çalışmada renkli sulardan boyarmadde giderimi için çam kozalağı kullanarak Asit Siyah 26, Asit Yeşil 25 ve Asit Mavi 7 adsorpsiyonu incelenmiştir. Çam kozalağı yüzeyini Fourier Transform Infrared (FTIR) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile inceleyen araştırmacılar adsorpsiyon verimine boyarmadde konsantrasyonu, inorganik anyon, pH ve sıcaklığın etkilerini araştırmışlardır. Verileri tanımlamak için tanecik içi difüzyon modeli, yalancı birinci dereceden kinetik model ve yalancı ikinci dereceden kinetik model kullanılmıştır. Denge verileri Langmuir, Freundlich ve Tempkin izotermi ile analiz edilmiştir. Kullanılan boyarmaddeler için yalancı ikinci dereceden kinetik modelin en uygun olduğunu belirtilirken; Asit Siyah 26 ve Asit Yeşil 25 için Langmuir izoterm modeli, Asit Mavi 7 için Freundlich izoterm modelinin en uygun olduğu görülmüştür. Termodinamik verilerin, adsorpsiyonun endotermik olduğunu gösterdiğini rapor etmişlerdir. Adsorbandan boyarmadde adsorpsiyonunun pH=12' de maksimum olduğu Asit Siyah 26, Asit Yeşil 25 ve Asit Mavi 7 için sırasıyla % 93, % 97 ve % 94,5 olarak bulmuşlardır. Sonuç olarak, çam kozalağının boyarmadde giderimi için etkili bir adsorban olduğunu belirtmişlerdir (Mahmoodi ve ark., 2011).

Tunali Akar ve ark. (2009) çalışmalarında atık bir biyokütle olan konserve bitkisi kullanarak Reaktif Kırmızı 198 (RK198) tekstil boyarmaddesinin adsorpsiyonunu gerçekleştirmişlerdir. Bu amaçla pH, adsorban miktarı, temas süresi ve sıcaklık gibi parametrelerin adsorpsiyona etkisi incelenmiştir. Optimum renk giderimi pH=2 de  $1,6 \text{ g dm}^{-3}$  adsorban miktarında gerçekleştirilmiştir. Yalancı birinciden ve yalancı ikinciden kinetik modeller ile Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermelerinin biyosorpsiyon sistemine uygulanabilirliğini araştırmışlardır.

Cardoso ve ark. (2011) yapmış oldukları çalışmada Brezilya çam meyve kabuklarının doğal ve aktive edilmiş halleriyle atık sulardan Remozal Siyah B (RSB) tekstil boyarmaddesinin adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Adsorpsiyon kapasitesine çalkalama süresi, pH ve adsorban miktarının etkisi incelenmiştir. RSB gideriminde doğal biyosorban için 2-2,5 ve aktif karbon için 2-7 arasında değişen pH değerleri arasında olumlu sonuçlar elde edilmiştir. Dengeye 298 K de biyosorban ve aktif karbon için sırasıyla 12 ve 4 saatte ulaşılmıştır. Yalancı dereceden kinetik model diğer modellerle karşılaştırıldığında en uygun kinetik model olduğu belirlenmiştir. Denge verilerine göre Sips izoterm modeli uygun olduğu tespit edilmiştir.

Robinson ve ark. (2002) elma posası ve buğday samanı kullanarak tekstil boyarmaddesi ihtiva eden sulu çözeltilerden boyarmadde giderimini araştırmışlardır. Deneyle, boyarmadde konsantrasyonları 10, 20, 30, 40, 50, 100, 150 ve 200  $\text{mg L}^{-1}$  olan beş tekstil boyarmaddesinin eşit miktarlarda karışımlarından oluşan ortamda gerçekleştirilmiştir. Başlangıç boyarmadde konsantrasyonu, tanecik büyüklüğü, biyosorban miktarının biyosorpsiyon kapasitesine etkisi incelenmiştir. Elma posasının daha etkili bir biyosorban olduğu, deney verilerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermelerinin her ikisine de uyum gösterdiği tespit edilmiştir.

Bu çalışmada tekstil endüstrisinde kullanılan boyarmaddelerden biri olan Viktorya Mavis R (VMR)' nin kesikli ve sürekli sistemlerde biyosorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Biyosorban olarak ayçekirdeği kabuğu ve kemik unu kullanılmıştır. Biyosorpsiyon kapasitesine pH, biyosorban miktarı, temas süresi ve sıcaklık gibi çeşitli parametrelerin etkisi incelenmiştir. Elde edilen veriler Langmuir, Freundlich

ve Dubinin-Radushkevich (D-R) biyosorpsiyon izotermleri ile yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve tanecik içi difüzyon modelleri ile değerlendirilmiştir. Ayrıca VMR boyarmaddesinin biyosorpsiyon-desorpsiyon çalışmaları ile birlikte, gerçek atık su ortamında da biyosorpsiyon denemeleri yapılmıştır.

## **2. BOYARMADELER**

### **2.1. Boya ve Boyarmadde**

Cisimlerin yüzeyinin dış etkenlerden korunması veya güzel bir görünüm kazandırmak amacıyla renklendirilmesinde kullanılan maddelere boya, kendilerini (kumaş, elyaf vb.) renkli hale getirmek için kullanılan maddelere ise boyarmadde denilmektedir (Dalkıran, 2011; Aksoy, 2012; Bozkan, 2012).

Boyalar bir bağlayıcı ile karışmış fakat çözünmemiş karışımlardır. Genellikle anorganik yapıda (sülyen, ultramin, vb.) olmalarına rağmen organik yapıda (ftalosiyanimler vb.) olan boyalar da mevcuttur. Boya bir yüzeye kuruyan yağ ile birlikte fırça veya boyama tabancaları yardımıyla uygulanır. Boyanan yüzey yağın kuruması ile yeni bir tabaka ile kaplanır. Bu işlem gerçekte bir boyama değil bir örtmedir. Uygulandıkları yüzeyde herhangi bir değişikliğe sebep olmazlar ve kazıma yoluyla parçalar halinde uzaklaştırılabilirler (Aksoy, 2012).

Boyarmaddelerin hepsi organik yapıdadır. Genellikle çözeltiler ve süspansiyonlar halinde çeşitli boyama yöntemleriyle uygulanırlar. Boyanacak olan cisimler ile sürekli ve dayanıklı bir şekilde birleşirler. Yüzey ile kimyasal veya fizikokimyasal bir ilişkiye girdiklerinden cismin yüzeyi yapı bakımından değişikliğe uğrar. Boyanan yüzey kazıma, silme ve yıkama gibi fiziksel işlemler ile başlangıçtaki renksiz durumuna getirilemez (Aksoy, 2012).

### **2.2. Boyarmaddelerin Genel Yapısı ve Özellikleri**

Boyarmaddenin renk verebilmesi için çift bağlara sahip olması gerekmektedir. Günümüzde kullanılan sentetik boyarmaddelerin çoğunda çift bağ kaynağı olarak benzen, naftalin, antrasen gibi aromatik çekirdekler kullanılmaktadır. Mor ötesi ışınları soğurarak etkileşmeleri nedeniyle bu çekirdekler tek başlarına renksiz olarak görünürler (Aytaç, 2011).

Boyarmaddenin rengi, yapısında bulunan doymamış kromofor gruplarının varlığı neticesinde gerçekleşir. Kromofor, enerjii hareketli sistemlere dönüştüren atom,

atom grubu veya elektronlardır. Boyarmaddenin yapısında elektronların hareketini sağlayan aril halkalar, elektron bulutunun enerjisine bağlı olarak çeşitli dalga boylarında elektromanyetik dalgaların absorbe edilmesinden sorumludurlar. Böylece kromofor, radyasyonu absorbe edecek özelliği verir ve bileşik renklenir (Cebecioğlu, 2010).

İnsan gözünün renksiz olan başlangıç çekirdeklerinin rengini fark edebilmesi kromofor grupların aromatik çekirdeklerin mor ötesi ışınlar bölgesinde olan absorpsiyonunu görünür spektrum bölgesine kaydırması ile mümkündür (Aytaç, 2011). Boyarmadde içerisinde yer alan ve kromofor içeren aromatik halkalı bileşiklere “kromojen” denir (Dalkıran, 2011).

Bir kromojenin boyarmadde olabilmesi için molekülde kromofordan başka oksokrom denilen amino (-NH<sub>2</sub>), yer değiştiren amino (-NHR, -NR<sub>2</sub>), hidroksil (-OH), metoksil (-OCH<sub>3</sub>), sülfonik (-SO<sub>3</sub>H) ve karboksil (-COOH) gruplarının da bulunması gerekir. Bu gruplar aynı zamanda molekülün elyafa karşı afiniteye sahip olmasını ve suda çözünmesini de sağlar. Kromofor grupları; nitro (RNO<sub>2</sub>), nitrozo (N<sub>2</sub>O), azo (-N=N), karbonil (C=O), etilenik çifte bağ (-C=C-), tiyokarbonil (-C=S-) gibi çifte bağlı gruplardan oluşur (Özyay, 2012).

### **2.3. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması**

Boyarmaddenin kumaşa tutunması van der Waals bağları, hidrojen bağları ve hidrofobik etkileşimlerle gerçekleşir. Kumaşın boyanması boyarmadde yapısına ve kimyasal bileşimine bağlıdır. En iyi kumaş boyama işlemi, boya iyonunun ve kumaşın zıt kutuplarda olduğu, elektrostatik etkileşimlerin gerçekleştiği kovalent bağlanma ile olur (Cebecioğlu, 2010).

Boyarmaddeleri birkaç şekilde sınıflandırmak mümkündür. Bu sınıflandırmada; kimyasal yapı, çözünürlük ve boyama özellikleri gibi çeşitli karakteristikler göz önüne alınabilir (Bozkan, 2012).



### 2.3.1. Kimyasal yapılarına göre boyarmaddeler

#### 2.3.1.1. Azo boyarmaddeler

Azo boyarmaddeler organik boyarmaddelerin en önemli sınıfıdır. Sayılarının oldukça fazla olmasının yanında küpe ve kükürt boyarmaddeleri dışında, diğer tüm boyama yöntemlerinde kullanılan boyarmaddelerin yapısında azo grubu bulunmaktadır. Bunlar, yapılarında bulunan kromofor grup olan azo (-N=N-) grubu ile karakterize edilmektedirler. Doğal boyarmaddelerin hiç birinde azo grubu bulunmaz. Bu sınıf boyarmaddelerin tümü sentetik olarak elde edilir. Sentezlerinin sulu çözelti içinde ve kolayca gerçekleştirilmesi ve başlangıç maddelerinin sınırsız olarak değiştirilebilmesi çok sayıda azo boyarmaddelerinin elde edilmesine olanak sağlamaktadır. Azo boyarmaddeler en yaygın olarak üretilen ve kullanılan sentetik boyarmaddelerdendir. Çoğunlukla sarı, kırmızı ve turuncu renklerde kullanılırlar (Santos ve ark., 2007).

#### 2.3.1.2. Nitro ve nitrozo boyarmaddeler

Bu grupta bulunan boyarmaddeler kimyasal yapılarında nitro veya nitrozo gruplarını bulundurlar. Ayrıca orto konumunda hidrosil ya da amin gibi bir elektron verici gruplar da bulundurlar. Fenol ya da naftoller  $\text{HNO}_2$  ile reaksiyona sokulursa nitrozolanır. Yalnız başlarına hiçbir boyarmadde özelliği taşımazlar. Nitrozo bileşikleri diğer boyarmaddelerin sentezinde kullanılırlar. Orto-nitrozo bileşiklerinin kompleks yapıcı özellikleri vardır. Ağır metallerle oluşturdukları kompleks bileşikleri boyarmadde özelliği taşımaktadır (Başer ve İnancı, 1990).

#### 2.3.1.3. Arilmetin boyarmaddeler

Genel formülleri  $\text{Ar-X=Ar}$  şeklinde gösterilebilmektedir. Bu genel formülde X, -CH= veya -N= olabilir. X' in -CH= olduğu durumlarda bu bileşiklere diaril karbonyum, -C(Ar)= şeklinde olanlara ise triaril karbonyum bileşikleri adı verilmektedir. Eğer X, -N= olursa bu bir azo türevi olur. Bütün arilmetin boyarmaddelerinde ve bunların azo analoglarında X ile gösterilen bu grup

absorpsiyon mekanizmasının temel unsurudur ve bu tür boyarmaddelerin sayısız tepkimeleri bu grubun elektrofilik özelliğine dayanır (Taner, 2006).

#### 2.3.1.4. Polimetin boyarmaddeler

Renkli bileşikler arasında polimetin boyarmaddeleri büyük bir grubu oluştururlar. Polimetin boyarmaddelerinin optik özellikleri, yapısal farklılıklarının çeşitliliği nedeniyle çok farklılık gösterebilmektedir. Heterosiklik grupların çok çeşitli olması, uzun polimetin zinciri ve substitüentlerin türleri nedeniyle, bu boyarmaddelerinin sentezinde ayrıntılı bir tanımlama yapmak nerdeyse olanaksızdır. İlk polimetin boyarmadde sentezi, iki kinolin halkasının bir metin grubu ile 4, 4' yerlerinden bağlayarak elde eden G. Williams'a aittir. Polimetin boyarmaddelerin en önemli kullanım alanı, elektrofotografik film kopya işlemlerinde ışık sensitizörü olarak kullanılmalarıdır (Taner, 2006).

#### 2.3.1.5. Kükürt boyarmaddeler

Kükürt boyarmaddeleri aromatik aminlerin, fenollerin, kükürt ve sodyum sülfür veya sodyum polisülfür ile reaksiyonlarından meydana gelirler. Suda çözünmeyen, makromolekül yapılı ve renkli organik bileşiklerdir. Bu sınıf boyarmaddeler, bazik ortamda  $\text{Na}_2\text{S}$  ile kaynatılırsa, disülfür grupları (S-S), merkaptto gruplarına (S- $\text{Na}^+$ ) dönüşerek suda çözünen löko bileşiklerini oluştururlar. Meydana gelen bu löko bileşiklerinin afinitesi yüksektir ve elyaf tarafından çekilir. Elyafa çekilen monomer moleküller yıkamadan sonra havanın oksijeni ile yükseltgenir ve tekrar elyaf içinde suda çözünmeyen ilk hallerine dönüşürler. Bu davranışlarından dolayı küpe boyarmaddelerine benzerler. Bu iki boyarmadde arasındaki temel fark kullanılan indirgendir. Kükürt boyarmaddelerinde indirgen olarak  $\text{Na}_2\text{S}$  kullanılırken, küpe boyarmaddelerinde indirgen olarak pahalı bir madde olan sodyum ditiyonit kullanılır (Cebecioğlu, 2010).

#### 2.3.1.6. Aza (18) annulen boyarmaddeler

Ard arda C=C ve C-C bağlarından oluşan bir monosiklik halka [n] annulen olarak isimlendirilebilir. Kromofor, 18  $\pi$  elektronlu ve konjuge durumda bulunan çift bağlar içeren halka yapısındadır. Ftalosiyanin, annulen boyarmaddelere örnek olarak verilebilir (Başer ve İnanıcı, 1990).

#### 2.3.1.7. Karbonil boyarmaddeler

Karbonil boyarmaddeler, yapısında konjuge çift bağlar ve bunlara konjuge durumda en az iki karbonil grubu içeren bileşiklerdir. İndigo ve antrakinin yapısında olmak üzere iki sınıfa ayrılmışlardır. İyonik yapıdaki karbonil boyarmaddeleri başlıca antrakinoid yapısındadır ve bir ya da daha fazla iyonik grup taşırlar. Bütün indigo boyarmaddeleri doğal olarak elde edilen mavi renkli indigo boyarmaddesinden türetilmiştir (Cebecioğlu, 2010).

### 2.3.2. Çözünürlüklerine göre boyarmaddeler

Çözünürlüklerine göre boyarmaddeler genel olarak, suda çözünen ve suda çözünmeyen boyarmaddeler olmak üzere ikiye ayrılırlar.

#### 2.3.2.1. Suda çözünen boyarmaddeler

Boyarmadde molekülü en az bir tane tuz oluşturabilen grup taşır. Kullanılan başlangıç maddeleri sentez sırasında suda çözüdürücü grup içermiyorsa, bu grup boyarmadde moleküllerine sonradan eklenerek de çözünürlük kazandırılabilir. Boyarmadde sentezi sırasında başlangıç maddelerinin iyonik grup içermesi tercih edilen yöntemdir. Tuz teşkil eden grubun karakterine göre suda çözünen boyarmaddeleri üç gruba ayırmak mümkündür (Uçar, 2009; Özyay, 2012).

### Suda çözünen anyonik boyarmaddeler

Suda çözünen grup olarak en çok sülfonik ( $-\text{SO}_3$ ), kısmen de karboksilik ( $\text{COO}^-$ ) asitlerin sodyum tuzlarını içerirler ( $-\text{SO}_3\text{Na}$  ve  $-\text{COONa}$ ). Renk anyonun mezomerisinden meydana gelir (Gezergen Asma, 1988).

### Suda çözünen katyonik boyarmaddeler

Moleküldeki çözünürlüğü sağlayan grup olarak bir bazik grup ( $-\text{NH}_2$ ), asitlerle tuz teşkil etmiş halde bulunur. Asit olarak anorganik asitler ( $\text{HCl}$ ) veya  $(\text{COOH})_2$  gibi organik asitler kullanılır (Gezergen Asma, 1988).

### Zwitter iyon karakterli boyarmaddeler

Bu tür boyarmaddeler yapılarında hem asidik hemde bazik gruplar bulundurlar ve bir içi tuz oluştururlar. Boyama esnasında bazik ve veya nötral ortamda anyonik boyarmadde gibi davranırlar (Gezergen Asma, 1988).

### 2.3.2.2. Suda çözünmeyen boyarmaddeler

Tekstilde endüstrisinde ve diğer alanlarda kullanılan ve suda çözünmeyen boyarmaddeleri çeşitli gruplara ayırmak mümkündür.

### Substratta çözünen boyarmaddeler

Suda çok ince süspansiyonları halinde dağılırlar. Özellikle sentetik elyaf üzerine uygulanan dispersiyon boyarmaddeleri bu sınıfa girer (Özyay, 2012).

### Organik çözücülerde çözünen boyarmaddeler

Bu sınıfta bulunan boyarmaddeler her çeşit organik çözücüde çözünme özelliği gösterirler. Solvent boyarmaddeleri de denilen bu grup boyarmaddeler sprey veya lak halinde kullanılabilirler. Matbaa mürekkebi, vaks ve petrol ürünlerinin renklendirilmesinde kullanılırlar (Özyay, 2012).

### Geçici çözünlüğü olan boyarmaddeler

Çeşitli indirgenme maddeleri kullanılarak suda çözünlü hale getirildikten sonra elyafa uygulanırlar. Elyaf içinde iken tekrar yükseltgenerek suda çözünmez hale getirilirler. Küpe ve kükürt boyarmaddeleri bu sınıf boyarmaddelerdendirler (Aytaç, 2011).

### Polikondenzasyon boyarmaddeleri

Son yıllarda geliştirilmiş boyarmaddelerdendirler. Elyaf üzerine uygulanırken veya uygulandıktan sonra birbiri ile veya başka moleküllerle kondanse olarak büyük moleküller oluşturan boyarmaddelerdir (Bozkan, 2012)

### Elyaf içinde oluşturulan boyarmaddeler

İki ayrı bileşenin elyaf içerisinde kimyasal tepkimesi neticesinde oluşturulan boyarmaddelerdir. Bunlar suda çözünmeyen pigmentlerdir ve azoik boyarmaddeler ile ftalosiyanimler bu sınıf boyarmadde grubuna girmektedirler (Uçar, 2009).

### Pigmentler

Elyafa ve diğer substratlara karşı affinitesi olmayan, boyarmaddeden farklı yapıya sahip bileşiklerdir (Aytaç, 2011).

### **2.3.3. Boyama özelliklerine göre boyarmaddeler**

Bu sınıflandırmada, boyarmaddenin kimyasal yapısı ile değil onun hangi yöntemlerle elyafı boyadığına bakılır ve sınıflandırma boyama özelliklerine göre yapılır (Kütükçüoğlu, 2011).

### 2.3.3.1. Asit boyarmaddeler

Asit boyarmaddeler sülfonik asitlerin sodyum tuzları olup, molekül ağırlıkları 300-500 arasında değişmektedir. Moleküllerinde 4'e kadar sülfonik asit grubu bulunup, bu grup kuvvetli asidiktir ve tuzları hidroliz olmaz. Boyama işleminin asidik banyoda gerçekleştirilmesinden dolayı bu şekilde adlandırılan asit boyarmaddeleri koloidal elektrolit gibi davranır ve anyonun büyüklüğünden dolayı sulu çözeltide bir kısmı agregat halinde bulunur.

Genellikle selülozik elyafa karşı affiniteleri yoktur. Elyafa tutunma olayı boyanın yapısında bulunan anyonik gruplar ile elyaf yapısındaki katyonik grupların tuz formasyonu ile açıklanmaktadır. Asit boyarmaddeler ile çoğunluğu parlak olan oldukça fazla renk tonu elde edilebilmektedir. Başlıca protein ve poliamit elyafın boyanmasında kullanılırlar (Uysal, 2011).

### 2.3.3.2. Bazik boyarmaddeler

Bazik boyarmaddeler genellikle organik bazların hidroklorürü şeklinde bulunurlar. Bu boyarmaddelerin renkli kısmı katyon olup,  $[B.M.NH_3]^+ Cl^-$  genel formülü ile gösterilebilmektedirler. Bu sebeple katyonik boyarmaddeler de denilebilmektedir. Pozitif yük taşıyıcı olarak N veya S atomu ihtiva ederler.

Çoğunlukla poliakrilonitril, kısmen de yün ve pamuk elyafı boyamada kullanılırlar. Canlı ve parlak renk vermelerine rağmen yaş ve ışık haslıkları düşüktür. Asit boyarmaddelerin aksine bazik boyarmaddeler yapılarından dolayı anyonik grup içeren liflerle bağlanırlar. Poliakrilonitril lifler üzerinde ki haslıkları yüksek olduğundan günümüzde poliakrilonitril liflerin boyanmasında en çok kullanılan boyarmaddelerdir (Uysal, 2011).

### 2.3.3.3. Dispers boyarmaddeler

Dispers boyarmaddeler amino ve hidroksil grupları içeren düşük molekül ağırlığına sahip bileşiklerdir. Yüksek kristalite ve belirgin hidrofobik özellikler gösteren polyester elyaflara büyük moleküllü boyarmaddeler kolay nüfuz edemezler. Elyaf

kimyaca etkin bir grup içermediğinden dolayı boyarmadde katyon ve anyonlarını da bağlayamaz. Polyesterlerin boyanmasında en çok kullanılan boyarmadde sınıfı dispers boyarmaddelerdir. Disper boyarmaddeler dengede iken elyaf üzerine çekilmesi kolay olmasına rağmen, elyaf içine difüzyon hızı oldukça yavaştır. Dengeye gelinmesi için ihtiyaç duyulan zamanın fazla olmasından dolayı bu şartlarda boyama yapmak pratik değildir. Normal basınçta ve maksimum 100 °C' ye kadar ısınan cihazlarda ancak difüzyon hızı yüksek olan küçük moleküllü dispers boyarmaddeler ile polyesterin boyanması mümkündür. Bu şekilde açık ve orta şiddetteki renk tonlarında boyama özelliği kazandırılır. Dispers boyarmaddelerin bazıları termofiks koşullarda (özellikle buhar kuru ise) dayanıklı değildirler. Süblimleşmeye yatkınlıkları fazla olduğundan naylona bitişik malzemenin boyanmasına neden olmaktadır (Aytaç, 2011).

#### 2.3.3.4. Direk boyarmaddeler

Direk boyarmaddeler genellikle sülfonik ve bazen de karboksilik asitlerin sodyum tuzları şeklindedirler. Yapı bakımından asit boyarmaddeler ile aralarında kesin bir sınır olmamakla beraber boyama yöntemi bakımından farklıdır. Direk boyarmaddeler herhangi bir ön işlem yapılmaksızın (mordanlama) boyarmadde çözeltisinden yün veya selüloza doğrudan doğruya çekilirler. Elyaf iç misellerinde hiçbir kimyasal bağ yapılmaksızın depo edilirler. Renkli kısımda bazik grup içeren direk boyarmaddeler, sulu çözeltilerinde çift iyon halinde bulunurlar. Yaş haslıkları sınırlı olmasına rağmen boyama sonrası yapılan ek işlemler sonrasında yaş haslıkları düzeltilebilmektedir (Aytaç, 2011).

#### 2.3.3.5. Küpe boyarmaddeler

Karboksil grubu içermelerinden dolayı suda çözenmeyen bu sınıf boyarmaddeler indirgenme ile suda çözünür hale getirilerek boyama işlemlerinde kullanılabilirler. İndirgeme işlemleri; sodyum hidroksit, sodyumhidrosülfid ve sodyum sülfat gibi indirgen bileşikler ilavesi ile mümkün olabilmektedir. Hava kullanılarak oksidasyon işlemine maruz bırakıldıklarında tekrar başlangıçta olduğu gibi suda çözünmez

olurlar. Küpe boyarmaddeler selüloz, protein ve elyaf boyanmasında kullanılmaktadırlar (Karakuş, 2011).

#### 2.3.3.6. Mordan boyarmaddeler

Mordan kelimesi, boyarmaddeyi elyafa sabitleyen madde anlamı taşımaktadır. Doğal ya da yapay birçok boyarmadde bu sınıfa girer. Bu sınıf boyarmaddeler asidik ve bazik işlevsel gruplar içerirler ve bitkisel ve hayvansal elyaflar ile kararlı olmayan bileşikler oluştururlar. Hem elyafa hem de boyarmaddeye aynı kimyasal ilgiyi gösteren bir madde (mordan), önce elyafa yerleştirilir. Daha sonra elyaf ile boyarmadde suda çözünmeyen bir bileşik vermek üzere reaksiyona sokularak boyarmaddenin elyaf üzerine tutunması sağlanır. Mordan madde olarak suda çözünürlüğe sahip olmayan hidroksitler oluşturan Al, Sn, Fe ve Cr tuzları kullanılır. Boyarmadde molekülleri ile bu tuzların katyonları elyaf üzerinde suda çözünmeyen kompleksler oluştururlar. Günümüzde yalnızca krom tuzları boyama işleminde önem kazanmıştır (Aytaç, 2011).

#### 2.3.3.7. Metal-kompleks boyarmaddeler

Metal iyonları ile bazı azo boyarmaddelerinin kompleks oluşturması sonucu meydana gelirler. Azo grubu, kompleks oluşumunda rol sahibidir. Metal katyonu olarak  $Co^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$  gibi iyonlar tercih edilmektedir. Deri, poliamid, pamuk ve yün boyanmasında kullanılırlar (Karakuş, 2011).

### 2.4. Boyarmaddelerin Kullanım Alanları

Ülkemizde ve dünyada boyarmadde kullanım alanları ve gereksinimi zaman geçtikçe artmaktadır. Kullanım alanları çok geniş olan sentetik boyarmaddelerin % 80' i tekstil endüstrisinde kullanılmaktadır. Tekstil sanayisinden sonra sentetik boyarmaddelerin; plastik, deri, lastik, kereste selüloz, kozmetik, ilaç, gıda, sentetik lif üretim, otomotiv, porselen, cam, matbaacılık ve güzel sanatlar gibi pek çok endüstri alanlarında kullanıldığı bilinmektedir (Aksoy, 2012).



## 2.5. Tekstil Endüstrisi Atık Su İçeriği

Tekstil sektörü tarafından oluşturulan atık suyun ana kaynağı, liflerin yıkanması, ağartılması ve boyanması basamaklarıdır. Meydana gelen atık sular kimyasal kompleksliğe ve farklılığa sahiptir. Bu durum; kullanılan liflerin, boyarmaddelerin işletim sırasında kullanılan yardımcı kimyasal maddelerin ve son ürünlerin çok çeşitli olmasından kaynaklanmaktadır. Boya kazanlarından kaynaklanan atık suyun karakteristiği, boyarmadde çeşidine, uygulanan proseslere, kullanılan teknolojiye ve yardımcı bağlayıcı maddelerin konsantrasyonlarına bağlı olarak her zaman değişiklik göstermektedir. Tekstil atık suları; yüksek konsantrasyonda boyarmadde, biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ), kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve askıda katı madde (AKM) içerir. Aynı zamanda bu sular yüksek sıcaklığa ve alkaliniteye sahiptir (Gülecan, 2011).

Tekstil atık suyunda boyarmaddeler dışında başka önemli kirleticiler de mevcuttur. Bunlar, biyolojik olarak zor ayrışan organik maddeler ve inhibitör bileşikler, adsorplanabilir klorlü bileşikler, pH ve tuzlardır. Boyarmaddelerin dışında; poliakrilatlar, fosfonatlar, deflokulasyon ajanları (lignin gibi), boyarmaddeyi liflere fikse eden ajanlar da bulunabilmektedir (Gülecan, 2011).

### 3. ADSORPSİYON VE BİYOSORPSİYON

#### 3.1. Adsorpsiyon

Atom, iyon veya moleküllerin katı yüzeyinde tutunmasına adsorpsiyon denir (Akkoç, 2011; Baran, 2012; Pourshakiba, 2012; Koçer, 2013). Adsorpsiyon yüzey ile ilgili bir olay olduğu için, bir katının ya da bir sıvının sınır yüzeyinde meydana gelen derişim değişimi olarak da tanımlanır (Baran, 2012; Koçer, 2013). Adsorban yüzeyindeki konsantrasyonun artması halinde gerçekleşen adsorpsiyona pozitif adsorpsiyon, azalması halinde gerçekleşen adsorpsiyona ise negatif adsorpsiyon denilmektedir (Şahinoğlu, 2013). Katı yüzeyinde biriken maddeye adsorbat, adsorplayan katıya da adsorban denir (Yıldız, 2010; Bingöl, 2013). İyi bir adsorbanda olması gereken özellikler şöyle sıralanabilir:

- Fiziksel olarak sağlam olmalı,
- Kimyasal tepkimeye girmemeli,
- Adsorpsiyon kapasitesi yüksek olmalı,
- Tekrar kullanım için rejenere edilebilmeli,
- Ucuz, bol miktarda ve kolay elde edilebilir olmalı,
- Zehirli olmamalı,
- Adsorplanacak bileşiklerle etkileşime girebilecek fonksiyonel grupları içermeli,
- Çevreye zarar vermemeli,
- Bir karışımdan spesifik bir maddenin ayrılması söz konusu ise, bu maddeye karşı seçicilik özelliği göstermelidir (Tosun, 2009; Bingöl, 2013).

##### 3.1.1. Adsorpsiyon çeşitleri

Bir adsorpsiyon tipinin belirlenmesinde önemli olan faktörler; elektriksel çekim, van der Waals kuvvetleri ve kimyasal yapıdır. Bu şekilde iyonik, fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon olmak üzere üç adsorpsiyon çeşidi vardır (Yıldız, 2010).

### **3.1.1.1. İyonik adsorpsiyon**

İyonik adsorpsiyon, elektrostatik çekim kuvvetlerinin etken olduğu bir adsorpsiyon tipidir (Bingöl, 2013). Zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorban ile adsorbat yüzeylerinin birbirini çekmesi ile meydana gelmektedir (Yıldız, 2010; Zorbay, 2010). Bu noktada önemli olan adsorplanan ile adsorplananın iyonik güçleridir (Şahinoğlu, 2013). Küçük çaplı iyonlar ve elektrik yükü fazla olan iyonlar adsorbana daha iyi tutunurlar. Bu sebeple bir ve üç değerlikli iyonların bulunduğu bir çözeltide, üç değerlikli iyon, adsorban yüzeyine daha kuvvetli çekilecektir. İyon yükü, iyonik adsorpsiyon için belirleyici faktördür (Yıldız, 2010).

### **3.1.1.2. Fiziksel adsorpsiyon**

Fiziksel adsorpsiyon, adsorplanan madde ve adsorban molekülleri arasında van der Waals etkileşimleri yardımıyla meydana gelmektedir. Adsorplanan madde katı yüzeyinin herhangi bir bölgesine tutunmamıştır, yüzey üzerinde hareketli durumdadır. Adsorpsiyon bağına sağlayan van der Waals kuvvetleri zayıf olduğundan fiziksel adsorpsiyon geri dönüşümlüdür. Geri dönüşüm için ihtiyaç duyulan enerji azdır. Düşük sıcaklıklarda gerçekleşebilir ve adsorpsiyon dengesi çok kolay kurulur. Sıcaklık artışı adsorpsiyon verimini azaltır. Bu tip adsorpsiyonda adsorplanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığında (multi moleküller) olabilir. Adsorpsiyonun aktivasyon enerjisi çok düşüktür (Yıldız, 2010).

### **3.1.1.3. Kimyasal adsorpsiyon**

Kimyasal adsorpsiyon, adsorplanan madde ile adsorban yüzeyinde bulunan fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimleri neticesinde meydana gelen adsorpsiyondur (Şahinoğlu, 2013). İki yüzey arasında kimyasal bir bağ oluşur ve oluşan bu bağın uzunluğu değişebilir. Kimyasal adsorpsiyondaki tutunma kuvveti fiziksel adsorpsiyondakinden çok daha büyüktür (Zorbay, 2010; Gözetin, 2011). Adsorpsiyon tek tabakalı (mono moleküler) ve tersinmezdir. Sıcaklık artışı daha fazla adsorpsiyonun gerçekleşmesini sağlar (Halipçi, 2012). Kimyasal adsorpsiyonda adsorban ile adsorbat arasında kimyasal tepkime ısıları kadar enerji açığa çıkar.

Oluşan ısı fiziksel adsorpsiyonda meydana gelen ısıdan 10-20 kat daha fazladır (Şahinoğlu, 2013). Gerekli olan aktivasyon enerjisi yüksektir. Aktivasyon enerjisinin yüksek oluşu adsorpsiyon dengesine oldukça uzun bir sürede erişilmesine neden olur (Halipçi, 2012). Bu nedenle yüksek sıcaklıklarda kimyasal adsorpsiyon daha hızlı gerçekleşir (Zorbay, 2010; Gözeten, 2011).

### **3.2. Biyosorpsiyon**

Çeşitli biyoküteller kullanılarak sulu çözeltilerden organik ve inorganik kirleticilerin uzaklaştırılması işlemine biyosorpsiyon denilmektedir (Diniz ve ark., 2008). Bu yöntem ile atık sulardan metaller ve metallerle ilişkili olan aktinit, lantanit, metalloid maddeleri ve bu maddelerin radyoizotoplarının giderimi sağlanmaktadır. Ayrıca boya içeren organik ve organometalik bileşikler gibi tanecikli ve kolloidal maddeler de biyosorpsiyonda kullanılan biyoküteller tarafından tutulmaktadır (Gadd, 2009).

Biyosorpsiyon, başlangıçta mikrobiyologların elektron mikroskopunda daha rahat çalışabilmek için mikrobiyal hücrelerin renklendirilmesi amacıyla geliştirilmiş bir yöntemdi. 1970' lerde metallerin atıksulardaki radyoaktif etkilerinin giderilmesi amacıyla biyosorpsiyon yeni bir atıksu arıtım yöntemi olarak incelenmiştir. Biyosorpsiyonun denge ve kinetiği araştırılırken sorpsiyon veriminde faydalı biyoküteller bulunmuştur. 1980' lerin başında ise çeşitli mikrobiyal biyoküteller atıksulardaki kirlilikleri gidermek için biyosorban olarak kullanılmaya başladı. Önceleri doğal biyoküteller ile çalışılırken çok geçmeden immobilize mikrobiyal biyoküteller geliştirilmiştir. 1980–1990 yıllarında Amerika' da ve Kanada' da uranyum biyosorpsiyonu için biyoliçing'in yerinde kullanılabilmesi amacıyla pilot fabrikalar kurulmuştur. Burada yapılan çalışmalarda biyosorpsiyonun çözünmeyen metaller dışında oldukça kompleks çözeltilerde bile etkili bir atıksu arıtım yöntemi olduğu görülmüştür (Tsezos, 2001).

Biyosorpsiyon olayında mikroorganizmaların hücre duvarında bulunan yağ, protein ve polisakkaritlerin yapısındaki karboksil, hidroksil, tiyol, sülfat, fosfat, amino, imidazol gibi fonksiyonel gruplar ile kirliliğe neden olan moleküller arasında etkileşim söz konusudur (Gong ve ark., 2005).

Doğal ya da kontrol edilemeyen durumlarda biyosorpsiyon aktif ya da pasif taşınım mekanizmalarının bir kombinasyonu biçiminde ortaya çıkar (Aksu ve ark., 2008). Biyosorpsiyonda iyon değişimi, kompleksleşme, şelatlama, mikroçökeltme gibi çeşitli pasif fizikokimyasal mekanizmalar sayesinde kirleticilerin uzaklaştırılması sağlanır (Güngörmedi ve ark, 2009).

### **3.2.1. Biyosorpsiyonu etkileyen etmenler**

Biyosorpsiyon, biyosorban ile adsorbat moleküllerinin etkileşmesinden ileri geldiği için hem biyosorbanın hem de adsorbat moleküllerinin yapısı ve özellikleri biyosorpsiyon olayının verimini etkileyen en önemli etmenler olarak göze çarpmaktadır (Akkoc, 2011). Bunun yanında biyosorpsiyonun gerçekleştiği ortamın özellikleri de biyosorpsiyonu önemli ölçüde etkileyebilmektedir. Sıcaklık, pH, yüzey alanı, konsantrasyon, karıştırma hızı ve süresi, biyosorban miktarı, gözenek genişliği gibi pek çok faktör biyosorpsiyon verimini etkiler (Akkoc, 2011).

### **3.3. Biyosorpsiyon İzotermleri**

Biyosorpsiyon işleminin verimini artırmak ve daha etkili bir yöntem haline getirmek için birçok araştırmacı, ucuz ve rejenere edilebilir biyosorbanlar bulmaya çalışmaktadır. Biyosorpsiyonun doğasının anlaşılması, bu doğrultuda devam edilebilmesi için öngörülen yollardan biridir (Yıldız, 2010; Gözetten, 2011).

Biyosorpsiyon bir denge reaksiyonudur (Halipçi, 2012). Çözeltide kalan madde konsantrasyonu ile biyosorban yüzeyinde tutunan madde konsantrasyonu arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder (Yıldız, 2010; Gözetten, 2011). Bu denge reaksiyonu, biyosorpsiyon izotermleri adı verilen bazı bağıntılar ile açıklanabilir. Denge kurulduktan sonra biyosorbanın birim kütlesi başına tuttuğu madde miktarı ile çözeltide kalan madde derişimi arasındaki ilişkiyi anlatan bağıntılara biyosorpsiyon izotermleri denilmektedir. Bu izotermler genellikle; biyosorbanın kapasitesi, biyosorpsiyon enerjisi, ne tür bir biyosorpsiyonun gerçekleştiği gibi bir takım bilgiler verebilmektedir (Baran, 2012; Koçer, 2013). Jaeger ve Erdös tarafından oluşturulan genel formül üzerinde bazı varsayımlar yaparak birçok araştırmacı farklı izoterm

denklemleri ortaya koymuşlardır. En çok kullanılan izoterm denklemleri Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich izoterm denklemleridir (Yıldız, 2010; Zorbay, 2010; Gözeten, 2011).

### 3.3.1. Langmuir izotermi

Langmuir izotermi en basit ve en çok uygulanan modeldir ve bazı kabuller içermektedir (Halipçi, 2012). Bu kabuller aşağıdaki gibi sıralanabilir:

1. Adsorplanan moleküller yüzey üzerinde hareket etmezler, adsorpsiyon lokalizedir.
2. Adsorpsiyon tek tabaka halinde oluşur. Yüzeye bağlanan moleküller doygun bir tabaka oluşturduklarında maksimum adsorpsiyon gerçekleşmiş olur.
3. Adsorplanmış maddeler aynı yapıya sahiptir ve adsorplanma aynı mekanizma üzerinden gerçekleşir.
4. Yüzey homojen enerjiye sahiptir. Katı yüzeyindeki her bir nokta aynı adsorpsiyon aktivitesini gösterir.
5. Adsorplanmış moleküller arasında karşılıklı bir etkileşim yoktur. Bu sebeple birim yüzeyde adsorplanmış olan madde miktarlarının adsorpsiyon hızına bir etkisi yoktur (Baran, 2012).

Bu kabullerden yola çıkarak Langmuir kendi izoterm denklemini şu şekilde ifade etmiştir;

$$\frac{1}{q_d} = \frac{1}{q_{max}} + \left(\frac{1}{q_{max}K_L}\right) \frac{1}{C_d} \quad (3.1)$$

$C_d$  :Dengedeki çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu ( $mg L^{-1}$ )

$q_d$  :Dengedeki birim biyosorban üzerine adsorplanan madde miktarı ( $mg g^{-1}$ )

$K_L$  :Langmuir izoterm sabiti ( $L mg^{-1}$ )

$q_{max}$  :Langmuir maksimum adsorpsiyon kapasitesi ( $mg g^{-1}$ ) (Langmuir, 1916).

Adsorpsiyon sisteminin istemli olup olmadığı Langmuir izoterminden hesaplanabilen ayırma faktörü veya denge parametresi olarak tanımlanabilen  $R_L$  değeri;

$$R_L = \frac{1}{1+K_L C_0} \quad (3.2)$$

eşitliği ile değerlendirilebilir.

Bu eşitlikte  $C_0$  maksimum adsorbat derişimidir ( $\text{mg L}^{-1}$ ). Elde edilen  $R_L$  değeri 0 ile 1 arasında olması halinde biyosorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiği söylenebilmektedir.

### 3.3.2. Freundlich izotermi

Freundlich' e göre adsorban yüzeyi heterojen alanlardan oluşmuştur ve yüzey üzerinde biyosorpsiyon ısısı ve ilgisi eşit dağılmamıştır. Freundlich izotermi çok tabakalı, ve ideal olmayan biyosorpsiyonlar için tanımlanan en eski bağıntılardan biridir (Baran, 2012). Freundlich izotermi adsorban derişimi arttıkça, denge anında adsorplanan miktarların arttığı heterojen yüzeylerdeki adsorpsiyonu açıklayan daha gerçekçi bir izoterm modelidir. Aşağıdaki eşitlik Freundlich tarafından türetilen izoterm denklemdir.

$$\ln q_d = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_d \quad (3.3)$$

$C_d$  :Dengede çözültide adsorplanmadan kalan madde konsantrasyonu ( $\text{mg L}^{-1}$ )

$q_d$  :Dengede birim biyosorban üzerine adsorplanan madde miktarı ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$K_F$  :Deneysel olarak hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi ( $\text{L mg}^{-1}$ )

$n$  :Adsorpsiyon şiddeti (Freundlich, 1906).

$K_F$  ve  $n$  değerleri sıcaklığa bağlıdır.  $n$ ' nin değeri 1'den büyük olmalıdır.  $n$ 'nin 1' den büyük olması adsorpsiyonun elverişli olduğunu gösterir.

### 3.3.3. Dubinin-radushkevich izotermi

Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi ifade eden eşitlik aşağıda belirtilmiştir.

$$\ln q_d = \ln q_m - \beta \mathcal{E}^2 \quad (3.4)$$

$q_m$  :Teorik doygunluk kapasitesi ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$q_d$  :Dengede adsorplanan madde miktarı ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$\beta$  :Adsorbanın bir molü başına biyosorpsiyonun ortalama serbest enerjisi ile ilgili sabit ( $\text{mol}^2 \text{J}^{-2}$ )

$\mathcal{E}$  :Polanyi potansiyelidir ve aşağıdaki eşitlikten hesaplanır.

$$\mathcal{E} = RT \ln\left(1 + \frac{1}{c_d}\right) \quad (3.5)$$

Burada  $R$  ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ) gaz sabiti ve  $T$  ise mutlak sıcaklıktır (K). Çalışılan farklı sıcaklıkların her biri için farklı  $C_d$  değerleri için polanyi potansiyelleri hesaplanır. Sonrasında  $\mathcal{E}$  değerlerinin karesi ile  $\ln q_d$  değerleri grafiğe geçirilirse elde edilen doğrunun eğimi  $\beta'$  yi ve kesim noktası ise  $q_m'$  i verir. Elde edilen  $\beta$  değerleri aşağıdaki eşitlikte yerine konulursa biyosorpsiyonun ortalama serbest enerjisi  $E$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) hesaplanabilir.

$$E = 1/(2\beta)^{1/2} \quad (3.6)$$

D-R izotermi heterojen bir yüzeyde meydana gelen adsorpsiyonun fiziksel ya da kimyasal olup olmadığı hakkında bilgi veren bir modeldir (Tosun, 2009). Yapılacak hesaplamalar sonucu elde edilen  $E$  değerinin  $8 \text{ kJ mol}^{-1}$  den büyük olması halinde adsorpsiyonun kimyasal olduğu söylenebilir (Koçer, 2013).



### 3.4. Biyosorpsiyon Kinetiği

Biyosorpsiyon kinetiği, biyosorpsiyon olayının ne tür mekanizma ile gerçekleştiğini belirleyen teorik temeldir. Bunun için araştırmacılar tarafından kinetik modeller geliştirilmiştir. Bunlar; yalancı birinci dereceden kinetik model, yalancı ikinci dereceden kinetik model ve tanecik içi difüzyon modelidir (Tosun, 2009).

#### 3.4.1. Yalancı birinci dereceden kinetik model

Yalancı birinci dereceden kinetik model Lagergren tarafından geliştirilmiştir. Lagergren, biyosorban yüzeyindeki boşluk sayısı ile adsorpsiyon hızının doğru orantılı olduğunu ileri sürmüş ve adsorpsiyon kapasitesi ile temas süresi arasındaki ilişkiyi aşağıdaki eşitlik ile ifade etmiştir.

$$\ln(q_d - q_t) = \ln q_d - k_1 t \quad (3.7)$$

Burada;

$q_d$  :Dengede adsorplanan madde miktarı ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$q_t$  :t anındaki adsorpsiyon kapasitesini ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$k_1$  :Hız sabiti ( $\text{dk}^{-1}$ )

t :Zaman (dk)

Bu eşitlik yardımı ile  $\ln(q_d - q_t)$  değerleri  $t$ ' ye karşı grafiğe geçirildiğinde eğimi  $k_1$  ve kesim noktası  $\ln q_d$  bir doğru elde edilir. Grafiğin doğrusallığını ifade eden  $r^2$  değerinin 1'e yakın olması beklenir (Lagergren ve Svenska, 1898).

#### 3.4.2. Yalancı ikinci dereceden kinetik model

Ho tarafından geliştirilen yalancı ikinci dereceden kinetik model, deneysel sonuçları uygun bir şekilde ifade etmesi ve uygulanmasının basit oluşu nedeniyle pek çok

araştırmacı tarafından tercih edilen bir modeldir. Bu kinetik model aşağıdaki eşitlik ifade edilir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_2^2} + \frac{1}{q_2} t \quad (3.8)$$

Burada;

$q_t$  :t anındaki adsorpsiyon kapasitesi (mg g<sup>-1</sup>)

$q_2$  :Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg g<sup>-1</sup>)

$k_2$  :Hız sabiti (g mg<sup>-1</sup> dk<sup>-1</sup>) (Ho ve McKay, 1999).

### 3.4.3. Tanecik içi difüzyon modeli

Bu model kütle transfer mekanizmasını açıklamak için Weber ve Morris tarafından geliştirilmiştir ve aşağıdaki eşitlik ile ifade edilir.

$$q_t = k_p t^{1/2} + C \quad (3.9)$$

Burada;

$q_t$  :t anındaki adsorpsiyon kapasitesi (mg g<sup>-1</sup>)

$k_p$  :Hız sabiti (mg g<sup>-1</sup> dk<sup>-1/2</sup>)

t :Zaman (dk)

C :Adsorban ile adsorbat arasında oluşan tabakanın kalınlığı hakkında bilgi veren sabittir.

Bu eşitlik yardımı ile hesaplanan  $q_t$  değerinin  $t^{1/2}$  ye karşı oluşturulan grafiğinin doğrusal olması tanecik içi difüzyonun adsorpsiyon mekanizmasının içerisinde yer aldığını gösterir. Doğru, orijinden geçiyorsa difüzyon hız belirleyici basamaktır. Eğer

doğru, orijinden gecmiyorsa difüzyonun kademeli olarak tabakalar halinde gerçekleştiğini ve tek başına hız belirleyici basamak olmadığını gösterir (Weber ve Morris, 1963).

### 3.5. Biyosorpsiyon Termodinamiği

Sıcaklığın biyosorpsiyon sürecine etkisini değerlendirmek için, Gibbs serbest enerji değerini ( $\Delta G$ ), entalpi değerini ( $\Delta H$ ) ve entropi değerini ( $\Delta S$ ) gibi termodinamik parametreler aşağıdaki denklemler kullanılarak hesaplanabilmektedir (Aksoy, 2012).

$$\Delta G = -RT \ln K_L \quad (3.10)$$

$$\ln K_L = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R T} \quad (3.11)$$

$K_L$ , Langmuir sabitini ( $L \text{ mol}^{-1}$ ),  $\Delta H$  entalpi değerini,  $R$  evrensel gaz sabitini ( $J \text{ mol}^{-1}K^{-1}$ ),  $T$  mutlak sıcaklığı (K),  $\Delta S$  entropi değerini ve  $\Delta G$  serbest enerji değerini ifade etmektedir.  $1/T$ ' ye karşılık  $\ln K_L$  grafiğe geçirildiğinde eğim değerinden  $\Delta H$  değeri ve kesim noktasından  $\Delta S$  değeri bulunabilmektedir (Aksoy, 2012).

#### 4. ULTRAVİOLE VE GÖRÜNÜR BÖLGE SPEKTROSKOPİSİ

Spektroskopi bir atom, iyon ya da molekülün bir enerji düzeyinden diğer enerji düzeyine geçerken absorplanan veya yayılan elektromanyetik ışımının dalga boyunun veya şiddetinin ölçülmesi ile ilgili bir bilim dalıdır (Cihan, 2011).

Elektromanyetik ışımaya uzayda birbirine dik manyetik ve elektrik alandan oluşan bir enerji türüdür. Elektromanyetik ışımının en çok bilinen türleri; gözle algıladığımız görünür (visible) ışın ve ısı şeklinde hissettiğimiz kırmızı ötesi (infrared, IR) ışınlarıdır. Bunlar dışında nükleer ışımalar, mor ötesi (ultravirole, UV), X-ışınları, mikrodalga ve radyo ışımaları diğer elektromanyetik ışımaya çeşitleridir. Her atom, iyon ya da molekülün elektromanyetik ışımaya ile kendine özgü bir ilişkisi vardır. Dönme, titreşim ya da elektronik enerjilerdeki değişimlerin ölçülmesi değişik spektroskopi alanlarının oluşmasını sağlar (Cihan, 2011). Bu spektroskopi alanlarından en çok kullanılan spektroskopi yöntemlerinden biri de ultravirole ve görünür bölge spektroskopisidir.

Ultravirole ve görünür bölgeye denk gelen ışımının enerjisi, madde bileşimindeki atomların bağ elektronlarının uyarılmasına neden olur. Bu uyarılma, temel haldeki titreşim ve dönme enerji seviyelerinden uyarılmış haldeki titreşim ve dönme enerji seviyelerine olacak şekilde de gerçekleşir. UV bölgesi, 10-200 nm aralığında uzak ultravirole (vakum bölgesi) ve 200-400 nm aralığında ise ultravirole (yakın ultravirole) olarak adlandırılır. Görünür bölge de 400-800 nm aralığında yer almaktadır. UV ve görünür bölgelerin her ikisinde de elektromanyetik ışımın, maddenin bileşimindeki atomların bağ elektronlarının uyarılmasına neden olduğu için bu iki bölge ayrı ayrı kullanılabilirdiği gibi her iki bölge birlikte de kullanılabilir. En yaygın olarak 190-900 nm arasındaki UV ve görünür bölge kullanılmaktadır (Erdik, 2015).

##### 4.1. Ultravirole ve Görünür Bölgede Absorpsiyon Türleri

Organik moleküllerde altı tür absorpsiyon olasıdır. Bunlar  $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$ ,  $n \rightarrow \sigma^*$ ,  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ,  $\sigma \rightarrow \pi^*$  ve  $\pi \rightarrow \sigma^*$  absorpsiyonlarıdır. Aşağıda bu absorpsiyon türleri açıklanmıştır.

#### 4.1.1. $\pi \rightarrow \pi^*$ absorpsiyonu

Doymamış bileşiklerin yapısında yer alan  $\pi$  elektronları ile gerçekleşen absorpsiyondur. Bu tür absorpsiyonlar, molekülün yapısına bağlı olarak düşük dalga boyundan yüksek enerjili bölgeye doğru değişir. Absorpsiyonlar yine molekülün yapısına bağlı olarak 200-700 nm dalga boyu aralığında gerçekleşir. Bu bölge ultraviyole ve görünür bölgeye karşılık gelir (Erdik, 2015).

#### 4.1.2. $n \rightarrow \pi^*$ absorpsiyonu

Doymamış bileşiklerin, bağ oluşumunda kullanılmayan elektronlara sahip heteroatomlu yapılarda yer alan n elektronları ile gerçekleşen absorpsiyondur. Bu tür absorpsiyonlar molekülün yapısına bağlı olarak düşük dalga boyundan yüksek enerjili bölgeye doğru değişir. Absorpsiyonlar 200-700 nm dalga boyunda aralığında gerçekleşir (Erdik, 2015).

#### 4.1.3. $n \rightarrow \sigma^*$ absorpsiyonu

Doymamış bileşiklerin, bağ oluşumunda kullanılmayan elektronlara sahip heteroatomlu yapılarda yer alan n elektronları ile gerçekleşen absorpsiyondur. Bu tür absorpsiyonlar molekülün yapısına bağlı olarak genellikle düşük dalga boyunda yani yüksek enerjili bölgededir. Absorpsiyonlar molekülün yapısına bağlı olarak 150-250 nm dalga boyu aralığında gerçekleşir. Bu aralık uzak ultraviyole ve ultraviyole bölgeye karşılık gelir (Erdik, 2015).

#### 4.1.4. $\sigma \rightarrow \sigma^*$ absorpsiyonu

Doymuş bileşiklerde yani alkanlarda C-C ve C-H arasındaki  $\sigma$  bağlarındaki elektronlar ile gerçekleşen absorpsiyondur. Bu tür absorpsiyonlar düşük dalga boyu yani yüksek enerjili bölgededir. Absorpsiyonlar 180 nm dalga boyunun altında gerçekleşir. Bu dalga boyu uzak ultraviyole bölgesine karşılık gelir. Bu absorpsiyon türü ultraviyole ve görünür bölgede absorpsiyon vermez. Özel çalışmalar dışında bileşiklerin uzak ultraviyole bölgesinde gerçekleşen absorpsiyonu pek kullanılmaz (Erdik, 2015).

#### 4.1.5. $\sigma \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \sigma^*$ absorpsiyonları

Bileşğin yapısında bulunan doymuş ve doymamış bağ içeren bileşiklerin  $\sigma$  ve  $\pi$  elektronları ile gerçekleşen absorpsiyondur. Absorpsiyonu incelenecek maddeye göre bu tür absorpsiyonlar düşük dalga boylu yani yüksek enerjili bölgededir. Absorpsiyonlar, 130-180 nm dalga boyu aralığında gerçekleşir. Bu bölge uzak ultraviole bölgesine karşılık gelir. Bu absorpsiyon türü, ultraviole ve görünür bölge absorpsiyon vermez. Bileşğin uzak ultraviole bölgesine absorpsiyonu özel çalışmalar dışında pek kullanılmaz (Erdik, 2015).

#### 4.2. Kalitatif Analiz ve Absorpsiyon

Ultraviole ve görünür bölge spektroskopisinin kalitatif analize uygulanması oldukça sınırlıdır. Bunun başlıca nedeni, absorpsiyon piklerinin ve minimumlarının çok az olmasıdır. Kalitatif analizde kullanılacak bir çözücüde aranan özellikler şöyle olmalıdır:

3. Saydam olmalıdır,
4. Spektrumu alınacak maddeyi çözmeli,
5. Spektrumu alınacak maddenin absorplama yaptığı bölgede absorplama yapmamalı (boş olmalı)
6. Polar olmamalı
7. Çözdüğü maddenin kromofor grubuyla reaksiyona girmemeli.

Absorplama alanları aynı ve spektrumu alınacak maddeyi çözen iki çözücünden polar olmayanı tercih edilmelidir. Çünkü polar çözücülerde spektrumun incelikleri kaybolur. Su, heksan, sikloheksan (n), karbontetraklorür, metanol, etanol, asetonitril, dimetil-sülfoksit, aseton ve benzen kalitatif analiz için ultraviole ve görünür bölge spektroskopisinde en çok kullanılan çözücülerdir (Gündüz, 2015).

#### 4.3. Kantitatif Analiz ve Absorpsiyon Metotları

Bir kantitatif analiz için ilk şart, analizi yapılacak olan maddenin ne olduğunun bilinmesidir. Bunun için ya maddenin ne olduğu verilir ya da kalitatif analizle tespit

edilir. Daha sonrasında maddenin saflaştırılması gerekir. Bunun içinde çeşitli metotlar vardır.

Absorpsiyon metotlarından yararlanılarak yapılan kantitatif analizler, en çok yapılan analizlerdir. Bunun başlıca nedenleri;

- 1) Hem organik hem de anorganik maddelere uygulanabilmesi,
- 2)  $10^{-4} - 10^{-5}$  M maddelere, bazen de  $10^{-6} - 10^{-7}$  M maddelere uygulanabilmesi,
- 3) Oldukça spesifik olması,
- 4) Doğruluk derecesinin yüksek olması,
- 5) İstenilen analiz bilgilerine kolaylıkla ulaşılabilmesidir.

Araştırmalar, bütün dünyada yapılan kantitatif analizlerin %90' nının absorpsiyon metotlarıyla gerçekleştiğini göstermektedir. Bir absorpsiyon tayini yapabilmek için, elde bulunan maddenin aşağıdaki fonksiyonel gruplarından en az birini içermesi beklenir.

- 1) Çifte bağ,
- 2) Üçlü bağ,
- 3) Nitro grubu,
- 4) Nitrozo grubu (-NO),
- 5) Azo grubu,
- 6) Amit grubu,
- 7) Karboksil grubu,
- 8) Karbonil grubu,
- 9) Fenol grubu,
- 10) Aromatik grup,
- 11) Ester grubu,
- 12) Ve diğerleri (Skoog ve ark., 2015)

#### **4.3.1. Metodun absorpsiyon yapmayan maddelere uygulanması**

Birçok ayıraç, seçici olarak ultraviyole ve görünür bölgede absorpsiyon yapmayan maddelerle tepkimeye girerek onları absorplar hale getirir (kolorimetri). Böyle reaksiyonların kantitatif olmasına dikkat edilmelidir. Bunun için, ortama ayıracın fazlası konulur. Bu arada geçiş elementleri gibi zaten renkli olan maddeler de, bu ayıraç ile reaksiyona sokularak zayıf olan absorpsiyonları şiddetlendirilir. Böylece çok düşük konsantrasyonlardaki maddeler bile tayin edilebilir (Gündüz, 2015).

#### **4.3.2. Dalga boyu seçimi**

Bir maddenin kantitatif tayini için normal olarak, o maddenin absorpsiyon bantlarından (piklerinden) şiddetlisinin pik noktasının dalga boyu seçilir. Bu noktada metodun hassaslığı en yüksektir. Ancak, absorpsiyon bandının pik dalga boyunu tayin etmek her zaman kolay değildir. Çünkü, ultraviyole/görünür alan spektroskopisinde bantlar çok yayvandır.

#### **4.3.3. Absorbansı etkileyen faktörler**

Absorbansı çok çeşitli faktörler etkilemektedir. Bunları şöyle sıralamak mümkündür.

- 1) Çözücünün cinsi,
- 2) Sıcaklık,
- 3) Yüksek elektrolit konsantrasyonu,
- 4) pH,
- 5) Bozucu maddeler (Skoog ve ark., 2015).

#### **4.3.4. Karışımların analizi ve kullanılan kapların temizlenmesi**

Karışımların analizlerinden iyi sonuçlar almak için; karışımdaki bileşenlerin absorbansları Beer kanununa uymalı, bileşenler birbirlerinden bağımsız olmalı ve molar absorptiviteyi arasında büyük farkların olduğu dalga boylarında çalışılmalıdır.



İyi bir spektrofotometrik sonuç almak için ölçmede kullanılan iki kabın veya selin uyumlu (birbirinin aynı) olması gerekir. Böyle olduğu her defasında ölçüm yapılmadan önce kontrol edilmelidir. Kontrol, iki kabın (selin) absorpsiyon durumu birbirine karşı tespit etmek suretiyle yapılır. Tespit yapılırken kaplarda çatlak, çizik, aşınma, kirlenme olup olmadığına dikkat edilir. Kapların dış yüzeyleri metanolle ıslatılmış gözlük camı kağıdıyla silinmeli, kendi haline bırakılarak kurutulmalıdır (Skoog ve ark., 2015).

#### **4.4. Ultraviöle Spektrofotometreleri**

Ultraviöle spektrofotometreleri genellikle görünür bölgeyi içine alırlar. Çalışma alanları 200 nm den 1000 nm ye kadar değişir. Ancak vakum tertibatlı cihazlar 110 nm de bile çalışabilmektedirler. Ultraviöle spektrofotometreleri yapılarına göre iki kısma ayrılırlar.

- 1) Tek ışın demetli spektrofotometreler
- 2) Çift ışın demetli spektrofotometreler (Gündüz, 2015).

##### **4.4.1. Tek ışın demetli spektrofotometreler**

Tek ışın demetli spektrofotometrelerin en yaygın olanı 1945 den beri kullanılmakta olan Beckman DU-2 cihazıdır. Işın kaynağı olarak ultraviöle alan için hidrojen lambası, yakın ultraviöle ve görünür alan için de tungsten lambası kullanılır. Bir lambanın aynaya yansıtılan ışın demeti bir kere de giriş aynasında yansıtıldıktan sonra giriş aralığından geçerek toplayıcı iç bükey aynaya, oradan da yansıtıldıktan sonra Littrow prizmasına gelir. Littrow prizması açıları  $30^\circ$  ve  $60^\circ$  olan bir dik prizmadır ve  $60^\circ$  lik açının karşısındaki yüzey gümüşle kaplanmıştır (gümüş ayna). Böyle bir prizma üzerine düşen ışın demeti, dispersiyona geldiği yüzeyden biraz daha farklı bir yönde geri döner. Geri dönen ışın demeti artık dalga boylarına ayrılmış ışın demetleri halindedir. Littrow prizması bir düzenek yardımıyla döndürüldüğünden tek dalga boylu demetler sırasıyla çıkış aralığından bir filtreye, oradan da çözelti veya çözücü kabına gelirler. Çözelti veya çözücünden geçtikten

sonra dedektöre ulaşırlar. Dedektörde şiddetleriyle orantılı elektrik akımı meydana getirirler.

UV ve görünür bölge alan cihazlarında ölçme üç basamakta gerçekleştirilir.

- 1) Işın yolu kapatıcısı ile geçirgenlik önce sıfıra ayarlanır. Böyle bir durumda dedektöre hiç ışın gitmez.
- 2) Işın yoluna çözelti hazırlamak için kullanılan çözücü konur ve geçirgenlik %100'e ayarlanır.
- 3) Işın demetinin önüne ölçüm yapılacak çözelti konularak absorpsiyon veya geçirgenlik ölçülür (Gündüz, 2015).

#### **4.4.2. Çift ışın demetli spektrofotometreler**

Çift ışın demetli cihazlar tek ışın demetli cihazlara göre hem optik, hem de elektronik yönden daha karışıktırlar. Işın kaynağı tek ışın demetli spektrofotometrelerde olduğu gibi hidrojen ve tungsten lambalarıdır. Cihazlarda iki tane Littrow prizması bulunur. Çıkış aralığından gelen ışın demeti bölücüsünde ikiye ayrılır. Ayrılan demetlerden birisi çözücüden, diğeri çözeltiden geçerek ayrı ayrı dedektörlere ulaşırlar. Dedektörler arasındaki akım farkı yazıcıdan absorpsiyon veya geçirgenlik olarak okunur. Çift demetli cihazların başlıca üstün yönleri voltaj değişikliklerinden fazla etkilenmemeleridir (Gündüz 2015).

#### **4.5. Kalibrasyon Grafiğinin Çizilmesi**

Kalibrasyon grafiği konsantrasyon absorpsiyon bağıntısı üzerine kurulmuştur. Tayinlerin iyi sonuçlar verebilmesi için bu bağıntının belirli konsantrasyon aralığında doğrusal (lineer) olması gerekir. Kalibrasyon grafiğinin çizilmesi için 5-10 tane standart numune alınır. Bu numuneler cihaza tek tek okutulup absorbansları ölçülerek konsantrasyon-absorbans grafiği çizilir. Çizilen grafiğin doğrusal olan kısımlarından yararlanılarak bilinmeyen numunenin konsantrasyonu tayin edilir.

Kalibrasyon grafiğini çizmek kolay bir iş değildir. Çünkü içinde bir X maddesinin tayin edileceği bir numunede, X maddesinden başka daha hangi maddelerin hangi oranlarda bulunduğunu bilmek gerekir. Bir numune de tayini yapılacak olan maddenin dışında kalanlara matriks denilir. Matriks bir tayin için son derece önemlidir. Çünkü matriks içinde bulunan bazı iyonlar tayini yapılacak olan maddeyi büyük ölçüde etkiler. Örneğin X maddesi, renkli komplekslerinden yararlanılarak tayin edilecekse, matrikste bulunan sülfat veya fosfat iyonları, kompleksteki katyonla ( X maddesi) kendileri kompleks vermeye meylederek tayini büyük ölçüde karıştırırlar (bu iyonlar renksiz kompleksler verirler). Ayrıca böyle çalışmalarda hiçbir zaman literatür absorpsanlarından yararlanılmamalıdır. Hangi sabit veya ölçü değeri lazımsa, o yeniden tayin edilmelidir. Çünkü matrikse göre sonuçlar farklılık gösterebilir (Gündüz, 2015).

#### 4.6. Lambert-Beer Yasası

Işımanın absorplanma miktarı absorplayanın miktarı ile doğru orantılı iken, ışımının şiddetinden bağımsızdır. Absorplama ortamının çözelti olması durumunda absorplama miktarı ışıma yoluna ve çözelti derişimine bağlı olur. Maddenin ışığı absorplama derecesini ölçmek ve bundan yararlanarak derişimi saptamak için, absorplama ile derişim arasındaki ilişki bilinmelidir. Monokromatik (tek dalga boyulu ışıma) ve  $I_0$  şiddetindeki bir ışık demeti, kalınlığı  $b$  cm olan bir tüpte bulunan çözeltildeki herhangi bir molekül tarafından absorplandığında şiddeti azalır ve tüpü  $I$  şiddetinde terk eder. Moleküllerin seçilen dalga boyundaki ışımayı absorplaması sonucu ortaya çıkan azalma Lambert-Beer eşitliği ile verilir: Bir çözeltilden geçen ışık miktarı, ışığın çözelti içinde kat ettiği yol ve çözelti konsantrasyonu ile logaritmik olarak ters orantılı, emilen ışık miktarı ile doğru orantılıdır.

$$\log \frac{I_0}{I} = \epsilon b C = A \quad (4.1)$$

Burada;

A : Absorbans

$\mathcal{E}$  : Molar absorplama katsayısı ( $L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )

$I_0$  : Örnek kabına giren ışık şiddeti

I : Örnek kabından çıkan ışık şiddeti

b : Işığın çözelti içinde kat ettiği yol (cm)

C : Çözeltinin molar derişimi ( $\text{mol L}^{-1}$ ) dir (Anonim, 2015).

## 5. DENEYSEL ÇALIŞMA

### 5.1. Materyal

#### 5.1.1. Biyosorbanların hazırlanması

Çalışmalarda kullanılan hayvan kemiği, yerel bir yem üretim fabrikasından alınmıştır. Kemik unları Retsch MM400 marka öğütücüde öğütüldükten sonra yaklaşık 150 µm tanecik boyutunun altına gelecek şekilde elenmiştir. Kemik unu ve kitosan ile 1:1 ve 1,5:1 (g kemik/g kitosan) oranlarında karışımlar hazırlanmıştır. Hazırlanan her bir karışım 60 mL %5' lik asetik asitte ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) polimerleştirilmiştir.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ' te polimerleştirilen kemik unu-kitosan karışımı, 0,5 M 500 mL'lik sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisine bir şırınga yardımı ile damla damla damlatılmıştır. Bu işlem 400 rpm devirde bir manyetik karıştırıcıda sürekli karıştırılarak yapılmıştır. Oluşan kemik unu- kitosan boncukları (beads) süzme işlemi ile baz çözeltisinden ayrılmıştır. Boncuklar birkaç kez saf su ile yıkama işlemi yapıldıktan sonra 60 °C'da etüvde 12 saat kurutulmuştur. Daha sonra kitosan ile modifiye edilmiş kemik unu (KİKU) 150 µm boyutuna öğütülmüştür (Wan Ngah ve Kamari, 2005).

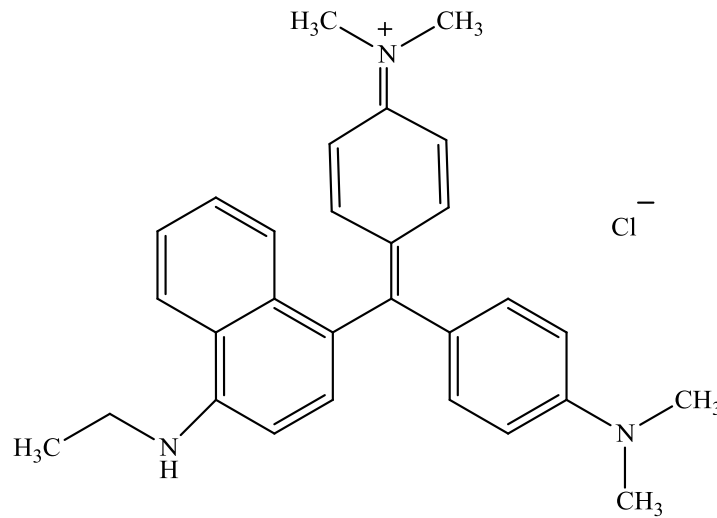
Deneyleerde kullanılacak olan ayçekirdeği kabukları Retsch MM400 marka öğütücüde öğütülmüş ve 150 µm tanecik boyutunun altına gelecek şekilde elenmiştir. Ayçiçeği kabuğu ile kitosan 0,5:0,5; 0,5:1; 1:1; 1:1,5 (g çekirdek/g kitosan) oranlarında karıştırılmıştır. Hazırlanan karışım 100 mL % 5'lik  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ile polimerleştirilmiştir. Elde edilen polimer karışımı şırınga yardımı ile 0,5 M 500 mL NaOH çözeltisine damlatılarak boncuk şeklinde yapılar oluşturulmuştur. Bu boncuklar süzme işlemi ile baz çözeltisinden ayrılarak bir kaç kez saf su ile yıkandıktan sonra oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Kitosan ile immobilize edilmiş ayçekirdeği kabuğu (KİAK) öğütülüp 150 µm boyutunun altına gelecek şekilde elenerek deneyleerde kullanılmıştır (Wan Ngah ve Kamari, 2005).



**Resim 5.1.** Ayçekirdeği kabuğu-kitosan immobilize ürününün hazırlanması

### 5.1.2. Boyarmadde çözeltilerinin hazırlanması

Hazırlanan biyosorbanlar ile tekstil endüstrisinde kullanılan Viktorya Mavisi R (VMR) boyarmaddesinin biyosorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Viktorya Mavisi R boyarmaddesi Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Yapılan çalışmalarda kullanılan çözeltiler Viktorya Mavisi R boyarmaddesinin  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  stok çözeltisinden saf su ile seyreltilerek hazırlanmıştır.



**Şekil 5.1.** Viktorya Mavisi R boyarmaddesinin molekül formülü

### **5.1.3. 0,1 M hidroklorik asit (HCl) çözeltisi**

Yoğunluğu  $1,18 \text{ g mL}^{-1}$  olan %37' lik derişik hidroklorik asit çözeltisinden 1 M HCl çözeltisi hazırlanıp, çözeltilerin pH değerinin ayarlanmasında kullanılan 0,1 M HCl bu çözeltilerden seyreltilerek hazırlanmıştır.

### **5.1.4. 0,1 M sodyum hidroksit çözeltisi**

Çözeltilerin pH ayarlanmasında kullanılan 0,1 M NaOH çözeltisi, katı NaOH kullanılarak hazırlanmıştır.

### **5.1.5. Asetik asit çözeltisi**

İmmobilize ayçiçeği kabuğu ve kemik unu biyosorbanlarının hazırlanmasında kullanılan %5'lik asetik asit, %96' lık asetik asit çözeltisinden seyreltilerek hazırlanmıştır.

### **5.1.6. 0,5 M sodyum hidroksit çözeltisi**

İmmobilize ayçiçeği kabuğu ve kemik unu biyosorbanların hazırlanmasında kullanılan 0,5 M sodyum hidroksit çözeltisi, katı sodyum hidroksitin saf suda çözülmesiyle hazırlanmıştır.

## **5.2. Kullanılan Cihazlar**

Deneysel çalışmaların tamamında kullanılan cihazlar aşağıda belirtilmiştir.

### **5.2.1. Ultraviyole/görünür bölge spektrofotometresi**

Çalışmalarda kullanılan boyarmadde çözeltilerinin biyosorpsiyon öncesi ve sonrası konsantrasyonlarını ölçmek için Perkin Elmer Precsaly Lampda 25 model UV/Görünür Bölge Spektrofotometresi kullanılmıştır.

### **5.2.2. Su destilasyon cihazı**

Deneyleerde kullanılan saf suyun elde edilmesinde Human Corporation Zeneer Power 1 model saf su cihazı kullanılmıştır.

### **5.2.3. Çoklu manyetik karıştırıcı**

Çalışmalarda boyarmadde ile biyosorbanın karıştırılması için Velp Multistirrer Scientifica markalı çoklu manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.

### **5.2.4. Santrifüj**

Çalışmalarda katı ve sıvı fazları birbirinden ayırmak için Nüve NF 400 model santrifüj cihazı kullanılmıştır.

### **5.2.5. Analitik terazi**

Kullanılan kimyasal, boyarmadde ve biyosorbanların tartımları Mettler Toledo marka analitik terazide yapılmıştır.

### **5.2.6. Etüv**

Çalışmalarda kullanılan kemik unu ve ayçekirdeği kabuklarının kurutulması için J. P. Selecta S. A. 8 model etüv kullanılmıştır.

### **5.2.7. Peristaltik pompa**

Sürekli sistem deneylerini gerçekleştirmek için 8 kanallı Ismatec ISM931C model 8 kanallı peristaltik pompa kullanılmıştır.



### 5.2.8. pH metre

Çalışmalarda hazırlanan çözeltilerin pH ayarlamalarını yapmak için Mettler Toledo marka pH metre kullanılmıştır.

### 5.2.9. Öğütücü

Çalışmalarda kullanılan biyosorbanların istenilen boyutlara getirilebilmesi için Ika A11 basic model öğütücü kullanılmıştır.

## 5.3. Kesikli Sistemde VMR Boyarmaddesinin Biyosorpsiyonu

### 5.3.1. Uygun biyosorbanın seçilmesi

Hazırlanan 6 farklı biyosorban kullanılarak, VBR boyarmaddesinin biyosorpsiyon ön denemeleri yapılmıştır. Bu amaçla  $25 \text{ mg L}^{-1}$  derişiminde boyarmadde çözeltileri hazırlanmıştır. KİKÜ ile biyosorpsiyon işlemleri boyarmaddenin orijinal pH'sı olan 6,5 ve pH=3'de gerçekleştirilirken, KİAK ile yapılan çalışmalarda pH=3 ve pH=9 olarak seçilmiştir. 50 mL'lik boyarmadde çözeltileri üzerine 0,1 g biyosorban ilave edilerek, karışım bir manyetik karıştırıcıda 200 rpm'de 1 saat karıştırılmış ve daha sonra 4500 rpm'de 3 dakika santrifüjlenerek katı ve sıvı fazlar birbirinden ayrılmıştır. Sıvı fazdaki boyarmadde konsantrasyonu UV/GB spektrofotometresi kullanılarak tayin edilmiştir. Her bir biyosorban için biyosorpsiyon kapasitesi aşağıdaki eşitlikle hesaplanmıştır.

$$q_d = (C_0 - C_d) \frac{V}{m} \quad (5.1)$$

Burada;

$q_d$  : Dengedeki biyosorpsiyon kapasitesi ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$C_0$  : Başlangıç adsorbat derişimi ( $\text{mg L}^{-1}$ )

$C_d$  : Dengede biyosorplanmadan kalan adsorbat derişimi ( $\text{mg L}^{-1}$ )

$V$  : Kullanılan çözeltili hacmi (L)

$m$  : Kullanılan biyosorban miktarı (g)

### **5.3.2. VMR boyarmaddesinin biyosorpsiyonu için en uygun koşulların belirlenmesi**

VMR boyarmaddesinin biyosorpsiyonuna en uygun koşulların belirlenmesi amacıyla biyosorpsiyon kapasitesine pH, biyosorban miktarı, temas süresi, başlangıç adsorbat derişimi, iyon ve sıcaklığın etkisi kesikli sistemde incelenmiştir.

#### **5.3.2.1. pH etkisi**

VMR boyarmaddesinin biyosorpsiyonu 3-10 pH aralığında incelenmiştir. Başlangıç adsorbat derişimi  $25 \text{ mg L}^{-1}$  olarak seçilmiştir. pH' ı istenen değerlere ayarlanmış olan çözeltilerden 50 mL' lik kısımlar alınarak 0,1 g biyosorban ilave edilmiş ve manyetik karıştırıcıda 1 saat karıştırılmıştır. Karışım, 3000 rpm devirde 3 dakika santrifüjlenerek katı ve sıvı kısım birbirinden ayrılmıştır. Sıvı fazda UV/GB spektroskopik yöntemle boyarmadde tayinleri yapılmıştır.

#### **5.3.2.2. Biyosorban miktarının etkisi**

Biyosorpsiyon kapasitesine biyosorban miktarının etkisi  $0,2-20 \text{ g L}^{-1}$  aralığında incelenmiştir. Analitik terazide tartılan farklı miktarlardaki biyosorbanlar  $25 \text{ mg L}^{-1}$  derişimindeki 50 mL VMR çözeltilerine ilave edildikten sonra 1 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra 3000 rpm devirde 3 dakika santrifüjlendikten sonra sıvı kısımda boyarmadde tayini yapılmıştır.

#### **5.3.2.3. Temas süresinin etkisi**

VMR boyarmaddesinin biyosorpsiyonu için optimum temas süresinin belirlenmesi amacıyla 5-90 dakika zaman aralığında ve 3 farklı sıcaklıkta (KİKU için 20, 30, 40 °C, KİAK için 30, 40, 50 °C) boyarmadde ve biyosorbanlar karıştırılmıştır. Belirlenen optimum biyosorban miktarında tartımlar yapıldıktan sonra  $25 \text{ mg L}^{-1}$  50 mL' lik boyarmadde çözeltilerine ilave edilmiştir. Karışımlar santrifüjlendikten sonra sıvı fazda boyarmadde derişimleri tayin edilmiştir.

#### 5.3.2.4. İyonik şiddetin etkisi

Atık sular kaynağına bağlı olarak yüksek derişimlerde tuz içerebilmektedir (Tosun, 2009). Buna bağlı olarak tuzun, kullanılan biyosorbanın gerçek atık su koşullarındaki performansını etkileyebileceği düşünülerek, boyarmadde biyosorpsiyonuna etkisi incelenmiştir. Bu amaçla 0,01-0,5 M aralığında sodyum klorür (NaCl) içerecek şekilde VMR çözeltileri hazırlanarak, belirlenen optimum koşullarda biyosorban ile etkileştirilerek sıvı fazlarda boyarmadde tayinleri yapılmıştır.

#### 5.3.2.5. Sıcaklık etkisi

Sıcaklığın boyarmadde biyosorpsiyonu sürecine etkisi süre ve başlangıç boyarmadde derişimi ile beraber incelenmiştir. Bu amaçla süre ve derişim çalışmaları 3 farklı sıcaklıkta çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar bazı kinetik ve izoterm modelleri ile analiz edilmiştir.

#### 5.3.2.6. Biyosorpsiyon/desorpsiyon

Belirlenen optimum koşullarda 50 mL 25 mg L<sup>-1</sup> derişimindeki VMR boyarmaddesinin KİKÜ ve KİAK ile biyosorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Daha sonra karışımlar santrifüjlenerek çözeltiler ayrılmış ve çözeltilerde boyarmadde tayinleri yapılmıştır. Biyosorpsiyon işlemlerinden sonra biyosorbanlar saf su ile yıkanmış 0,1 M 50 mL NaOH çözeltisi ile karıştırılarak desorpsiyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Biyosorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri ard arda sekiz kez tekrar edilmiştir.

## 5.4. Sürekli Sistemde VMR Boyarmaddesinin Biyosorpsiyonu

### 5.4.1. Akış hızının etkisi

Akış hızının biyosorbanların biyosorpsiyon kapasitesine etkisini incelemek için, yapılan çalışmalarda  $0,5-3 \text{ mL dk}^{-1}$  akış hızı aralığında sürekli sistemde biyosorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Bu amaçla hazırlanan  $25 \text{ mg L}^{-1}$ ' lik VMR çözeltileri kolon sisteminden geçirilerek biyosorpsiyonun gerçekleştirilmesi sağlanmıştır.



**Resim 5.2.** Sürekli sistemde biyosorpsiyon çalışmaları

### 5.4.2. Biyosorban miktarının etkisi

Sürekli sistemde biyosorban miktarının biyosorpsiyon kapasitesine etkisi  $0,4-8,0 \text{ g L}^{-1}$  aralığında incelenmiştir. Kolon sisteminde biyosorpsiyon çalışması çözeltilerin optimum pH'ında ve optimum akış hızında gerçekleştirilmiştir.

## 6. SONUÇLAR

### 6.1. Uygun Biyosorban Seçimi

Elde edilen 1:1 ve 1,5:1 (g kemik unu/ g kitosan) KİKÜ karışımları ile VMR boyarmaddesinin biyosorpsiyonu, çözeltinin orijinal pH' sında ve pH=3' te olmak üzere iki farklı pH' da çalışılmıştır. Biyosorpsiyon çalışması sonrasında elde edilen sonuçlar Çizelge 6.1' de verilmiştir.

**Çizelge 6.1.** Kemik ve kitosandan hazırlanan iki farklı biyosorbanın farklı pH' lardaki boya biyosorpsiyon kapasiteleri

| Biyosorban          | Adsorbat pH' sı | $q$ (mg g <sup>-1</sup> ) |
|---------------------|-----------------|---------------------------|
| 1:1 Kemik/kitosan   | Orijinal pH     | 6,77                      |
| 1:1 Kemik/kitosan   | 3               | 1,55                      |
| 1,5:1 Kemik/kitosan | Orijinal pH     | 11,32                     |
| 1,5:1 Kemik/kitosan | 3               | 14,40                     |

Hazırlanan biyosorbanların boyarmadde için biyosorpsiyon kapasiteleri karşılaştırılmıştır. En yüksek biyosorpsiyon kapasitesi, 1,5:1 kemik unu/kitosan (g kemik unu/g kitosan) ile elde edilmiştir. Bu nedenle, çalışmanın bundan sonraki bölümlerinde bu biyosorban kullanılarak VMR boyarmaddesi biyosorpsiyonu için en uygun koşullar belirlenmiştir.

Ayçekirdeği kabukları ve kitosandan elde edilen 4 farklı biyosorban ile pH=3 ve pH=9' da çalışılmıştır. Farklı biyosorbanların bu iki pH' da gerçekleştirdiği biyosorpsiyon sonuçları Çizelge 6.2' de görülmektedir.

**Çizelge 6.2.** Ayçekirdeği kabuğu ve kitosandan hazırlanan dört farklı biyosorbanın farklı pH' lardaki boya biyosorpsiyon kapasiteleri

| Biyosorban               | Adsorbat pH' sı | $q$ (mg g <sup>-1</sup> ) |
|--------------------------|-----------------|---------------------------|
| 0,5:0,5 Çekirdek/kitosan | 3               | 5,92                      |
| 0,5:0,5 Çekirdek/kitosan | 9               | 10,54                     |
| 0,5:1 Çekirdek/kitosan   | 3               | 6,07                      |
| 0,5:1 Çekirdek/kitosan   | 9               | 10,91                     |
| 1:1 Çekirdek/kitosan     | 3               | 10,01                     |
| 1:1 Çekirdek/kitosan     | 9               | 13,10                     |
| 1,5:1 Çekirdek/kitosan   | 3               | 8,66                      |
| 1,5:1 Çekirdek/kitosan   | 9               | 12,73                     |

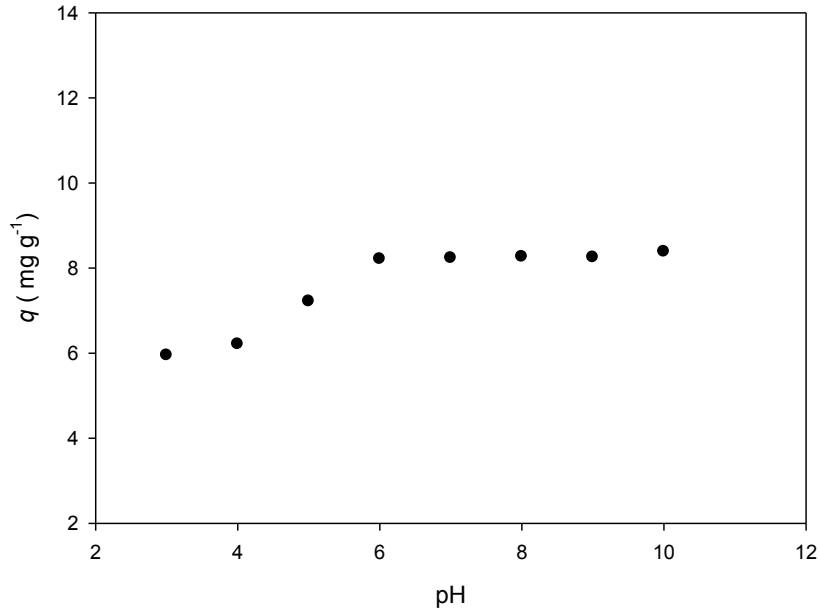
Çizelgede 6.2' deki sonuçlar değerlendirildiğinde en iyi sonucu 1:1 ayçekirdeği kabuğu/kitosan (g çekirdek/g kitosan) ile elde edildiği görülmektedir. Bundan sonraki çalışmalarda 1:1 (g ayçekirdeği/g kitosan) oranlarında hazırlanan biyosorban olarak kullanılmıştır.

## 6.2. Kesikli Sistemde KİKÜ ile VMR Boyarmaddesinin Biyosorpsiyonu

### 6.2.1. pH etkisi

Hidronyum ( $H_3O^+$ ) ve hidroksil ( $OH^-$ ) iyonları kuvvetli adsorbe olduklarından diğer iyonların adsorpsiyonunda da çözelti pH'sı önemli rol oynamaktadır. Boyarmadde adsorpsiyonunun en belirleyici parametresi çözeltinin pH değeridir. Çözeltinin pH değerinin adsorpsiyon mekanizmasına çok büyük etkisi vardır.

KİKÜ 'nun biyosorpsiyon kapasitesine pH etkisinin araştırılması için pH 3-10 arasında değiştirilerek çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 6.1.'de görülmektedir.



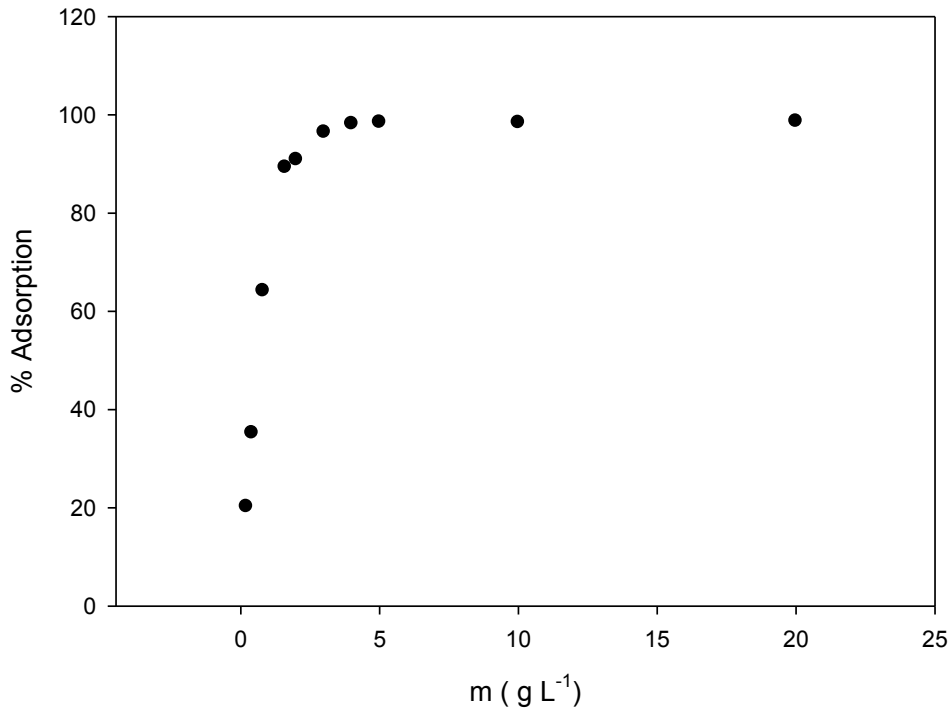
Şekil 6.1. KİKÜ üzerine VMR boyarmaddesinin biyosorpsiyonuna pH etkisi

Biyosorpsiyonun pH'a bağlılığı, KİKÜ biyokütlesinin yüzeyindeki fonksiyonel gruplar ile boya molekülleri arasındaki elektrostatik etkileşimle açıklanabilir. Ortamın pH'ı asidik değerlere doğru kaydıkça, ortamda proton konsantrasyonunun artması nedeniyle biyosorbent yüzeyinde pozitif yük yoğunluğu artmaktadır. Aynı şekilde ortamın pH'ı bazik değerlere doğru kaydıkça ortamdaki hidroksil konsantrasyonu artacaktır. Bu da pozitif yüklü boya molekülleri ile etkileşimi artırdığından biyosorpsiyon kapasitesi artmaktadır. Asidik pH değerlerinde ise biyosorbent yüzeyinde pozitif yük yoğunluğu arttığı için, bu durum pozitif yüklü

boya moleküllerinin elektrostatik olarak itilmesine neden olmaktadır. Böylece asidik pH'larda biyosorpsiyon kapasitesinde bir düşüş gözlenmektedir. Şekilde görüldüğü gibi bazı pH'larda adsorpsiyon verimi neredeyse sabit kalmaktadır. Bundan sonraki çalışmalar boyanın orijinal pH'sında (pH=6,5) gerçekleştirilmiştir.

### 6.2.2. Biyosorban miktarının etkisi

KİKU ile VMR boyarmaddesinin giderimi için biyosorban miktarının etkisi 0,20-20,00 g L<sup>-1</sup> biyosorban derişimi aralığında incelenmiştir. Elde edilen veriler Şekil 6.2'de görülmektedir.



**Şekil 6.2.** KİKU üzerine VMR boyarmaddesinin biyosorpsiyonuna biyosorban miktarının etkisi

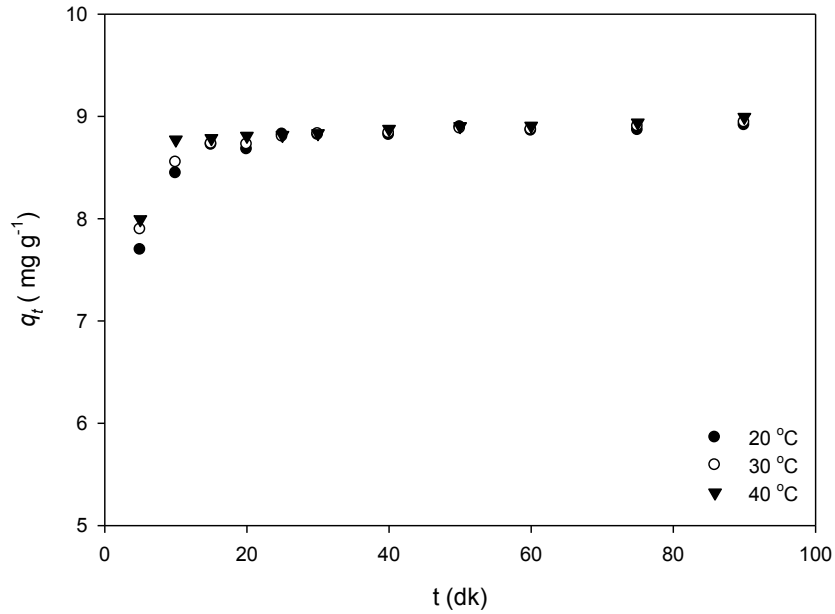
Şekilden de görüldüğü gibi biyosorban miktarının 0,20 g L<sup>-1</sup>' den 3,00 g L<sup>-1</sup>'ye artırılmasıyla biyosorpsiyon verimi % 20,23'den % 96,45'e artmaktadır. Biyosorpsiyon verimi 3,00 g L<sup>-1</sup>' den sonra neredeyse sabit kalmaktadır. Biyosorpsiyon veriminin % 20'lerden % 97'ye kadar artmasının sebebi, artan biyosorban miktarıyla doğru orantılı olarak biyosorpsiyon yapacak yüzey alanının



artmasından ileri gelmektedir. Optimum biyosorban miktarı  $3,00 \text{ g L}^{-1}$  olarak seçilmiş ve bundan sonraki çalışmalarda bu miktar kullanılmıştır.

### 6.2.3. Temas süresi ve sıcaklığın etkisi

VMR biyosorpsiyonu üzerine temas süresinin etkisi üç farklı sıcaklıkta, 5-90 dk zaman aralığında incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar (Şekil 6.3), karıştırma süresi arttıkça biyosorpsiyon kapasitesinin önce artıp, daha sonra sabit bir değere ulaştığını göstermektedir. Biyosorpsiyon dengesine her üç sıcaklıkta da 15 dk'da ulaşılmıştır.



**Şekil 6.3.** KİKÜ üzerine VMR boyarmaddesinin biyosorpsiyonuna temas süresi ve sıcaklığın etkisi

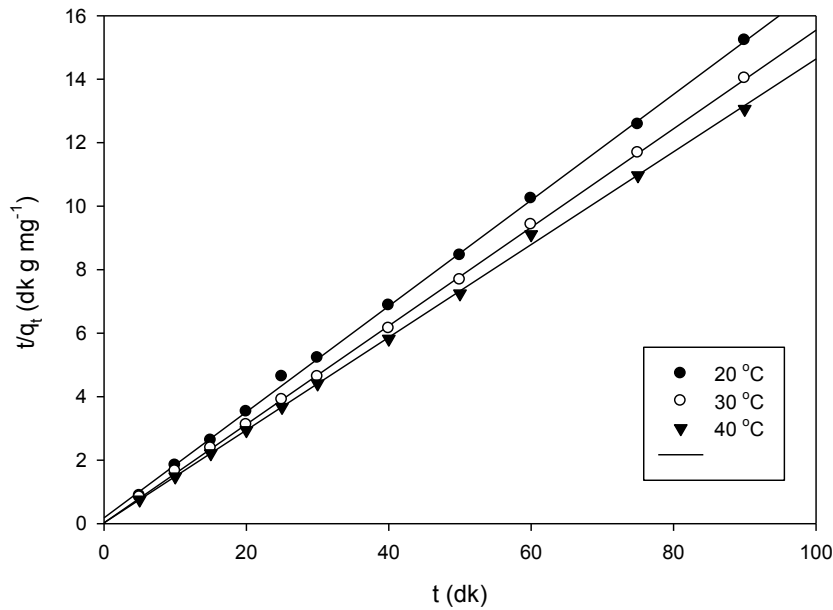
Görüldüğü gibi sıcaklık artırıldıkça dengedeki biyosorpsiyon kapasitesi neredeyse sabit kalmaktadır. Sıcaklık değişiminin biyosorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi çok belirgin değildir.

### 6.2.4. Biyosorpsiyon kinetiği

KİKÜ üzerine VMR boyarmaddesinin biyosorpsiyonunu kinetik açıdan değerlendirebilmek için yalancı birinci dereceden kinetik model, yalancı ikinci

dereceden kinetik model ve partikül içi difüzyon modeli denge verilerine uygulanmıştır. Elde edilen grafikler Şekil 6.4 ve 6.5 de; kinetik parametreler ise Çizelge 6.3' te görülmektedir.

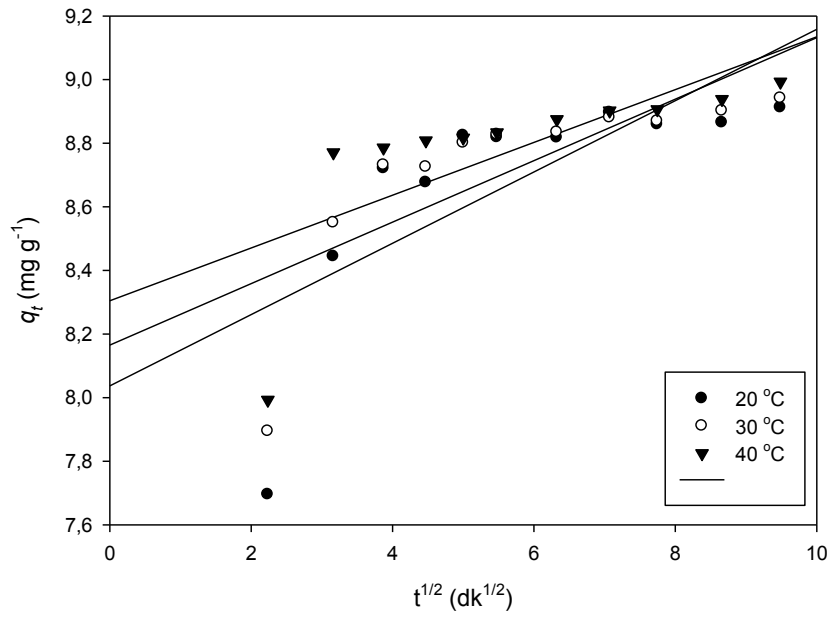
Deneysel verilerden elde edilen çizelgedeki parametreler incelendiğinde VMR' nin KİKU ile biyosorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetik modele uygunluk göstermediği söylenebilir. Çünkü deneylerden elde edilen korelasyon değerleri 0,48-0,58 arasındadır. Ayrıca deneysel  $q$  değerleri ile teorik olarak hesaplanan  $q$  değerleri de uyumluluk göstermemektedir. 20, 30 ve 40°C için deneysel olarak bulunan  $q$  değerleri sırasıyla 5,68; 6,43 ve 6,81 mg g<sup>-1</sup> iken aynı sıcaklıklar için teorik olarak hesaplanan  $q$  değerleri sırasıyla 0,37; 0,16 ve 0,06 mg g<sup>-1</sup> dir. Korelasyon değerlerinin düşük olması ve deneysel  $q$  değerleri ile teorik  $q$  değerlerinin uyum göstermemesi biyosorpsiyonun yalancı birinci dereceden kinetik modeline uygun olmadığı gösterir.



**Şekil 6.4.** KİKU üzerine VMR boyarmaddesinin biyosorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden kinetik model grafikleri

Deneysel verilerin yalancı ikinci dereceden kinetik modeline uygulanması ile elde edilen grafikler ve parametreler incelendiğinde elde edilen korelasyon sayılarının tüm sıcaklıklarda 0,999 olduğu görülmektedir. Ayrıca deneysel  $q$  değerleri ile teorik

$q$  değerleri birbirine oldukça yakındır. 20, 30 ve 40 °C için deneysel olarak bulunan  $q$  değerleri sırasıyla 5,68; 6,43 ve 6,81 mg g<sup>-1</sup> iken aynı sıcaklıklar için teorik olarak hesaplanan  $q$  değerleri sırasıyla 6,02; 6,45 ve 6,85 mg g<sup>-1</sup> dir. Bu durum KİKU ile VMR biyosorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetik model üzerinden yürüdüğüne işaret eder.



**Şekil 6.5.** KİKU üzerine VMR boyarmaddesinin biyosorpsiyonu için tanecik içi difüzyon model grafikleri

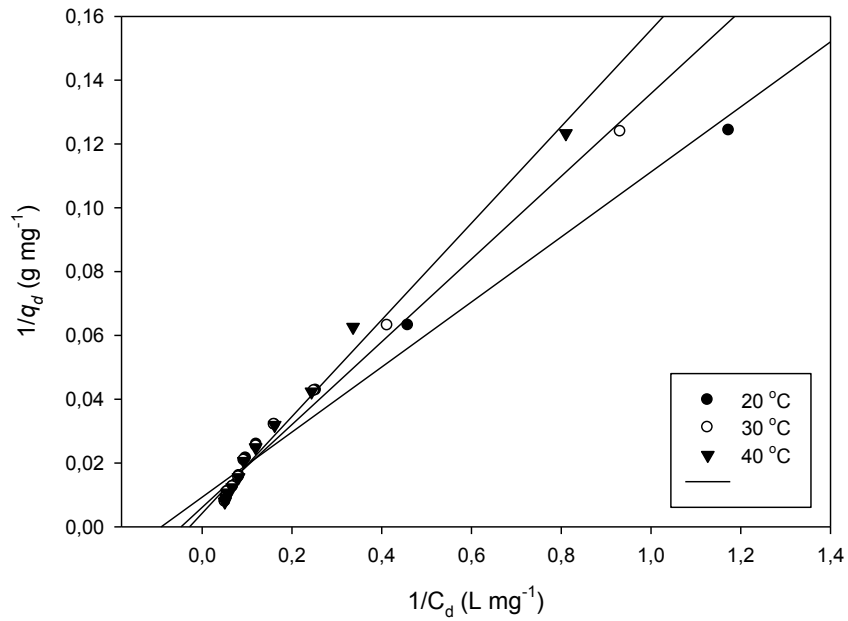
Webber-Morris' in partikül içi difüzyon modeli ile elde edilen  $r^2$  değerleri çizelgeden de görüleceği gibi 0,499-0,599 arasındadır. Ayrıca partikül içi difüzyon modeline uygunluğun söz konusu olabilmesi için deneysel verilerden elde edilen grafiklerin orijinden geçmesi gerekmektedir. Gerek  $r^2$  değerlerinin düşük olması, gerekse elde edilen grafiklerin orijinden geçmediği göz önüne alındığında KİKU ile VMR boyarmaddesinin biyosorpsiyonunun partikül içi difüzyon modeline uymadığı söylenebilir.

**Çizelge 6.3.** KİKU üzerine VMR boyarmaddesinin biyosorpsiyonu için kinetik parametreler

| Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Modeli |  |                             |         |
|--|--|-----------------------------|---------|
| t (°C)                                   | $k_1$ (dk <sup>-1</sup> )                      | $q_d$ (mg g <sup>-1</sup> ) | $r_1^2$ |
| 20                                       | $3,8 \times 10^{-2}$                           | 0,37                        | 0.476   |
| 30                                       | $1,2 \times 10^{-2}$                           | 0,16                        | 0.517   |
| 40                                       | $-2,6 \times 10^{-2}$                          | 0,06                        | 0.580   |
| Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Modeli  |  |                             |         |
| t (°C)                                   | $k_2$ (g mg <sup>-1</sup> dk <sup>-1</sup> )   | $q_2$ (mg g <sup>-1</sup> ) | $r_2^2$ |
| 20                                       | $14,98 \times 10^{-2}$                         | 6,02                        | 0,999   |
| 30                                       | $92,40 \times 10^{-2}$                         | 6,45                        | 0,999   |
| 40                                       | $81,98 \times 10^{-2}$                         | 6,85                        | 0,999   |
| Tanecik İçi Difüzyon Kinetik Modeli      |  |                             |         |
| t (°C)                                   | $K_p$ (mg g <sup>-1</sup> dk <sup>-1/2</sup> ) | C (mg g <sup>-1</sup> )     | $r_p^2$ |
| 20                                       | 0,12   | 7,96                        | 0,575   |
| 30                                       | 0,10   | 8,11                        | 0.599   |
| 40                                       | 0,08   | 8,30                        | 0.499   |

### 6.2.5. Biyosorpsiyon izotermeleri

KİKU üzerine VMR boyarmaddesinin biyosorpsiyonu için elde edilen sonuçlar Langmuir, Freundlich ve Dubinin–Radushkevich izoterm modelleri ile analiz edilmiştir. Deneysel verilerin Langmuir izoterm modeline uygulanması ile elde edilen grafikler Şekil 6.6' da gösterilmiştir.

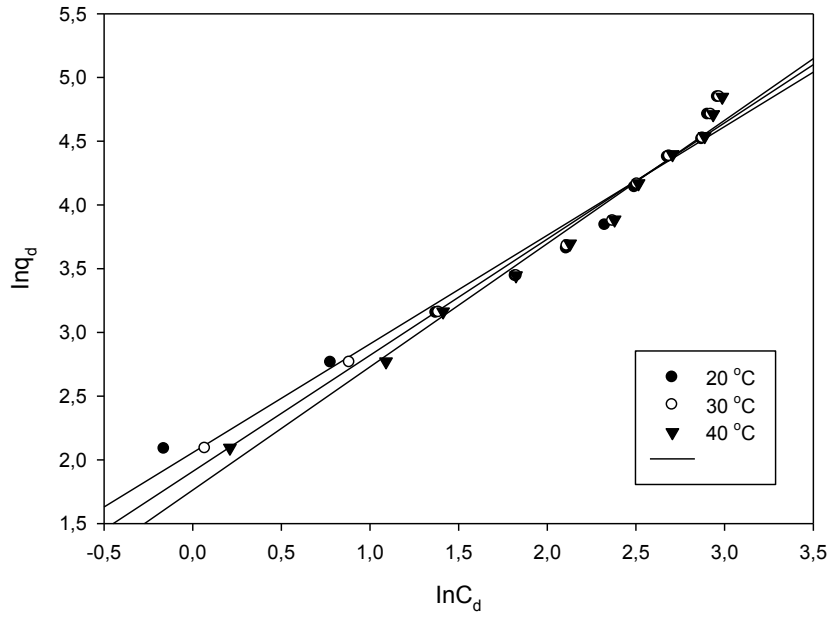


**Şekil 6.6.** KİKÜ üzerine VMR boyarmaddesinin biyosorpsiyonu için Langmuir izoterm grafikleri

Çizelge 6.4' te de görüleceği gibi deneysel verilerin Langmuir izoterm modeline uygulanması ile elde edilen farklı sıcaklıklardaki  $r^2$  değerleri 0,974-0,989 arasındadır. Elde edilen bu yüksek regresyon sayıları ile biyosorpsiyonun Langmuir izotermine uyumlu olduğunu söylenebilir. Langmuir izotermine uyumluluk, biyosorpsiyonun homojen yüzeylerde gerçekleştiğini ve VMR boyarmaddesinin KİKÜ üzerine tek tabaka halinde örtüldüğünü gösterir. Biyosorpsiyon enerjisine işaret eden  $K_L$  değerleri ise aynı sıcaklıklar için sırasıyla  $9,3 \times 10^{-3}$ ,  $4,8 \times 10^{-3}$  ve  $2,8 \times 10^{-3}$  L mg<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur. Diğer taraftan Langmuir izotermine özel bir karakteristiği olan boyutsuz ayırma faktörü  $R_L$  değerleri de tüm sıcaklıklar için hesaplanmıştır. Çizelge 6.4' ten de görüldüğü gibi elde edilen tüm  $R_L$  değerleri 0 ile 1

arasındadır. Bu sonuç VMR boyarmaddesinin KIKU üzerine istemli bir şekilde adsorbe olduğunu ifade etmektedir.

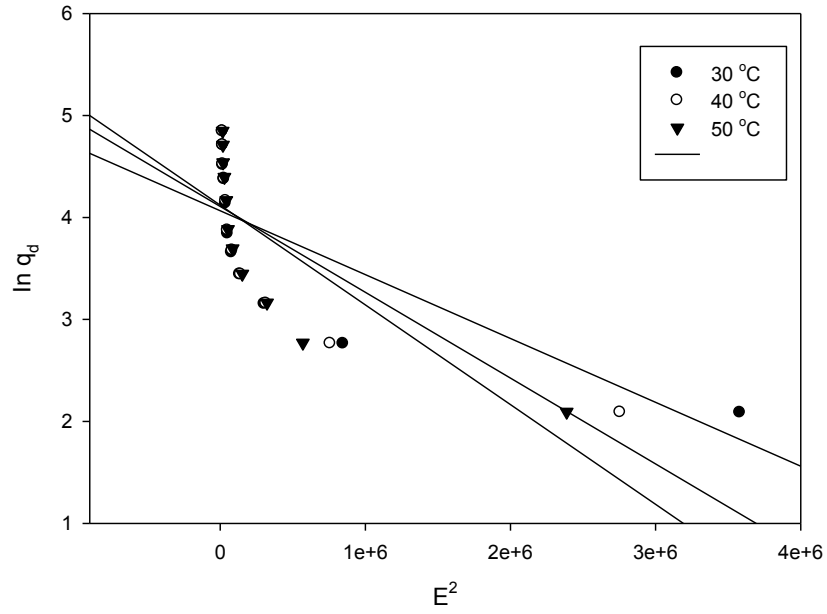
Deneysel verilerin Freundlich izotermine uygulanması ile elde edilen grafikler Şekil 6.7' de gösterilmiştir.



**Şekil 6.7.** KIKU üzerine VMR boyarmaddesinin biyosorpsiyonu için Freundlich izoterm grafikleri

Farklı sıcaklıklarda VMR boyarmaddesine ait karakteristik Freundlich izoterm sabitleri  $K_F$  ve  $n$  değerleri ile çizilen grafiklerin korelasyon sayıları Çizelge 6.4' te sunulmuştur. Çizelgeden  $r^2$  değerlerine bakıldığı zaman biyosorpsiyonun Freundlich izotermine uygunluk göstermediğini söylemek mümkündür. Biyosorpsiyon şiddetinin bir göstergesi olan  $n$  değerlerinin 1' den büyük olması istemli bir biyosorpsiyonun varlığına işaret eder (Tosun 2009). Her sıcaklık için elde edilen  $n$  değerleri çizelgeden de görüleceği gibi 1' den büyüktür. Biyosorpsiyon kapasitesi ile alakalı bir sabit olan  $K_F$  değerleri ise her bir sıcaklık için sırasıyla 7,82; 6,74 ve 5,82  $L\ mg^{-1}$  olarak hesaplanmıştır.

Deneysel verilerin Dubinin-Radushkevich izotermine uygulanması ile elde edilen grafikler Şekil 6.8' de gösterilmiştir.



**Şekil 6.8.** KİKÜ üzerine VMR boyarmaddesinin biyosorpsiyonu için Dubinin-Radushkevich biyosorpsiyon izoterm grafikleri

KİKÜ üzerine VMR boyarmaddesinin biyosorpsiyonunun fiziksel ya da kimyasal mı gerçekleştiğine karar verebilmek için denge bulguları D-R izoterm modeline uygulanmıştır. Çizelgeden D-R izoterminin korelasyon sayılarına bakıldığı zaman  $r^2$  değerleri 0,593-0,632 arasındadır. Küçük korelasyon değerleri biyosorpsiyonun bu izoterm modeline iyi uyum göstermediğini ifade eder.

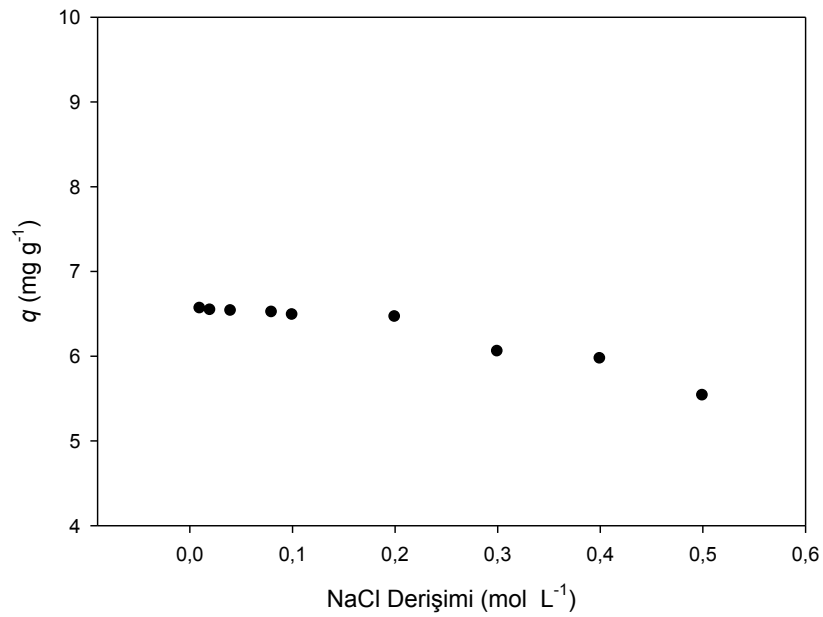
**Çizelge 6.4.** KİKU ile VMR boyarmaddesinin biyosorpsiyonunun izoterm sabitleri

| Langmuir İzoterm Modeli       |                                  |  |           |                           |
|-------------------------------|----------------------------------|--|-----------|---------------------------|
| t (°C)                        | $q_{\max}$ (mg g <sup>-1</sup> ) | $K_L$ (L mg <sup>-1</sup> )                  | $r_1^2$   | $R_L$                     |
| 20                            | 10,7                             | $0,93 \times 10^{-2}$                        | 0,974     | $2,69 \times 10^{-5}$     |
| 30                            | 11,3                             | $0,48 \times 10^{-2}$                        | 0,988     | $5,21 \times 10^{-5}$     |
| 40                            | 11,8                             | $0,28 \times 10^{-2}$                        | 0,989     | $8,93 \times 10^{-5}$     |
| Freunlich izoterm modeli      |                                  |  |           |                           |
| t (°C)                        | n                                | $K_f$ (L mg <sup>-1</sup> )                  | $r_1^2$   |                           |
| 20                            | 1,17                             | 7,82   | 0,917     |                           |
| 30                            | 1,10                             | 6,74   | 0,955     |                           |
| 40                            | 1,03                             | 5,82   | 0,870     |                           |
| Dubinin-Radushkevich izotermi |                                  |  |           |                           |
| t (°C)                        | $q_m$ (mg g <sup>-1</sup> )      | $\beta$ (mol <sup>2</sup> kJ <sup>-2</sup> ) | $r^2$ D-R | E (kJ mol <sup>-1</sup> ) |
| 20                            | 58,27                            | 6,26   | 0,593     | 0,11                      |
| 30                            | 60,76                            | 8,41   | 0,632     | 0,08                      |
| 40                            | 61,56                            | 9,78   | 0,629     | 0,07                      |



### 6.2.6. İyonik şiddetin etkisi

Daha önceki çalışmalardan belirlenen optimum koşullarda (pH, biyosorban miktarı, temas süresi) iyonik şiddetin biyosorpsiyon kapasitesine etkisinin incelenmesi için 0,01-0,5 mol L<sup>-1</sup> aralığında NaCl içeren çözeltiler hazırlanmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 6.9' da gösterilmiştir.



**Şekil 6.9.** KİKÜ üzerine VMR boyarmaddesinin biyosorpsiyonu için iyonik şiddetin etkisi

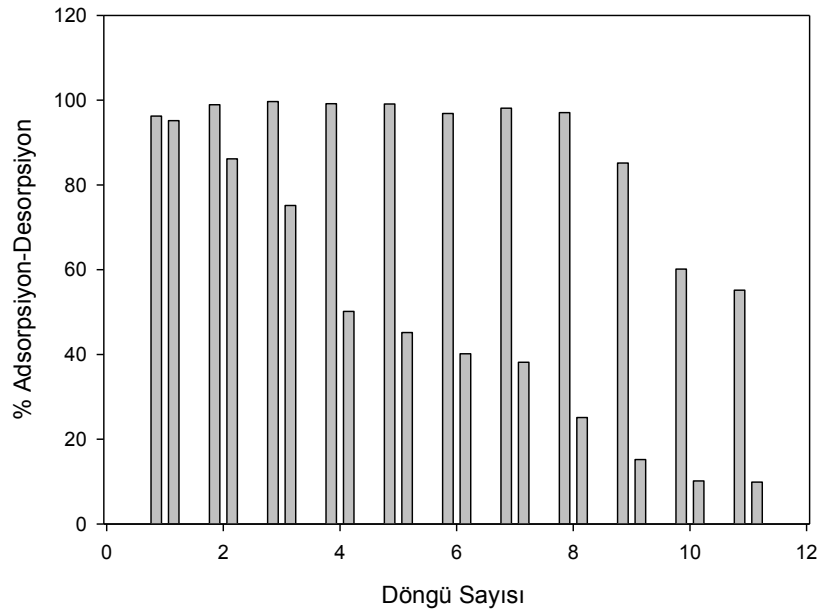
KİKÜ 'nun VMR biyosorpsiyonuna ait grafik incelendiğinde iyon etkisinin biyosorpsiyon kapasitesini düşürdüğü açıkça görülmektedir. NaCl derişiminin 0,01 mol L<sup>-1</sup> den 0,5 mol L<sup>-1</sup> ye artırılması ile biyosorpsiyon kapasitesi 6,5 mg g<sup>-1</sup> den 5,3 mg g<sup>-1</sup> a kadar düşmektedir.

Bu sonuç, VMR boyarmaddesinin KİKÜ yüzeyine biyosorpsiyonunda iyon değişim mekanizmasının etkili olabileceğini göstermektedir.

### 6.2.7. Desorpsiyon ve tekrar kullanılabilirlik

Bir biyosorbanın biyosorpsiyon işleminden sonra desorpsiyon ve tekrar kullanılabilirliği biyosorbanın niteliğini arttırıcı bir özelliktir. Tekrar kullanılabilirlik

biyosorban sarfiyatını azaltacağından desorpsiyon veriminin yüksek olması bir biyosorbanda istenen özellikler arasındadır. Bu amaçla KİKU 'nun biyosorpsiyon-desorpsiyon çalışmaları dögüsel olarak araştırılmıştır. Elde edilen bulgular Şekil 6.10' da verilmiştir.



**Şekil 6.10.** KİKU üzerine VMR boyarmaddesinin biyosorpsiyon-desorpsiyon grafikleri

Şekilden görüldüğü gibi KİKU 'nun biyosorplama özelliğini dokuzuncu dögüye kadar neredeyse kaybetmemiştir. Bu durum KİKU 'nun tekrar kullanılabilir özelliğinin olduğunu göstermektedir. Ayrıca 3. dögüden sonra desorpsiyon veriminin önemli ölçülerde azaldığı gözlemlenmektedir.

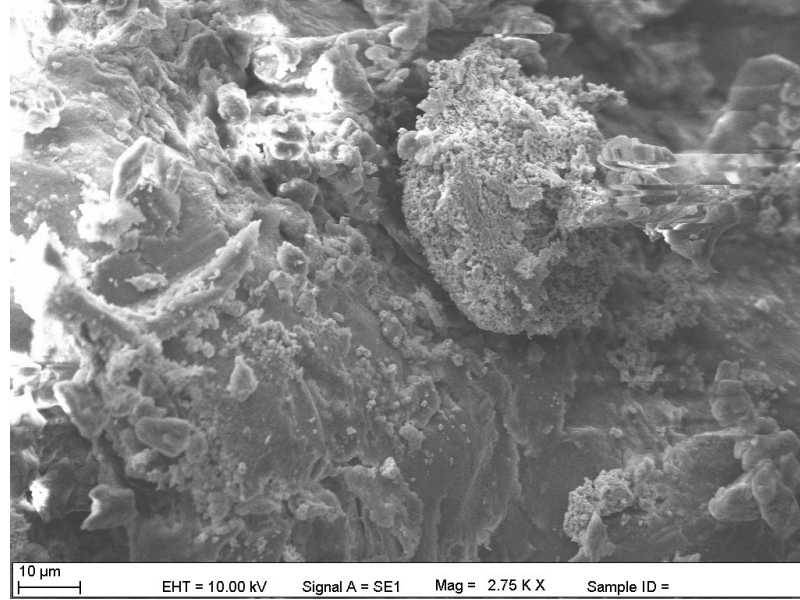
#### 6.2.8. Atık su uygulamaları

KİKU ile VMR boyarmaddesinin atık su ihtiva eden ortamdan uzaklaştırılmasını araştırmak için daha önce belirlenen optimum biyosorpsiyon koşullarında (çözeltinin orijinal pH' sı, 3 g L<sup>-1</sup> biyosorban miktarı, 20 dk karıştırma süresi) 25 mg L<sup>-1</sup> boyarmadde ihtiva eden gerçek atık suyla biyosorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

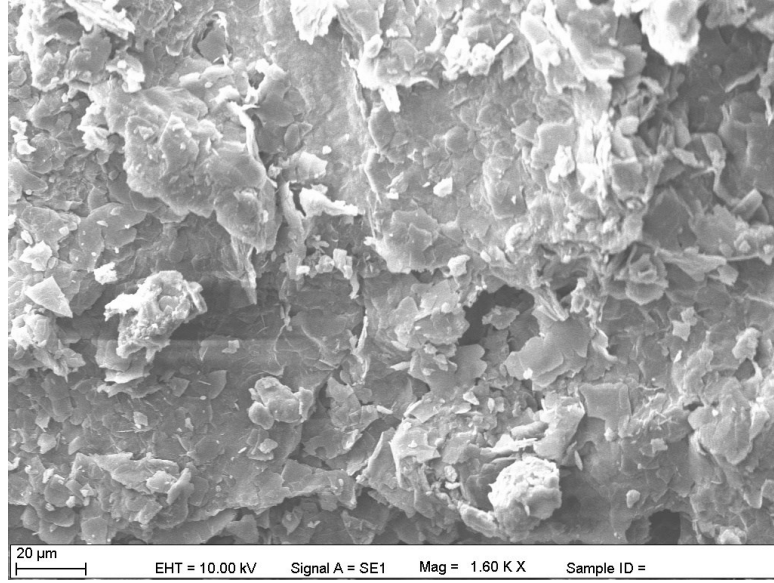
Atık sulu ortamda KİKÜ ile VMR boyarmaddesinin uzaklaştırılmasında %90,40 giderim oranı elde edilmiştir. Bu oran KİKÜ 'nun gerçek atık su ortamından VBR boyarmaddesinin uzaklaştırılmasında iyi bir biyosorban olarak kullanılabilir olduğunu göstermektedir.

### 6.2.9. SEM analizi

KİKÜ 'nun biyosorpsiyondan önce ve sonra Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile çekilen görüntüleri Resim 6.1 ve Resim 6.2' de gösterilmiştir.



**Resim 6.1.** KİKÜ 'nun biyosorpsiyon öncesi SEM görüntüsü



**Resim 6.2.** KIKU 'nun biyosorpsiyon sonrası SEM görüntüsü

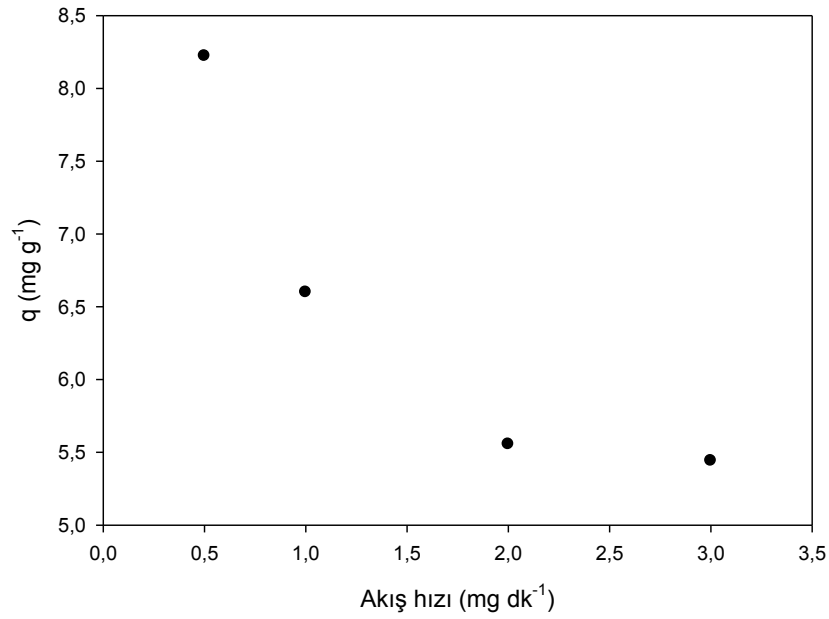
Resim 6.1' de KIKU 'nun biyosorpsiyon öncesi SEM görüntüsü incelendiğinde KIKU 'nun gözenekli, girintili çıkıntılı ve bir çok oyuğu olan yüzeye sahip olduğu görülmektedir. Biyosorpsiyon sonrası KIKU 'nun Resim 6.2' deki SEM fotoğrafı incelendiğinde VMR boyarmaddesinin partikül içlerine nüfuz etmediği ve biyosorpsiyon öncesi yüzey alanından çok daha homojen bir yüzeye sahip olduğu görülmektedir.

### **6.3. Sürekli Sistemde KIKU Üzerine VMR Boyarmaddesinin Biyosorpsiyonu**

Sürekli sistem de kemik unu-kitosan modifiye ürünü üzerine VMR boyarmaddesinin biyosorpsiyonu için akış hızı ve biyosorban miktarı parametreleri çalışılmıştır.

#### **6.3.1. Akış hızının etkisi**

Sürekli sistemde KIKU üzerine VMR boyarmaddesinin biyosorpsiyonu 0,5-3 mL dk<sup>-1</sup> akış hızında çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil.11' te görülmektedir.

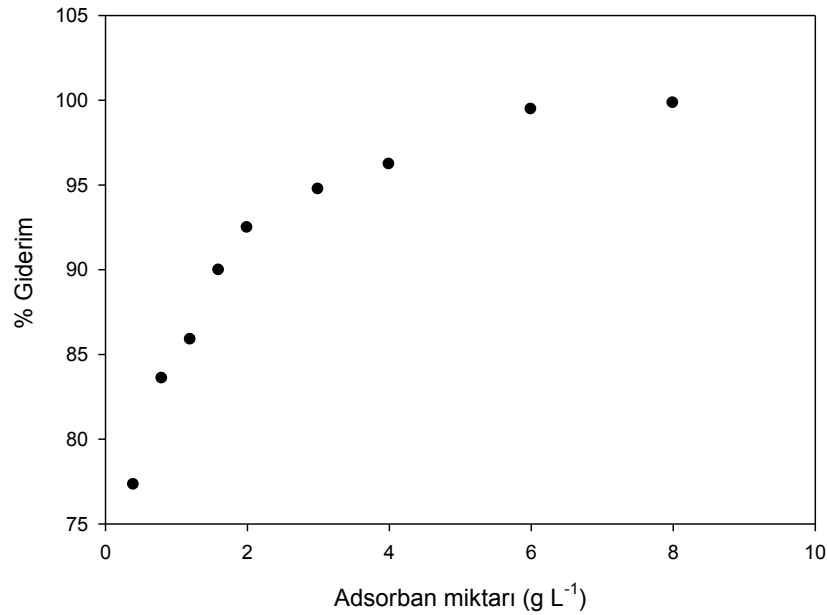


**Şekil 6.11.** Sürekli sistemde KIKU üzerine VMR boyar maddesinin biyosorpsiyonuna akış hızının etkisi

Şekil 6.11 incelendiğinde düşük akış hızlarında biyosorpsiyon kapasitesinin yüksek olduğu görülmektedir. Akış hızı arttırıldıkça biyosorpsiyon kapasitesinde büyük bir düşüşün olduğu gözlemlenmektedir. Bunun durum, düşük akış hızlarında biyosorban ile adsorbat daha fazla etkileşim içindeyken, daha yüksek akış hızlarında çok daha az etkileşim içinde olmasından ileri gelmektedir.

### 6.3.2. Biyosorban miktarının etkisi

Sürekli sistemde VMR boyarmaddesinin KIKU ile giderimine biyosorban miktarının etkisi 0,4-8 g L<sup>-1</sup> biyosorban miktarı aralığında çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 6.12' te görülmektedir.



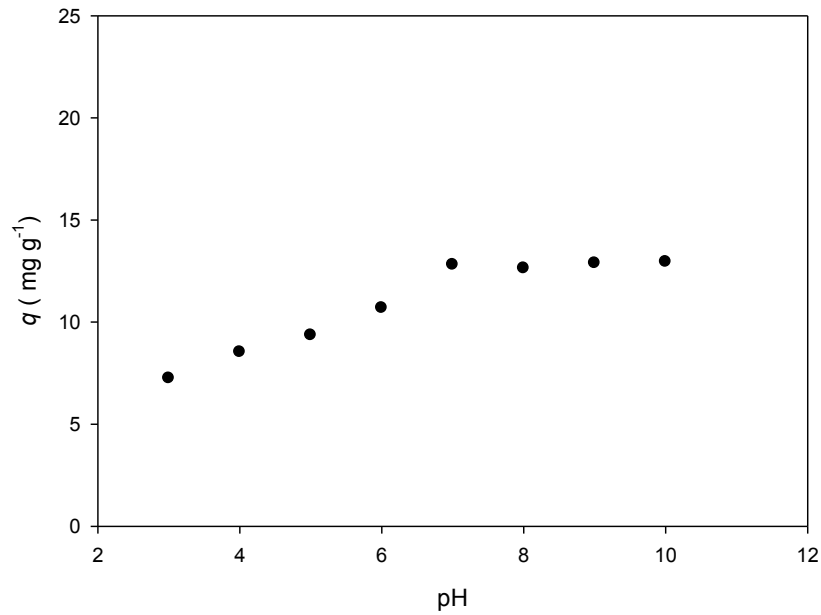
**Şekil 6.12.** Sürekli sistemde KİKÜ üzerine VMR boyar maddesinin biyosorpsiyonuna biyosorban miktarının etkisi

Şekil 6.12 incelendiğinde biyosorban miktarı arttırıldıkça boya gideriminin arttığı daha sonra da neredeyse sabitlendiği görülebilmektedir. Bu durum, biyosorban miktarı arttırıldıkça biyosorpsiyon yapacak yüzey sayısının arttığından kaynaklandığı söylenebilir.

#### 6.4. Kesikli Sistemde KİAK ile VMR Boyarmaddesinin Biyosorpsiyonu

##### 6.4.1. pH etkisi

Biyosorpsiyon yüzeydeki kimyasal grupların etkileşmesi ile gerçekleşen bir yüzey olayıdır. Yüzeydeki kimyasal grupları etkileyen en önemli parametre ise ortamın pH değeridir. Hedef molekül olarak kullanılan VMR boyarmaddesinin KİKÜ ile biyosorpsiyonuna pH etkisinin incelenmesi için pH 3-10 arasında değiştirilerek araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 6.13’de görülmektedir.

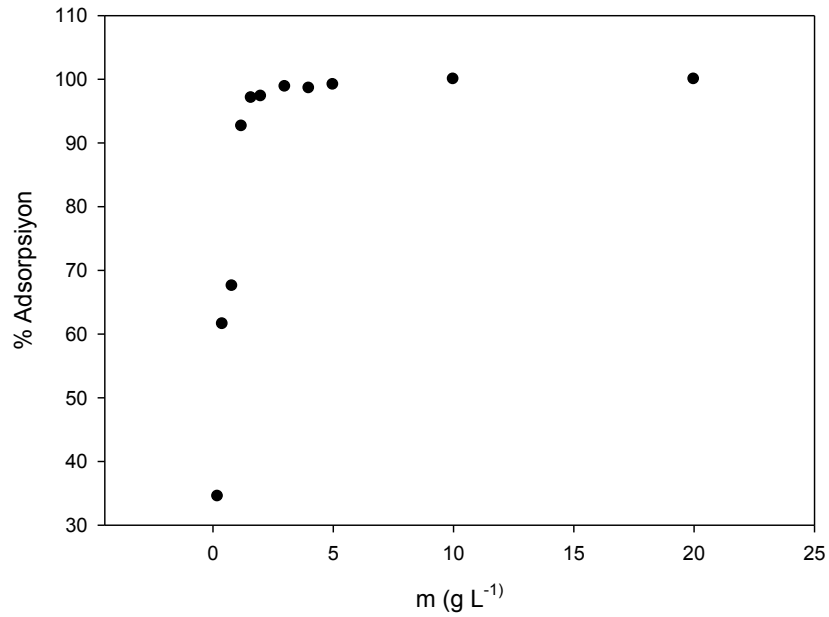


**Şekil 6.13.** KIAK üzerine VMR boyarmaddesinin biyosorpsiyonuna pH etkisi

Biyosorpsiyonun pH'a bağıllığı, KIAK biyokütlesinin yüzeyindeki fonksiyonel gruplar ile boya molekülleri arasındaki elektrostatik etkileşimle açıklanabilir. Ortamın pH'ı asidik değerlere doğru kaydıka, ortamda proton konsantrasyonunun artması nedeniyle biyosorbent yüzeyinde pozitif yük yoğunluğu artmaktadır. Aynı şekilde ortamın pH'ı bazik değerlere doğru kaydıka ortamdaki hidroksil konsantrasyonu artacaktır. Bu da pozitif yüklü boya molekülleri ile etkileşimi artırdığından biyosorpsiyon kapasitesi artmaktadır. Asidik pH değerlerinde ise biyosorbent yüzeyinde pozitif yük yoğunluğu arttığı için, bu durum pozitif yüklü boya moleküllerinin elektrostatik olarak itilmesine neden olmaktadır. Böylece asidik pH'larda biyosorpsiyon kapasitesinde bir düşüş gözlenmektedir. Şekilde görüldüğü gibi bazik pH'larda adsorpsiyon verimi neredeyse sabit kalmaktadır. Bundan sonraki çalışmalar boyanın orijinal pH'sında (pH=6,5) gerçekleştirilmiştir.

#### 6.4.2. Biyosorban miktarı etkisi

KIAK ile VMR boyarmaddesinin biyosorpsiyon verimine biyosorban miktarının etkisi 0,2-20 g L<sup>-1</sup> arasında çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 6.14' te görülmektedir.



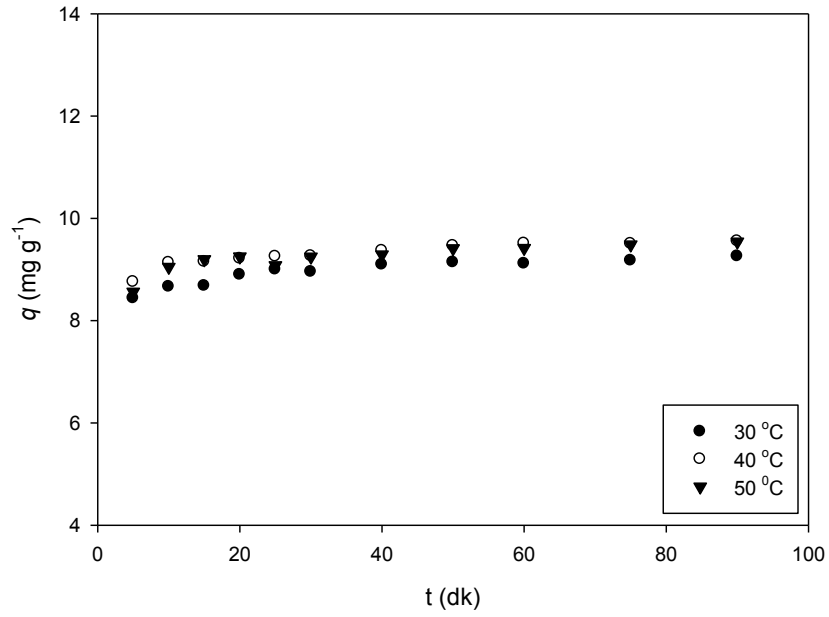
**Şekil 6.14.** KİAK üzerine VMR boyarmaddesinin biyosorpsiyonuna biyosorban miktarı etkisi

Biyosorban miktarının  $0,2 \text{ g L}^{-1}$  den  $2 \text{ g L}^{-1}$  ye artırılmasıyla % giderim oranı, % 34,48' den % 97,30'a artmaktadır.  $2 \text{ g L}^{-1}$  den sonraki değerler için % giderim oranında önemli bir artış görülememektedir. % giderim oranındaki bu artış artan biyosorban miktarıyla boyarmaddenin tutunabileceği yüzey sayısının artmasından meydana gelmektedir.

#### 6.4.3. Temas süresi ve sıcaklığın etkisi

KİAK ile VMR boyarmaddesinin biyosorpsiyonuna temas süresinin etkisi üç farklı sıcaklıkta ( $30, 40, 50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) 5-90 dk zaman aralığında incelenmiştir. Şekil 6.15 'ten de görüleceği gibi elde edilen sonuçlar, artan karıştırma süresi ile biyosorpsiyon kapasitesinin önce artıp sonra sabitlendiğini göstermektedir. Biyosorpsiyon dengesine 30 dakikada ulaşılmıştır.



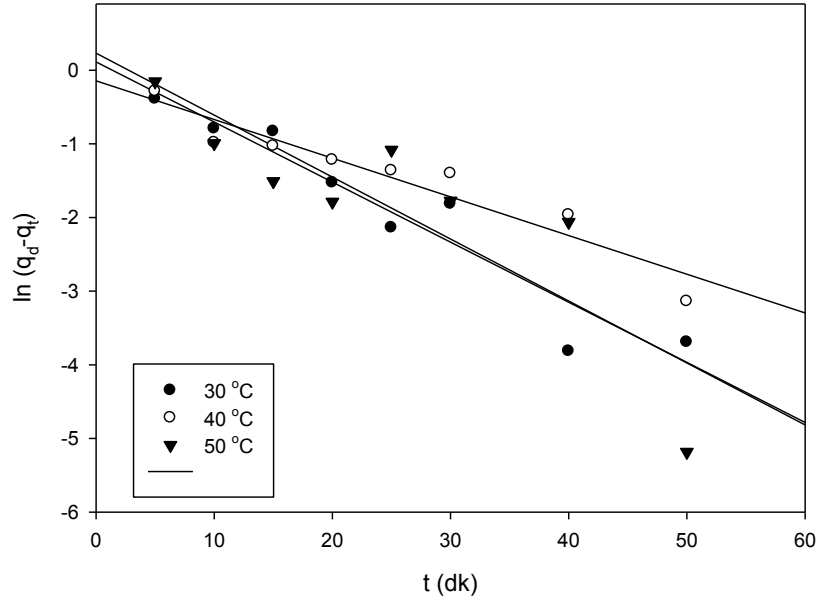


**Şekil 6.15.** KİAK üzerine VMR boyarmaddesinin biyosorpsiyonuna temas süresi ve sıcaklığın etkisi

Şekilden' de görüleceği gibi sıcaklığın arttırılması ile biyosorpsiyon kapasitesi çok az da bir miktar artmıştır. Ancak sıcaklık değişiminin biyosorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi belirgin değildir.

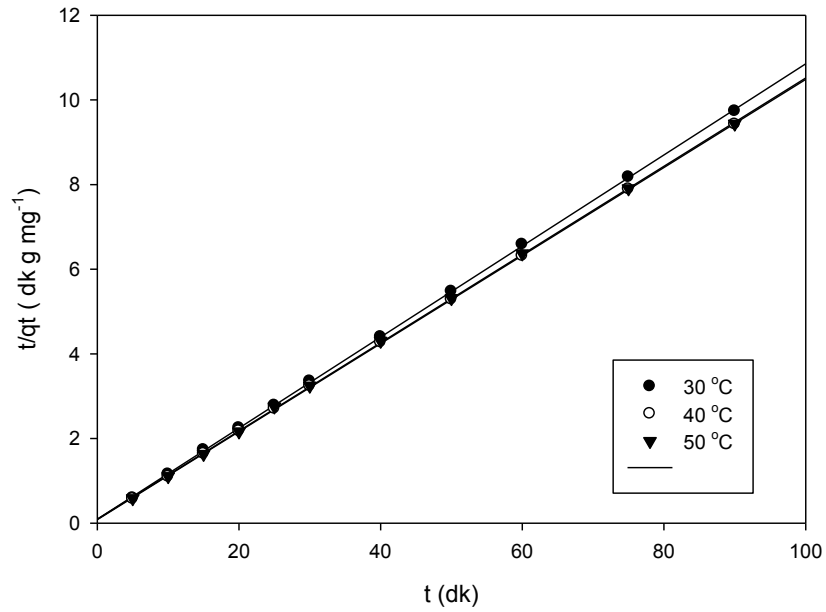
#### 6.4.4. Biyosorpsiyon kinetiği

Biyosorpsiyon verilerinin kinetik analizleri öncelikle bu işlemin modellenmesi ve endüstriyel skala da tasarlanabilmesi için gerekli bilgiler olan; biyosorpsiyon mekanizması, biyosorpsiyon hızı ve hız sınırlayıcı mekanizma adımı gibi önemli bilgilerin elde edilebilmesi için gereklidir (Şahinoğlu, 2013). KİAK ile VMR boyarmaddesinin biyosorpsiyonunun kinetik açıdan değerlendirilebilmesi için denge verileri yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden kinetik modeller ile tanecik içi difüzyon modellerine uygulanmıştır. Elde edilen grafikler Şekil 6.16, 6.17 ve 6.18' de; kinetik model sabitleri ise Çizelge 6.5' te sunulmuştur.



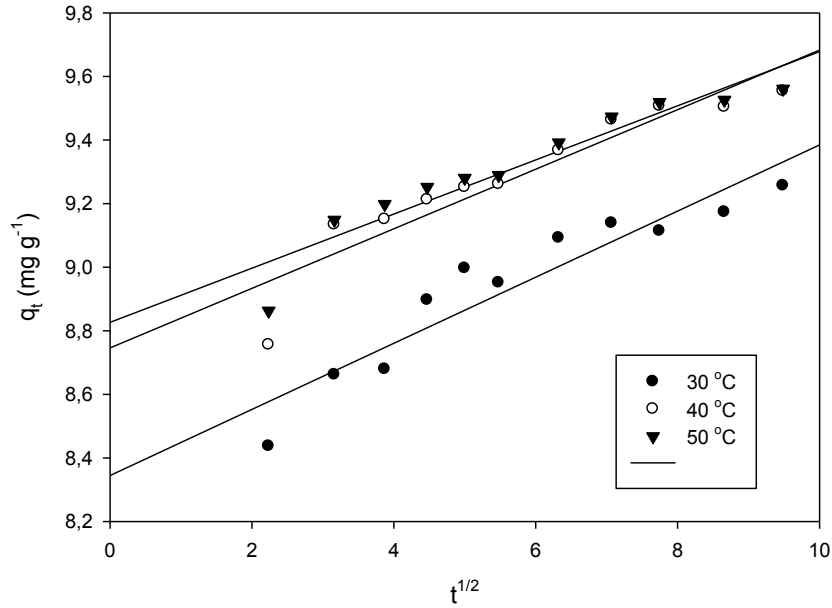
**Şekil 6.16.** KIAK üzerine VMR boyarmaddesinin biyosorpsiyonu için yalancı birinci dereceden kinetik model grafikleri

Deneysel bulguların Lagergren yalancı birinci dereceden kinetik modele uyarlanması ile elde edilen  $r^2$  değerleri 0,742-0,920 arasındadır. Biyosorpsiyonun yalancı birinci dereceden kinetik modele uygunluk gösterebilmesi için deneysel olarak elde edilen  $q$  değerleri ile teorik olarak hesaplanan  $q$  değerlerinin uyumluluk göstermesi gerekir. 30, 40 ve 50 °C için deneysel olarak bulunan  $q$  değerleri sırasıyla 8,95; 9,26 ve 9,29  $\text{mg g}^{-1}$  iken aynı sıcaklıklar için teorik olarak hesaplanan  $q$  değerleri 1,12; 0,87 ve 1,26  $\text{mg g}^{-1}$  dir. Deneysel olarak hesaplanan  $q$  değerleri ile teorik olarak hesaplanan  $q$  değerleri uyumluluk göstermediğinden biyosorpsiyonun yalancı birinci dereceden kinetik model üzerinden yürüdüğü söylenemez.



**Şekil 6.17.** KIAK üzerine VMR boyarmaddesinin biyosorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden kinetik grafikleri

KİAK ile VMR boyarmaddesinin biyosorpsiyonuna ilişkin elde edilen kinetik parametreler incelendiğinde biyosorpsiyonun yalancı ikinci dereceden kinetik modele uygunluk gösterdiği görülmektedir. Deneysel bulguların yalancı ikinci dereceden kinetik modele uygulanması ile elde edilen korelasyon sayıları 0,999' dur. Ayrıca deneysel olarak elde edilen  $q$  değerleri ile teorik olarak hesaplanan  $q$  değerleri birbirine oldukça yakındır. 30, 40 ve 50 °C için deneysel olarak bulunan  $q$  değerleri sırasıyla 8,95; 9,26 ve 9,29 mg g<sup>-1</sup> iken aynı sıcaklıklar için teorik olarak hesaplanan  $q$  değerleri 9,35; 9,62 ve 9,62 mg g<sup>-1</sup> dir. VMR' nin KIAK ile yalancı ikinci dereceden kinetik model üzerinden yürümesi biyosorban ile adsorbat arasında kimyasal bir etkileşimin söz konusu olabileceğini göstermektedir.



**Şekil 6.18.** KİAK üzerine VMR boyarmaddesinin biyosorpsiyonu için tanecik içi difüzyon kinetik grafikleri

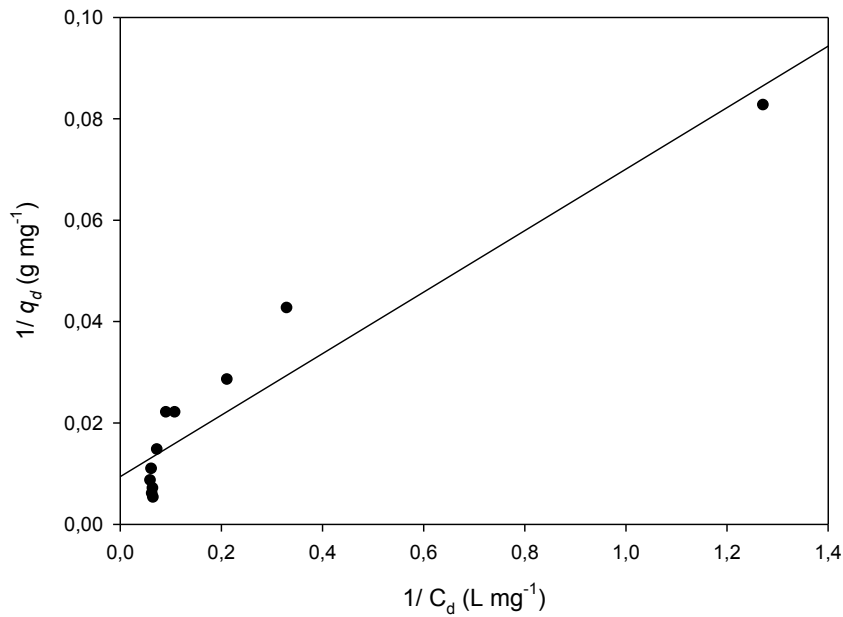
Webber-Morris' in partikül içi difüzyon kinetik modeli deneysel bulgulara uyarlandığında yüksek korelasyon sayıları elde edilmiştir. Ancak partikül içi difüzyona uyum olduğunun söylenebilmesi için elde edilen doğruların orijinden geçmesi gerekir. KİAK ile VMR boyarmaddesinin tanecik içi difüzyon grafiği olan Şekil 6.18 incelendiğinde böyle bir durumun söz konusu olmadığı görülmektedir. Bu nedenle KİAK ile VMR boyarmaddesinin biyosorpsiyonunun tanecik içi difüzyon modeline uymadığını söylemek mümkündür.

**Çizelge 6.5.** KİAK ile VMR boyarmaddesinin biyosorpsiyonu için kinetik parametreler

| Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Modeli |  |                             |         |
|--|--|-----------------------------|---------|
| t (°C)                                   | $k_1$ (dk <sup>-1</sup> )                      | $q_d$ (mg g <sup>-1</sup> ) | $r_1^2$ |
| 30                                       | $8,1 \times 10^{-2}$                           | 1,12                        | 0,920   |
| 40                                       | $5,2 \times 10^{-2}$                           | 0,87                        | 0,908   |
| 50                                       | $8,4 \times 10^{-2}$                           | 1,26                        | 0,742   |
| Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Modeli  |  |                             |         |
| t (°C)                                   | $k_2$ (g mg <sup>-1</sup> dk <sup>-1</sup> )   | $q_2$ (mg g <sup>-1</sup> ) | $r_2^2$ |
| 30                                       | $12,3 \times 10^{-2}$                          | 9,346                       | 0,999   |
| 40                                       | $13,2 \times 10^{-2}$                          | 9,615                       | 0,999   |
| 50                                       | $11,7 \times 10^{-2}$                          | 9,615                       | 0,999   |
| Tanecik İçi Difüzyon Kinetik Modeli      |  |                             |         |
| t (°C)                                   | $K_p$ (mg g <sup>-1</sup> dk <sup>-1/2</sup> ) | C (mg g <sup>-1</sup> )     | $r_p^2$ |
| 30                                       | 0,104  | 8,344                       | 0,885   |
| 40                                       | 0,093  | 8,746                       | 0,870   |
| 50                                       | 0,085  | 8,826                       | 0,902   |

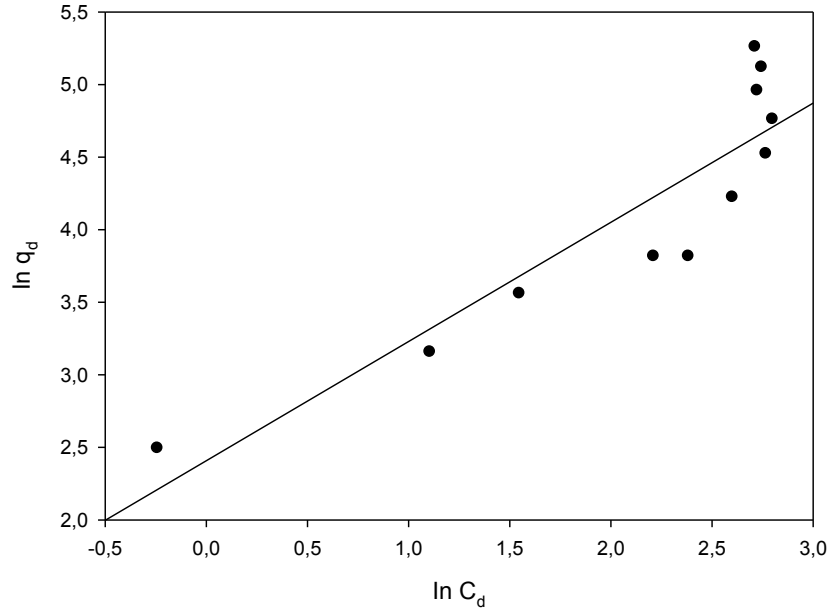
#### 6.4.5. Biyosorpsiyon izotermeleri

Kinetik deneylerden sıcaklığın biyosorpsiyonu önemli dereceden etkilemediği belirlendiğinden, izoterm modelleri sadece 30 °C' deki denge verilerine uygulanmıştır. KİAK ile VMR boyarmaddesinin biyosorpsiyonundan elde edilen deneysel veriler Langmuir, Freundlich ve Dubinin–Radushkevich izoterm modellerine uygulanmıştır. Elde edilen izoterm grafikleri Şekil 6.19, 6.20 ve 6.21' de; izoterm sabitleri ise Çizelge 6.6' da belirtilmiştir.



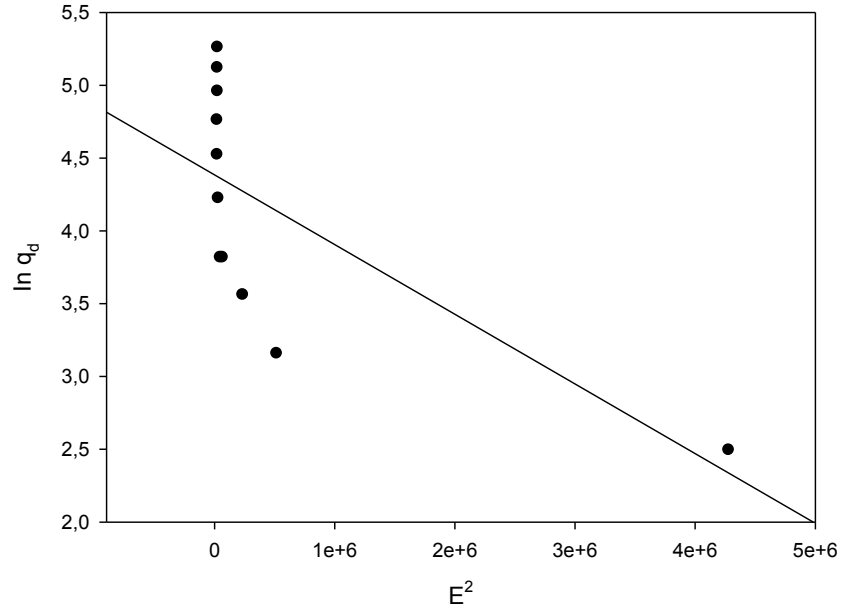
**Şekil 6.19.** KİAK üzerine VMR boyarmaddesinin biyosorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği

Deneysel verilerin Langmuir izotermine uygulanması ile elde edilen regresyon sayısı 0,905 gibi yüksek bir değerdir. Bu değer biyosorpsiyonun Langmuir izotermine uyumlu olduğunu gösterir. Langmuir izotermine uyumluluk biyosorpsiyonun tek tabakalı gerçekleştiğini ifade eder. Biyosorpsiyon enerjisini ifade eden  $K_L$  değeri 30 °C' de  $1,57 \times 10^{-2}$  L mg<sup>-1</sup> olarak hesaplanmıştır. Biyosorpsiyonun istemli olup olmadığını ifade eden  $R_L$  değeri ise aynı sıcaklık için 0 ile 1 arasında olduğu tespit edilmiştir.  $R_L$  değerinin 0 ile 1 arasında olması VMR' nin KİAK üzerine biyosorpsiyonunun istemli bir şekilde gerçekleştiğini ifade eder.



**Şekil 6.20.** KIAK üzerine VMR boyarmaddesinin biyosorpsiyonu için Freundlich izoterm grafiği

Çizelge 6.6' daki Freundlich izoterm sabitleri incelendiğinde 0,814 gibi bir regresyon sayısının elde edildiği görülmektedir. Bu regresyon sayısı KIAK ile VMR boyarmaddesinin biyosorpsiyonunun Freundlich izotermine uyumlu olmadığını gösterir. Biyosorpsiyon şiddetinin bir göstergesi olan  $n$  değerine bakıldığı zaman 1' den büyük bir sayısal değer elde edildiği görülmektedir. Biyosorpsiyon kapasitesiyle alakalı bir sabit olan  $K_F$  ise 11,11 L mg<sup>-1</sup> olarak hesaplanmıştır.



**Şekil 6.21.** KİAK üzerine VMR boyarmaddesinin biyosorpsiyonu için Dubinin–Radushkevich izoterm grafiği

D-R izotermi biyosorpsiyonların kimyasal ya da fiziksel bir yolla meydana geldiğini açıklayan bir izoterm modelidir. D-R izoterm modeli kullanılarak elde edilen izoterm sabitleri Çizelge 6.6' dan incelendiğinde çok düşük bir regresyon sayısının elde edildiği görülmektedir. Elde edilen bu düşük regresyon sayısı VMR' nin KİAK ile biyosorpsiyonunun bu izoterm modeline uyumlu olmadığını göstermektedir.

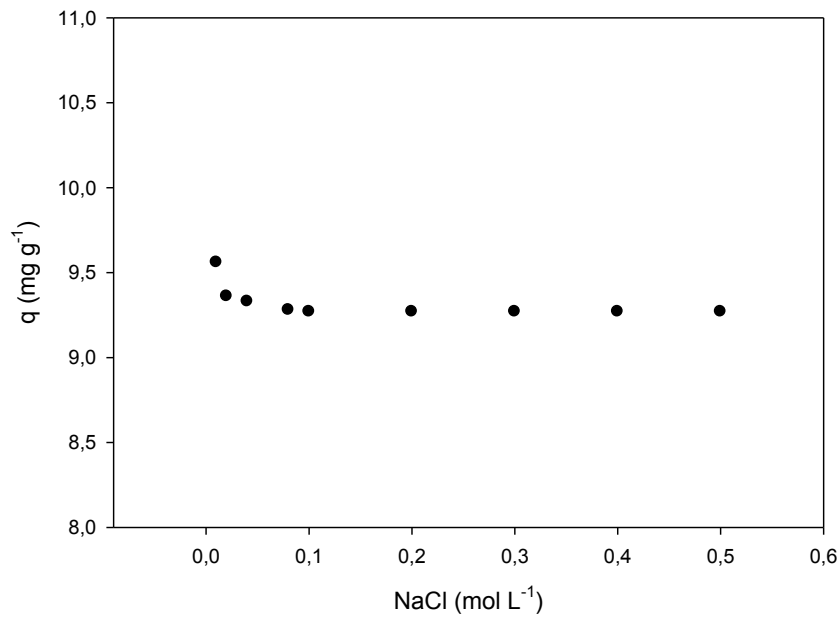


**Çizelge 6.6.** KIAK üzerine VMR boyarmaddesinin biyosorpsiyonu için izoterm sabitleri

| Langmuir İzoterm Modeli       |                                  |  |           |                           |
|-------------------------------|----------------------------------|--|-----------|---------------------------|
| t (°C)                        | $q_{\max}$ (mg g <sup>-1</sup> ) | $K_L$ (L mg <sup>-1</sup> )                  | $r_1^2$   | $R_L$                     |
| 30                            | 10,4                             | $1,57 \times 10^{-2}$                        | 0.905     | $1,59 \times 10^{-5}$     |
| Freunlich izoterm modeli      |                                  |  |           |                           |
| t (°C)                        | n                                | $K_f$ (L mg <sup>-1</sup> )                  | $r_1^2$   |                           |
| 30                            | 1,22                             | 11,111                                       | 0,814     |                           |
| Dubinin-Radushkevich izotermi |                                  |  |           |                           |
| t (°C)                        | $q_m$ (mg g <sup>-1</sup> )      | $\beta$ (mol <sup>2</sup> kJ <sup>-2</sup> ) | $r^2$ D-R | E (kJ mol <sup>-1</sup> ) |
| 30                            | 80,16                            | 4,789  | 0,482     | 0,32                      |

#### 6.4.6. İyonik şiddetin etkisi

Daha önceki çalışmalardan belirlenen optimum koşullar (çözeltinin orijinal pH' sı, 2 g L<sup>-1</sup> biyosorban miktarı, 30 dk temas süresi) kullanılarak iyonik şiddetin biyosorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla belirlenen optimum koşullar sabit tutularak 0,01-0,5 mol L<sup>-1</sup> derişim aralığında NaCl içeren çözeltiler ile biyosorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 6.22' de gösterilmiştir.

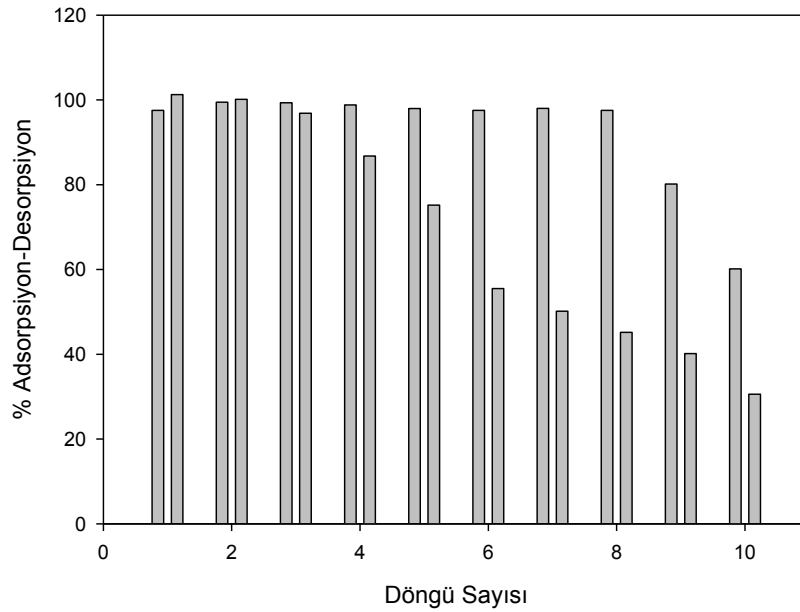


**Şekil 6.22.** KİAK üzerine VMR boyarmaddesinin biyosorpsiyonuna iyonik şiddetin etkisi

KİAK ile VMR boyarmaddesinin biyosorpsiyonuna iyonik şiddetin etkisi grafiği incelenecek olursa, NaCl eklenmesi ile biyosorpsiyon kapasitesinin az da olsa azaldığı görülmüştür. NaCl derişimi daha da arttırıldığında biyosorpsiyon kapasitesinin bir miktar daha azaldığı görülmektedir. İyon derişimi 0,01 mol L<sup>-1</sup>' den 0,5 mol L<sup>-1</sup>' ye arttırıldığında biyosorpsiyon kapasitesinin 9,6 mg g<sup>-1</sup>' den 9,2 mg g<sup>-1</sup>' ye düşmektedir.

#### 6.4.7. Desorpsiyon ve tekrar kullanılabilirlik

KİAK üzerine VMR boyarmaddesi ile yapılan biyosorpsiyon-desorpsiyon döngüsünün incelendiği çalışmanın sonuçları Şekil 6.23' te verilmiştir.



**Şekil 6.23.** KİAK üzerine VMR boyarmaddesinin biyosorpsiyon-desorpsiyon grafikleri

Şekilden görüldüğü gibi KİAK' ın biyosorplama özelliğini dokuzuncu döngüye kadar neredeyse kaybetmemiştir. Dokuzuncu döngüden sonra ise azalma görülmektedir. Bu durum KİAK' ın desorpsiyon veriminin olduğunu göstermektedir. Ayrıca ilk üç döngüden sonra desorpsiyon veriminin azaldığı gözlemlenmektedir.

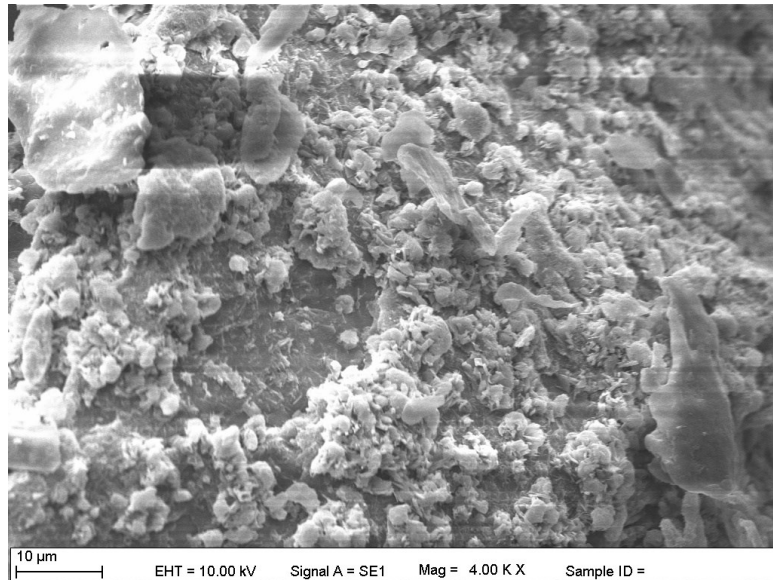
#### 6.4.8. Atık su uygulamaları

KİAK ile VMR boyarmaddesinin gerçek atık su ortamından uzaklaştırılmasını araştırmak için daha önce belirlenen optimum biyosorpsiyon koşullarında ( çözeltinin orijinal pH' sı, 3 g L<sup>-1</sup> biyosorban miktarı, 30 dk karıştırma süresi) 25 mg L<sup>-1</sup> VMR boyarmaddesi ihtiva eden gerçek atık suyla biyosorpsiyon denemeleri gerçekleştirilmiştir.

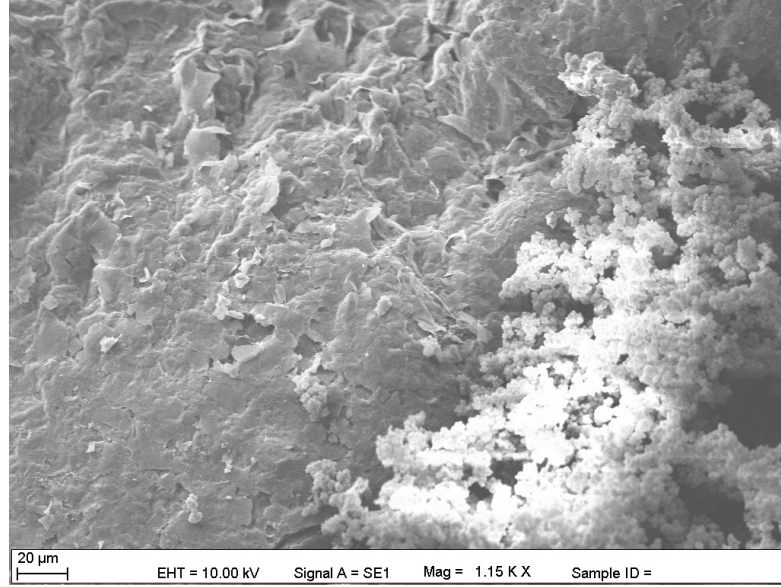
Gerçek atık su ortamında KİAK ile VMR boyarmaddesinin uzaklaştırılmasında %89,99 gibi bir giderim oranı elde edilmiştir. Bu % giderim oranı KİAK' ın atık sulu ortamdan VMR boyarmaddesinin uzaklaştırılmasında iyi bir biyosorban olarak kullanılabilir olduğu göstermektedir.

#### 6.4.9. SEM analizi

KİAK' ın biyosorpsiyondan önce ve sonra çekilen Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüleri Resim 6.3 ve 6.4' te gösterilmiştir.



**Resim 6.3.** KİAK' ın biyosorpsiyon öncesi SEM görüntüsü



**Resim 6.4.** K1AK' ın biyosorpsiyon sonrası SEM görüntüsü

K1AK' ın çekilen SEM görüntüleri incelendiğinde; biyosorpsiyondan önce K1AK yüzeyinin girintili çıkıntılı ve gözenekli bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Biyosorpsiyondan sonra ise VMR boyarmaddesinin gözenekleri doldurarak daha homojen bir yüzey oluşturduğu görülebilmektedir.

## 7. TARTIŞMA

Yapılan bu çalışmada; kemik unu ve ayçekirdeği kabukları kitosan ile modifiye edilip iki farklı biyosorban hazırlanarak biyosorpsiyon yöntemiyle sulu çözeltilerden Viktorya Mavisi R boyarmaddesinin uzaklaştırılması amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda en uygun biyosorbanlar seçilip; biyosorpsiyona pH, biyosorban miktarı, temas süresi ve sıcaklığın etkisi, iyonik şiddetin etkisi ve başlangıç adsorbat derişiminin etkisi çalışılarak optimum koşullar belirlenmiştir. Elde edilen deneysel verilerin kinetik ve izoterm analizleri yapılmıştır. Ayrıca VMR' nin biyosorpsiyon-desorpsiyon deneyleri de yapılarak boyarmaddenin tekrar kullanılabilirliği araştırılmıştır.

KİKU 'nun en uygun biyosorbanın belirlenmesi için yapılan çalışmalarda en iyi sonucu 1,5:1 (g kemik unu/ g kitosan) karışımı vermiştir. KİAK için yapılan en uygun biyosorbanın belirlenmesi çalışmalarında ise en iyi sonuç 1:1 (g ayçekirdeği kabuğu/ g kitosan) karışımı ile elde edilmiştir.

KİKU ile yapılan optimum pH' ın belirlenmesi çalışmalasında en uygun pH' ın VMR' nin orijinal pH' ı olan pH=6,5 olduğuna karar verilmiştir. KİAK ile yapılan pH çalışmalarında da en uygun pH' ın VMR' nin orijinal pH' sı (pH= 6,5) olduğu belirlenmiştir.

KİKU ile yapılan biyosorban miktarı çalışmalarında biyosorban miktarı 0,2 g L<sup>-1</sup> den 3 g L<sup>-1</sup> ye arttırılmasıyla biyosorpsiyon verimi % 20,23' den % 96,45' e arttığı, daha sonra ise sabitlendiği görülmüştür. Bu yüzden optimum biyosorban miktarı 3 g L<sup>-1</sup> olarak seçilmiştir. KİAK ile yapılan biyosorban miktarı çalışmalarında ise biyosorban miktarının 0,2 g L<sup>-1</sup> den 2 g L<sup>-1</sup> ye arttırılmasıyla % giderim oranı, % 34,48' den % 97,30'a artmaktadır. 2 g L<sup>-1</sup> den sonraki değerler için % giderim oranında önemli bir artış görülememektedir. Bu sebeple optimum biyosorban miktarı 2 g L<sup>-1</sup> olarak belirlenmiştir.

KİKU ile yapılan temas süresi çalışmalarında biyosorpsiyon dengesine 20 dk' da ulaşılmıştır. KİAK için ise biyosorpsiyon dengesine 30 dk' da ulaşılmıştır.

Deneysel verilerin kinetik modellere uygulanması ile elde edilen grafiklerden KİKÜ'nün yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyum sağladığı tespit edilmiştir. Yalancı ikinci dereceden elde edilen grafiklerin regresyon sayıları 0,999' dur. Ayrıca deneysel  $q$  değerlerinin teorik  $q$  değerleri ile uyum içerisindedir. 20, 30 ve 40 °C için deneysel olarak bulunan  $q$  değerleri sırasıyla 5,68; 6,43 ve 6,81 mg g<sup>-1</sup> iken aynı sıcaklıklar için teorik olarak hesaplanan  $q$  değerleri sırasıyla 6,02; 6,45 ve 6,85 mg g<sup>-1</sup> dir. KİAK için yapılan kinetik çalışmalarda ise biyosorpsiyonun 0,999' luk regresyon sayısı ile yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyduğu bulunmuştur. Ayrıca deneysel  $q$  değerleri ile teorik  $q$  değerleride birbirine yakındır. 30, 40 ve 50 °C için deneysel olarak bulunan  $q$  değerleri sırasıyla 8,95; 9,26 ve 9,29 mg g<sup>-1</sup> iken aynı sıcaklıklar için teorik olarak hesaplanan  $q$  değerleri 9,35; 9,62 ve 9,62 mg g<sup>-1</sup> dir. Her iki biyosorban için partikül içi difüzyon modeline uyumluluk gözlemlenmemiştir.

KİKÜ ile elde edilen deneysel verilerin Langmuir izoterm modeline uygulanması ile elde edilen farklı sıcaklıklardaki  $r^2$  değerleri 0,974-0,989 arasındadır. Elde edilen bu yüksek regresyon sayıları ile biyosorpsiyonun Langmuir izotermine uyumlu olduğunu söylenebilir. Langmuir izotermine uyumluluk, biyosorpsiyonun spesifik homojen yüzeylerde gerçekleştiğini ve VMR boyarmaddesinin KİKÜ üzerine tek tabaka halinde örtüldüğünü gösterir. Biyosorpsiyon enerjisine işaret eden  $K_L$  değerleri ise aynı sıcaklıklar için sırasıyla  $9,3 \times 10^{-3}$ ,  $4,8 \times 10^{-3}$  ve  $2,8 \times 10^{-3}$  L mg<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur. Diğer taraftan Langmuir izotermine özel bir karakteristiği olan boyutsuz ayırma faktörü  $R_L$  değerleri de tüm sıcaklıklar için hesaplanmıştır. Elde edilen tüm  $R_L$  değerleri 0 ile 1 arasındadır. Bu sonuç VMR boyarmaddesinin KİKÜ üzerine istemli bir şekilde biyosorbe olduğunu ifade etmektedir. KİAK ile elde edilen deneysel verilerin Langmuir izotermine uygulanması ile elde edilen regresyon sayısı 0,905 gibi yüksek bir değerdir. Bu değer biyosorpsiyonun Langmuir izotermine uyumlu olduğunu gösterir. Langmuir izotermine uyumluluk biyosorpsiyonun tek tabakalı gerçekleştiğini ifade eder. Biyosorpsiyon enerjisini ifade eden  $K_L$  değeri 30 °C' de  $1,57 \times 10^{-2}$  L mg<sup>-1</sup> olarak hesaplanmıştır. Biyosorpsiyonun istemli olup olmadığını ifade eden  $R_L$  değeri ise aynı sıcaklık için 0 ile 1 arasında olduğu tespit edilmiştir.  $R_L$  değerinin 0 ile 1 arasında olması VMR' nin KİAK üzerine biyosorpsiyonunun istemli bir şekilde gerçekleştiğini ifade eder.

KİKU ile elde deneysel veriler Freundlich izotermine uygulanması ile düşük regresyon sayıları elde edilmiştir. Bu durumda biyosorpsiyonun Freundlich izotermine uyum sağladığı söylenemez. Biyosorpsiyon şiddetinin bir göstergesi olan  $n$  değerlerinin 1' den büyük olması istemli bir biyosorpsiyonun varlığına işaret eder. Biyosorpsiyon kapasitesi ile alakalı bir sabit olan  $K_F$  değerleri ise her bir sıcaklık için sırasıyla 7,82; 6,74 ve 5,82 L mg<sup>-1</sup> olarak hesaplanmıştır. KİAK' ın Freundlich izoterm sabitleri incelendiğinde 0,814 gibi düşük bir korelasyon sayısının elde edildiği görülmektedir. Bu regresyon sayısı KİAK ile VMR boyarmaddesinin biyosorpsiyonunun Freundlich izotermine uyumlu olabileceği söylenemez. Biyosorpsiyon şiddetinin bir göstergesi olan  $n$  değerine bakıldığı zaman 1' den büyük bir sayısal değer elde edildiği görülmektedir.  $n$  değerinin 1' den büyük oluşu istemli bir biyosorpsiyonun gerçekleştiğini ifade eder. Her iki biyosorban için Dubinin-Radushkevich izotermine düşük regresyon sayıları elde edilmiş ve bu izoterm modeline uyumluluk gözlemlenmemiştir.

KİKU 'nun VMR biyosorpsiyonuna iyon etkisinin biyosorpsiyon kapasitesini düşürdüğü gözlemlenmiştir. NaCl derişiminin 0,01 mol L<sup>-1</sup> den 0,5 mol L<sup>-1</sup> ye artırılması ile biyosorpsiyon kapasitesi 6,5 mg g<sup>-1</sup> den 5,3 mg g<sup>-1</sup> a kadar düşmektedir. İyon şiddetindeki artış KİAK ile VMR boyarmaddesinin biyosorpsiyonunun biyosorpsiyon kapasitesini de düşürmüştür. İyon derişimi 0,01 mol L<sup>-1</sup> den 0,5 mol L<sup>-1</sup> ye artırıldığında biyosorpsiyon kapasitesinin 9,6 mg g<sup>-1</sup> den 9,2 mg g<sup>-1</sup> ye düşmektedir.

KİKU ve KİAK ile yapılan biyosorpsiyon-desorpsiyon çalışmalarında her iki biyosorban da biyosorplama özelliklerini dokuzuncu döngüye kadar neredeyse kaybetmemiştir. Bu durum KİKU ve KİAK' ın tekrar kullanılabilir olduğunu göstermektedir. Ayrıca 3. döngüden sonra her iki biyosorbanın desorpsiyon verimlerinin önemli ölçülerde azaldığı gözlemlenmiştir.

Gerçek atık su ortamında KİKU ve KİAK ile yapılan biyosorpsiyon çalışmalarında; KİKU için %90,40, KİAK için ise %89,99 giderim oranları elde edilmiştir. Bu



yüksek değerler gerçek atık su ortamında VMR boyarmaddesinin giderimi için her iki biyosorbanın da kullanılabilir olduğunu göstermektedir.

Her iki biyosorban için yapılan SEM analizlerinde biyosorpsiyondan önce biyosorban yüzeylerinin girintili çıkıntılı gözenekli bir yapıya sahip olduğu biyosorpsiyon sonrasında ise biyosorban yüzeylerinin VMR boyarmaddesi ile kaplandığını ve daha homojen bir yüzeye sahip oldukları görülmüştür.

Sonuçlar olarak tekstil atık sularından Viktorya Mavisı R boyarmaddesinin gideriminde KİKÜ ve KİAK' ın yüksek verimde, kolay elde edilebilir, maliyeti düşük bir biyosorbanlar olarak kullanılabilceği söylenebilir.

## KAYNAKLAR

- Akkoç, Y., 2011. Yer Fıstığı Kabuğu, Yer Fıstığı Kabuğu Kömürü ve Köpüğü Üzerine Cibacron Red C-2G' nin Adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kilis.
- Aksoy, Ö., 2012. Sulu Çözeltilerden Bazı Boyarmaddelerin ve Bakır Metalinin Uzaklaştırılmasında Yeni Bir Adsorplayıcı Olarak Nar Posasının Değerlendirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.
- Aksu, Z., Karabayır, G., 2008, Comparison of biosorption properties of different kinds of fungi for the removal of Gryfalan Black RL metal-complex dye. *Bioresource Technology*, 99, 7730-7741.
- Aksu, Z., 2004. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review, *Process Biochem.* 40, 997-1026.
- Anonim, 2011. Lambert-Beer Yasası (Sıvılar için), <http://biyokure.org/lambert-beer-yasasi/5639/>-(12.10.2014).
- Arslan, G., 2013. Yüzey Modifiyeli *Rhizopus arrhizus* ve Şeker Pancarı Küspesinin Anyonik ve Katyonik Boyarmadde Biyosorpsiyonunda Kullanılabilirliğinin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Auta, M., Hameed, B.H., 2011. Preparation of waste tea activated carbon using potassium acetate as an activating agent for adsorption of Acid Blue 25 dye. *Chemical Engineering Journal*, 171, 502-509.
- Aytaç, E., 2011. Elektrokoagülasyon Yöntemi Kullanılarak Tekstil Atıksularının Arıtımı. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Bahar, N., 2011. Şeker Pancarı Küspesi Modifiye Ürünleriyle Sulu Ortamlardan Bazı Boyar Maddelerin Giderilmesi. Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Banat, I.M., Nigam, P., Singh, D., and Marchant, R., 1996. Microbial decolourization of textile-dye containing effluents: a review. *Bioresour Technol*, 58, 217-27.
- Baran, E., 2012. Tekli ve İkili Sistemde Zeolit Yüzeyine Malachite Green ve Rhodamine B' nin Adsorpsiyonunun Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kilis.
- Başer, İ., İnanıcı, Y., 1990. Boyar Madde Kimyası, Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Yayınları, İstanbul, 2, 47-52, 35-37, 90-187.

- Bingöl, İ.S., 2013. Kitosan Partikül ile Atık Sulardan Sülfat Giderilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.
- Bozkan, H., 2012. Azo Boyalarının Zeytin Atığı (Pirina) Kullanılarak Adsorpsiyon Metodu İle Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Cardoso, N.F., Pinto, R.B., Lima, E.C., Calvete, T., Amavisca, C.V., Royer, B., Cunha, M.L., Fernandes, T.H.M., Pinto, I.S., 2011. Removal of remazol black B textile dye from aqueous solution by adsorption. *Desalination*, 269, 92-103.
- Cebecioğlu, F.N., 2010. Reaktif Orange 14 ve Reaktif Blue 2 Tekstil Boyalarının Beyaz Çürükçül Fungus *Lentinus concinnus* İle Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Cihan, H.Z., 2011. Karbon Nanotüp Üzerine Boyar Madde Zenginleştirilmesi ve Spektrofotometrik Tayini. Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
- Dağdelen, S., 2012. Remazol Brilliant Blue R Boyasının Sulu Çözeltilerden Uzaklaştırılması İçin Zeytin Posasının (Pirina) Adsorbent Olarak Kullanımının Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kilis.
- da Silva, L.G., Ruggiero, R., Gontijo, P. de M., Pinto, R.B., Royer, B., Lima, E.C., Fernandes, T.H.M., Calvete, T., 2011. Adsorption of Brilliant Red 2BE dye from water solutions by a chemically modified sugarcane bagasse lignin. *Chemical Engineering Journal*, 168, 620-628.
- Dalkıran, V., 2011. Kazein Yüzeyine Bazı Boyar Maddelerin Adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- Diniz, W., Weber, M.E., Volesky, B., Naja, G., 2008. Column biosorption of lanthanum and europium by *Sargassum*, *Water Research*, 42, 363–371.
- El Haddad, M., Slimani, R., Mamouni, R., Laamari M.R., Rafqah, S., Lazar, S., 2012b. Evaluation of potential capability of calcined bones on the biosorption removal efficiency of safranin as cationic dye from aqueous solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44, 13-18.
- Elemen, S., 2011. Nanokilin Reaktif Boyaları Adsorplama Özelliğinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Erdik, E., 2008. Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler. Gazi Kitabevi. Ankara, 531.
- Foo, K.Y., Hameed, B.H., 2011. Preparation and characterization of activated carbon from sunflower seed oil residue via microwave assisted  $K_2CO_3$  activation. *Bioresource Technology*, 102, 9794-9799.

- Freundlich, H.M.F., 1906, Über Die Adsorption in Lösungen. Zeitschrift für Physikalische Chemie (Leipzig) 57A, 385-470.
- Gadd, G.M., 2009. Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 84, 13–28.
- Gezergen Asma, S., 1998. Tekstil Sanayi Atıksularının Arıtılması Üzerine Bir Araştırma. Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- Gedikli, S., 2008. Çeşitli Makrofungus İzolatlarının Lakkaz Üretim Yetenekleri Açısından Değerlendirilmesi Ve Dekolorizasyon Uygulamalarında Kullanılabilirliği. Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir
- Girgin, M., 2011. *Pinus nigra* Kozalaklarında İmmobilize *Saccharomyces cerevisiae* Biyokütlesi İle Sulu Çözeltilerdeki Bazı Tekstil Boyar Maddelerinin Renk Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Gong, R., Ding, Y., Liu, H., Chen, Q., Liu, Z., 2005. Lead biosorption and desorption by intact and pretreated *Spirulina maxima* biomass. Chemosphere, 58, 125–130.
- Gözeten, İ., 2011. Bazı Boyar Maddelerinin (Alizarin Red S ve Metilen Kırmızısı) Aktif Karbon ve Silika Jel Üzerindeki Çözeltiden Adsorpsiyonunun ve Kinetiğinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- Gülecan, Ö., 2011. Boyar Madde İçeren Sulu Çözeltilerin Fotokatalitik Oksidasyonu: Bentonit ve Zeolit Minerallerinin Karşılaştırılması Kullanılması. Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik Ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- Gündüz, T., 2007. İnrümental Analiz. Gazi Kitabevi, Ankara, 1357.
- Güngörmedi, G., Şaşmaz, S., Aytar, P., Gedikli, S., Ünal, A., Çabuk, A., Kolankaya, N., 2009. *Trametes versicolor* biyokütlesi ile Reactive Red 198 boyarmaddesinin biyosorpsiyonu. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi, 12, 2.
- Halipçi, H.N., 2012. Bazı Tekstil Boyar Madde Atıklarının *Agaricus bisporus* Biyokütlesi Kullanılarak Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş.
- Hameed, B.H., Ahmad, A.A., 2009. Batch adsorption of methylene blue from aqueous solution by garlic peel, an agricultural waste biomass. Journal of Hazardous Materials, 164, 870-875.

- Ho, Y.S., Mackay, G., 1999. Pseudo-Second Order model for sorption process. *Process Biochemistry*, 34, 451-465.
- Ip, A.W.M., Barford, J.P., Mckay, G., 2010. A comparative study on the kinetics and mechanisms of removal of Reactive Black 5 by adsorption onto activated carbons and bone char. *Chemical Engineering Journal*, 157, 434-442.
- Kalemtaş G., 2002. Tekstilde Kullanılan Bazı Reaktif Boyaların Fungal Dekolorizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Kara, İ., 2012. Modifiye *S.albus* Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Reaktif Kırmızı 45 (RK45) Boyarmaddesinin Giderimi. Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Karakuş, S., 2011. Farklı Boyar Maddelerin Özel Hazırlanmış Adsorbanlar Üzerinde Adsorpsiyon Kinetiğinin ve Termodinamiğinin İncelenmesi. Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Kocaer, F.O., Alkan, U., 2002. Boyar madde içeren tekstil atıksularının arıtım alternatifleri. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 7, 1.
- Koçer, O., 2013. Zeytin Posası (Pirina) Üzerine Malaşit Yeşili' nin Sulu Çözeltiden Adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kilis.
- Kütükçüoğlu, Ş.B., 2011. Azo Boyarmaddelerinin Fenton Prosesi İle Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Lagergren, S., Svenska, B.K., 1898. About the theory of so-called adsorption of soluble substance. *Veternskapsakad Handlingar*, 24/4, 1-39.
- Langmuir, I., 1916. The constitution and fundamental properties of solids and liquids, *Journal of the American Chemical Society*, 38, 2221-2232.
- Mahmoodi, N.M., Hayati, B., Arami, M., Lan, C., 2011. Adsorption of textile dyes on *Pine cone* from colored wastewater: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Desalination*, 268, 117-125.
- Mercimek, H.A., 2007. *Trametes versicolor*' in Tekstil Boyalarının Gideriminde Kullanım Olanakları. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Osma, J.F., Saravia V., Toca-Herrera, J.L., Couto, S.R., 2007. Sunflower seed shells: A novel and effective low-cost adsorbent for the removal of the diazo dye

- Reactive Black 5 from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 147, 900-905.
- Ölmez, T., 1999. Tekstil Endüstrisinde Reaktif Boya Banyolarında Ozon İle Renk Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Özyay, G., 2012. Kabak Çekirdeği Kabuğu Kullanılarak Bomaplex Blue CR-L' nin Adsorpsiyonla Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Pandey, A., Singh, P., and Iyengar, L., 2006. Bacterial decolorization and degradation of azo dyes. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 59, 73–84
- Pourshakiba, M., 2012. Pirinç Kabuğu Külünden, Nano Gözenekli Kalsiyum Silikat Üretimi, Karakterizasyonu ve Ağır Metal Adsorpsiyonunda Kullanımı. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Robinson, T., Chandran, B., 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.
- Santos, A.B., Cervantes, F.J., van Lier J.B, 2007. Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobicbiotechnology. *Bioresource Technology*, 98, 2369-2385.
- Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A., 1998. Enstrümantal Analiz İlkeleri. Bilim Yayıncılık. Ankara, 849.
- Şahinoğlu, G., 2013. Perlit ve Mangan Oksit Modifiye Edilmiş Perlit Adsorbentleri Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Sb(III) İyonlarının Uzaklaştırılması İşleminin Fizikokimyasal Parametrelerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Tokat.
- Taner, T., 2006. Katyonik Alkiltrimetilamonyum Bromür Sürfaktantlar İle C.I. Reactive Orange 16 Etkileşimi. Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne.
- Thinakaran, N., Baskaralingam, P., Pulikesi, M., Panneerselvam, P., Sivanesan, S., 2008. Removal of Acid Violet 17 from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from sunflower seed hull. *Journal of Hazardous Materials*, 151, 316-322.
- Tsezos, M., 2001. Biosorption of metals. The experince accumulated and the outlookfor technology development. *Hydrometallurgy*, 59, 241–243.

- Tosun, İ., 2009. Alünit-Potasyum Klorür Karışımı Termal Bozunma Ürününün Sulu Çözeltilerden Boya ve Fosfat Gideriminde Kullanılabilirliği. Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Tunali Akar, S., Özcan, A.S., Akar, T., Özcan, A., Kaynak, Z., 2009. Biosorption of a reactive textile dye from aqueous solutions utilizing an agro-waste. *Desalination*, 249, 757-761.
- Uçar, B., 2009. Tekstil Atık Sularındaki Reaktif Boyaların Farklı Katı Atıklar Kullanılarak Adsorpsiyonla Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Uysal, C., 2011. Remazol Turkuaz Mavi Tekstil Boyar Maddesinin Sulu Çözeltilerden Elektrokoagülasyon Yöntemi İle Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- Wan Ngah, W.S., Ab Ghani, S., Kamari, A., 2005. Adsorption behaviour of Fe(II) and Fe (III) ions in aqueous solution on chitosan and cross-linked chitosan beads. *Bioresource Technology*, 96, 443-450.
- Weber, W.J. Morris, J.C. 1963. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division American Society of Civil Engineering*, 89, 31-60.
- Yıldız, M., 2010. Portakal Kabuğu Üzerine Mavi Tekstil Boyasının Adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne.
- Zorbay, F., 2010. Yer Fıstığı Kabuklarından Elde Edilen Sentetik Aktif Karbon İle Metilen Mavisini Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Soyadı, Adı : ÖZDEMİR, Naim  
Uyruğu : T.C.  
Doğum tarihi ve yeri : 18.09.1988 - Kayseri  
Medeni Hali : Bekar  
Telefon : 0506 279 86 09  
e-mail : ozdemir.naim@gmail.com

### Eğitim

| Derece | Eğitim Birimi                   | Mezuniyet Tarihi |
|--------|---------------------------------|------------------|
| Lisans | Hitit Üniversitesi/Kimya Bölümü | 2011             |
| Lise   | Gaziosmanpaşa Şefkat Koleji     | 2007             |

### İş Deneyimi

| Yıl  | Yer            | Görev    |
|------|----------------|----------|
| 2012 | Ravelli/Mintay | Kimyager |

### Yabancı Dil

İngilizce



