

T.C.
HİTİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KİTOSAN İLE İMMOBİLİZE EDİLMİŞ ATIK
BİYOKÜTLE ÜZERİNE ASİT KIRMIZI 1 (AK1)
BİYOSORPSİYONU**

Melda BOLAT

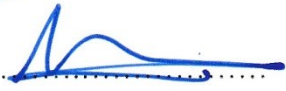
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMAN
Yrd. Doç. Dr. İlknur TOSUN SATIR

TEMMUZ 2015
ÇORUM

Melda BOLAT tarafından hazırlanan “Kitosan ile İmmobilize Edilmiş Atık Biyokütle Üzerine Asit Kırmızısı 1 (AR1) 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)

Doç. Dr. Naki ÇOLAK (Üye)

Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun 14/07/2015... tarih ve 2015./131 sayılı kararı ile Melda BOLAT’ ın 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 kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını beyan ederim.

Melda BOLAT

KİTOSAN İLE İMMOBİLİZE EDİLMİŞ ATIK BİYOKÜTLE ÜZERİNE ASİT KIRMIZISI 1 (AK1) BİYOSORPSİYONU

Melda BOLAT

HİTİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Temmuz 2015

ÖZET

Bu çalışmada, kitosan ile immobilize edilmiş yerfıstığı kabuğu (KİYK) üzerine bir azo boya olan Asit kırmızısı 1 (AK1)' in biyosorpsiyon şartları, kesikli ve sürekli sistemde incelenmiştir. Biyosorpsiyonun başlangıç pH'sı, biyosorban miktarı, başlangıç boya konsantrasyonu, yabancı iyon ve sıcaklık etkisi kesikli sistemde incelenmiştir. Çözelti akış hızı, biyosorban miktarı ve desorpsiyon parametreleri ise sürekli sistemde araştırılmıştır.

En uygun biyosorpsiyon koşullarını bulmak için yapılan deneylerde biyosorpsiyonun başlangıç pH'sı, biyosorban miktarı ve temas süresine bağlı olduğunu göstermektedir. Maksimum boyarmadde giderimi pH 2,0' da gerçekleşmiştir. 0,2 g L⁻¹ biyosorban miktarı ile % 84.5 AK1 boyarmaddesinin giderimi sağlanmıştır. Uygulanan kinetik modeller arasında, yalancı-ikinci-dereceden kinetik modeli biyosorpsiyon kinetiğini en iyi açıklayan modeldir. Sürekli sistemde gerçekleştirilen çalışmalarda, pH 2,0 da 0,2 g L⁻¹ biyosorban mktarı ile % 91.5 biyosorpsiyon verimine ulaşılmıştır.

Kesikli ve sürekli sistemde gerçekleştirilen gerçek atıksuyun kullanıldığı biyosorpsiyon çalışmaları, hazırlanan biyosorbanın gerçek uygulamalarda da etkili olabileceğini göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Biyosorpsiyon, Asit Kırmızısı 1, Yerfıstığı kabuğu, İmmobilizasyon, Kitosan

ACID RED 1 (AR1) BIOSORPTION ONTO CHITOSAN IMMOBILIZED WASTE BIOMASS

Melda BOLAT

HITIT UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

July 2015

ABSTRACT

In this study, biosorption conditions of an azo dye acid red 1 (AR1) onto chitosan immobilized peanut shell has been investigated in batch and continuous systems. The effect of initial pH, biosorbent amount, initial dye concentration, co-ion and temperature on the biosorption have been investigated in the batch system. The parameters of solution flow rate, biosorbent amount packed in column and desorption have been investigated in continuous system.

Optimization studies indicated that biosorption is depended to initial pH, biosorbent amount and contact time, maximum decolorization has been observed at pH 2,0. Biosorbent yield has been reached % 84,5 with 0,2 g L⁻¹ biosorbent amount. Among applied kinetic models, experimental pseudo-second-order kinetic model. Maximum biosorption yield is recorded as % 91,5 in continuous system carried out with 0,2 g L⁻¹ biosorbent amount and at pH 2,0. Batch and continuous system studies conducted with real wastewater indicated that the prepared biosorbent would be effective in real applications.

Keywords: Biosorption, Acid Red 1, Peanut shell, Immobilization, Chitosan

TEŞEKKÜR

Danışmanlığımı üstlenerek, çalışmalarım boyunca her türlü bilgisini, ilgisini ve hoşgörüsünü esirgemeyen, yardım ve katkılarıyla her zaman destek olan hocam Yrd. Doç. Dr. Sayın İlknur TOSUN SATIR'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca yardım ve katkılarıyla her zaman desteğini hissettiren hocam Doç. Dr. Sayın Dursun ALİ KÖSE'ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen her zaman yanımda olan annem İmran POLAT'a ve babam Nihat POLAT'a sonsuz teşekkürlerimi ve minnettarlığımı sunarım. Ayrıca her zaman var oldukları için şükrettiğim kardeşlerim Fatma Yıldız POLAT'a ve Buse POLAT'a teşekkürlerimi sunarım. Destek ve hoşgörüleriyle kendimi iyi hissetmemi sağlayan Rahime YILDIRIM'a ve Sıddık YILDIRIM'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Hayatımda desteğini ve hoşgörüsünü esirgemeyen hep yanımda olan Ercan YILDIRIM'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca yanımda olan, destekleri ve dostluklarıyla kendimi iyi hissetmemi sağlayan arkadaşlarım Naim ÖZDEMİR'e, Tuğba DEMİR'e, Özge DAĞLI'ya ve Samire BALTA'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Bilgisi ve hoşgörüsüyle bana hep destek olan yardımlarını benden esirgemeyen Şevki KURTULUŞ'a ve Dilek KURTULUŞ'a sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

| | Sayfa |
|--|--------------|
| ÖZET..... | iv |
| ABSTRACT..... | v |
| TEŞEKKÜRLER..... | vi |
| İÇİNDEKİLER..... | vii |
| ÇİZELGELER DİZİNİ..... | x |
| ŞEKİLLER DİZİNİ..... | xi |
| RESİMLER DİZİNİ..... | xiii |
| SİMGELER VE KISALTMALAR..... | xiv |
| 1. GİRİŞ..... | 1 |
| 2. BOYARMADELER..... | 6 |
| 2.1. Boyarmaddelerin Genel Özellikleri..... | 6 |
| 2.2. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması..... | 8 |
| 2.2.1. Boyarmaddelerin çözünürlüklerine göre sınıflandırılması..... | 8 |
| 2.2.2. Boyarmaddelerin boyama özelliklerine göre sınıflandırılması..... | 9 |
| 2.2.3. Boyarmaddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması..... | 11 |
| 3. TEKSTİL ATIKSULARI VE ÖZELLİKLERİ..... | 13 |
| 3.2. Tekstil Atıksularının Arıtım Yöntemleri..... | 16 |
| 3.2.1. Mekanik arıtma..... | 16 |
| 3.2.2. Kimyasal arıtma..... | 16 |
| 3.2.3. Biyolojik arıtma..... | 16 |
| 3.3. Tekstil Atıksularından Boyarmadde Uzaklaştırılmasında Kullanılan Yöntemler..... | 17 |
| 3.3.1. Biyosorpsiyon..... | 19 |
| 3.3.2. Kimyasal oksidasyon..... | 19 |
| 3.3.3. Membran ayırma yöntemleri..... | 20 |
| 3.3.4. Koagülasyon ve flokülasyon..... | 21 |
| 3.3.5. Anaerobik arıtım..... | 21 |

| | Sayfa |
|---|--------------|
| 4. ADSORPSİYON VE BİYOSORPSİYON | 22 |
| 4.1. Adsorpsiyon Teorisi | 22 |
| 4.2. Biyosorpsiyon..... | 26 |
| 4.2.1. Biyosorpsiyona etki eden faktörler | 29 |
| 4.2.2. Biyosorpsiyon termodinamiği | 31 |
| 4.2.3. Biyosorpsiyon kinetiği | 31 |
| 4.2.4. Biyosorpsiyon izotermeleri | 34 |
| 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR | 40 |
| 5.1. Biyosorbanın hazırlanması | 40 |
| 5.1.2. Boyarmadde çözeltilerinin hazırlanması | 41 |
| 5.2. Kullanılan Cihazlar..... | 42 |
| 5.2.1. pH metre | 42 |
| 5.2.2. Analitik terazi | 42 |
| 5.2.3. Saf su cihazı | 42 |
| 5.2.4. UV spektrofotometresi..... | 42 |
| 5.2.5. Peristaltik pompa | 42 |
| 5.2.6. Etüv | 42 |
| 5.2.7. Öğütücü..... | 42 |
| 5.3.1. Kesikli sistemde KİYK ile AK1 biyosorpsiyonu için en uygun koşulların belirlenmesi..... | 43 |
| 5.3.2. Sürekli sistemde AK1 boyarmaddesi biyosorpsiyonu | 44 |
| 5.4. Kesikli ve Sürekli Sistemde Atıksu Uygulamaları | 45 |
| 5.5. Biyosorpsiyon Kapasitesi ve Veriminin Hesaplanması | 45 |
| 6. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA | 47 |
| 6.1. Uygun Biyosorban Seçimi..... | 47 |
| 6.2. Kesikli Sistemde KİYK ile AK1 Biyosorpsiyonu..... | 49 |
| 6.2.1. pH'ın etkisi | 49 |
| 6.2.2. Biyosorban miktarının etkisi..... | 50 |
| 6.2.3. Biyosorpsiyon denge süresi ve sıcaklığın etkisi | 51 |
| 6.2.4. Biyosorpsiyon kinetiğinin belirlenmesi | 52 |
| 6.3. Biyosorpsiyon İzotermeleri | 57 |
| 6.4. Termodinamik Parametreler | 62 |

| | Sayfa |
|---|--------------|
| 6.5. İyonik Şiddetin Etkisi | 62 |
| 6.6. Desorpsiyon Ve Tekrar Kullanılabilirlik..... | 64 |
| 6.7. Gerçek Atıksu..... | 64 |
| 6.8. Sürekli Sistemde KIYK ile AK1 Boyasının Biyosorpsiyonu | 65 |
| 6.8.1. Akış hızı..... | 65 |
| 6.8.2. Biyosorban miktarının etkisi..... | 66 |
| 6.8.3. Desorpsiyon ve tekrar kullanılabilirlik | 67 |
| 6.9. Gerçek Atıksu Uygulaması | 68 |
| 7. SONUÇLAR | 71 |
| KAYNAKLAR | 72 |

ÇİZELGELER DİZİNİ

| Çizelge | Sayfa |
|---|-------|
| Çizelge 2.1. Kromofor gruplar ve Okzokrom gruplar | 7 |
| Çizelge 3.1. Boyarmadde arıtma yöntemlerin avantaj ve dezavantajları..... | 18 |
| Çizelge 4.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması..... | 25 |
| Çizelge 4.2. Biyosorpsiyon çalışmalarında kullanılan çeşitli biosorbanlar | 28 |
| Çizelge 4.3. R_L değerleri ve izoterm tipleri | 37 |
| Çizelge 6.1. Farklı oranlarda hazırlanan biyosorbanların AK1 boyarmaddesi ile biyosorpsiyon kapasiteleri | 48 |
| Çizelge 6.2. AK1 İle KİYK Biyosorpsiyonunda Kinetik Model Sabitleri | 56 |
| Çizelge 6.3. AK1 ile KİYK biyosorpsiyonunda izoterm modellerin parametreleri .. | 60 |
| Çizelge 6.4. Çeşitli biyosorbent materyalleri ile bazı reaktif boyarmaddelerin biyosorpsiyonuna ait örnekler..... | 61 |
| Çizelge 6.5. KİYK ile AK1 boyası biyosorpsiyonunda kesikli ve sürekli sistemde gerçek atıksu uygulaması..... | 68 |

ŞEKİLLER DİZİNİ

| Şekil | Sayfa |
|---|-------|
| Şekil 2.1. Reaktif Boyarmaddenin Kimyasal Yapısının Şematik Olarak Gösterimi . | 10 |
| Şekil 3.1. Tekstil Atıksularının Görünümü..... | 15 |
| Şekil 4.1. Adsorplanan ve adsorplayan..... | 22 |
| Şekil 4.2. Adsorpsiyon Mekanizması | 23 |
| Şekil 4.3. Langmuir İzoterm Modeli..... | 35 |
| Şekil 4.4. Maksimum doyma noktasında yüzeyde biyosorplanan madde miktarı..... | 35 |
| Şekil 4.5. Freundlich İzoterm Grafiği | 38 |
| Şekil 5.1. Asit kırmızısı 1 boyarmaddesinin kimyasal yapısı..... | 41 |
| Şekil 6.1. AK1 boyarmaddesinin KİYK ile biyosorpsiyonuna pH'ın etkisi | 50 |
| Şekil 6.2. Kesikli sistemde AK1 boyarmaddesinin KİYK ile biyosorpsiyonuna biyosorban miktarı ile değişimi..... | 51 |
| Şekil 6.3. AK1 boyarmaddesinin KİYK biyosorbanı ile biyosorpsiyonuna karıştırma süresi ve sıcaklığın etkisi. | 52 |
| Şekil 6.4. KİYK ile AK1 boyarmaddesi biyosorpsiyonu için yalancı birinci dereceden kinetik grafikleri..... | 53 |
| Şekil 6.5. KİYK ile AK1 boyarmaddesinin farklı sıcaklıklardaki biyosorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden kinetik grafiği | 54 |
| Şekil 6.6. KİYK üzerine AK1 boyarmaddesinin farklı sıcaklıklarda ki biyosorpsiyonu için tanecik içi difüzyon kinetik grafiği..... | 55 |
| Şekil 6.7. KİYK ile AK1 boyarmaddesinin biyosorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği | 57 |
| Şekil 6.8. KİYK ile AK1 boyarmaddesinin biyosorpsiyonu için Freundlich izoterm grafiği | 58 |
| Şekil 6.9. KİYK ile AK1 boyarmaddesi biyosorpsiyonu için D-R izoterm grafiği... .. | 59 |
| Şekil 6.10. KİYK ile AK1 biyosorpsiyonuna tuz derişiminin etkisi | 63 |
| Şekil 6.11. KİYK ile AK1 boyarmaddesinin biyosorpsiyon - desorpsiyon döngüsü | 64 |
| Şekil 6.12. Sürekli sistemde KİYK ile AK1 boyasının biyosorpsiyonuna akış hızının etkisi | 65 |

| Şekil | Sayfa |
|---|--------------|
| Şekil 6.13. Sürekli sistemde KIYK ile AK1 biyosorpsiyonuna biyosorban miktarının etkisi | 66 |
| Şekil 6.14. Sürekli sistemde KIYK biyosorbanı İle AK1 boyarmaddesi biyosorpsiyon-desorpsiyon grafikleri..... | 67 |
| Şekil 6.15. İmmobilize biyosorbanın; (a) AR1 biyosorpsiyonu öncesinde ve (b) AR1 | 70 |

RESİMLER DİZİNİ

| Resim | Sayfa |
|---|--------------|
| Resim 5.1. Yerfıstığı kabuğunun immobilizasyon süreci..... | 40 |

SİMGELER VE KISALTMALAR

| Simgeler | Açıklamalar |
|--------------------|--|
| $^{\circ}\text{C}$ | Santigrat derece |
| C_0 | Maddenin başlangıç konsantrasyonu |
| C_e | Denge halinde çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu |
| K | Kelvin derece |
| K_F | Biyosorpsiyon kapasitesi ile ilgili Freundlich sabiti |
| K_L | Langmuir izoterm sabiti |
| n | Freundlich izoterm modelinin biyosorpsiyon yoğunluğu ile ilgili sabiti |
| pH | Çözeltideki hidrojen iyonu molar derişiminin eksi logaritması |
| q_m | Maksimum tek tabakalı biyosorpsiyon kapasitesi |
| R_L | Langmuir izoterm modelinin ayırma faktörü |
| | |
| Kisaltmalar | Açıklamalar |
| μm | Mikrometre |
| AK1 | Acid Red 1 |
| D.S.İ | Devlet Su işleri |
| dk | Dakika |
| KİYK | Kitosanla immobilize edilmiş yarfıstığı kabuğu |

1. GİRİŞ

Dünya nüfusunun artışına bağlı olarak artan ihtiyaçlar, beraberinde endüstriyel gelişmeleri de getirmiştir. Yaşam standartlarını yükseltmek amacıyla gerçekleştirilen endüstriyel faaliyetler neticesinde, önemli çevresel kirlilikler ortaya çıkabilmektedir. Bu çevresel problemlerin önemli bir kısmında çevreye kontrolsüz salınan boyarmaddeler oluşturmaktadır.

Boyarmaddelerin, endüstriyel kullanım alanlarının artması, endüstriyel işlem sonunda oluşan atıksuların renk yükünün artmasına neden olmaktadır. Bu atıksuların arıtılmadan çevreye salınması, alıcı su ortamının doğal görünümünü bozar ve su ekosisteminde tahribata neden olmaktadır. Bu tip atık suların canlı sistemler üzerinde de ve toksik etkileri söz konusu olabilmektedir.

Dünyada özellikle tekstil endüstrisinde hızlı bir gelişim olduğu göz önüne alınırsa, oluşan renkli atıksuların arıtılması çevre ve insan sağlığı açısından büyük önem taşımaktadır. Tekstil endüstrisi atıksuyunun, hacminin yüksek olduğu ve kullanılan kimyasal maddelere ve boyarmaddelere bağlı olarak karmaşık bir yapıya sahip olduğu bilinmektedir (Gönder ve Barlas, 2005).

Tekstil endüstrisinde kullanılacak boyarmaddelerin çeşitli kimyasallara, deterjanlara, ışığa ve ısıya dayanıklı olarak üretilmesi, bu ürünlerin biyolojik olarak parçalanmasını zorlaştırmaktadır. Ayrıca boyarmaddelerin küçük miktarlarının bile, oldukça büyük su ortamında kirlilik yarattığı düşünüldüğünde, renk yükü çok ve biyolojik olarak parçalanması güç olan bu atıksuların, doğal süreçlerde arıtmasının oldukça güç olacağı ya da uzun süreler alacağı anlaşılabilmektedir. Boyarmaddenin, kanserojenik ve mutajenik etkilerinin yanısıra alıcı ortamdaki estetik görünümü bozmalarında diğer bir problemdir. görülecek bununla birlikte alıcı ortamdaki estetik görünüm yok olacaktır. Tekstil atıksuyunun bu faktörleri suyun yeniden kullanımını kısıtlamaktadır (Gönder ve Barlas, 2005).

Özellikle içerisinde aromatik amin barındıran azo boyarmaddeler yüksek karmaşık kimyasal yapıya sahip olmaları sebebiyle, biyolojik olarak indirgenemedikleri için

atıksulardan giderilmeleri oldukça zordur ve bu sebeple doğal çevreye büyük zararlar verirler (Gökkuş, 2006).

Boyarmadde gideriminde kullanılan biyosorpsiyon prosesi en çok tercih edilen ve arıtma performansı en yüksek olan metottur (Derbyshire ve ark., 2001; Jain ve ark., 2003; Hoand McKay, 2003). Biyosorpsiyonla renk gideriminde kullanılan en önemli biyosorban aktif karbondur. Yüzey alanının genişliği sayesinde sahip olduğu yüksek adsorplama kapasitesine karşın eldesinin oldukça pahalı olması sebebiyle maliyeti düşürmek için bir çok alternatif ucuz biyosorban üzerinde çalışılmaktadır (Montanher ve ark., 2005).

Bu çalışmada, sulu çözeltilerden tekstil endüstrisinde kullanılan boyarmaddelerden Asit kırmızısı 1 (AK1)'in giderimine yönelik alternatif bir biyosorban hazırlanması amaçlanmıştır. Bu doğrultuda atık bir materyal olan yarfıstığı kabuğu, kitosanla immobilize edilmiş ve geliştirilen biyosorban üzerine boyarmaddenin biyosorpsiyonu kesikli ve sürekli sistemde incelenmiştir. Bu amaçla kesikli sistemde pH, biyosorban miktarı, temas süresi, adsorbat derişimi, tuz etkisi, biyosorpsiyon-desorpsiyon döngüsü ve sıcaklık; sürekli sistemde ise akış hızı, biyosorban miktarı ve biyosorpsiyon - desorpsiyon döngüsü gibi biyosorpsiyona etki eden parametreler araştırılmıştır. Elde edilen veriler kinetik ve izoterm modelleri ile değerlendirilmiştir. Ayrıca sürekli ve kesikli sistemde gerçek atıksu ortamında biyosorpsiyon çalışması gerçekleştirilmiştir.

Biyosorpsiyon, biyosorban olarak biyolojik malzemeleri kullanan bir süreçtir. Atıksulardan ağır metaller ve boyarmaddelerin giderilmesi için geleneksel yöntemlere alternatif bir yöntem olarak çeşitli araştırmacılar tarafından incelenmiştir (Yu ve ark., 1999; Jeon ve ark., 2001).

Akar ve arkadaşları (2013) reaktif red 2 (RR2) tekstil boyarmaddesinin atıksulardan giderimi için şeker pancarı küspesi ile amonyum tuzunu immobilize etmişlerdir. Başlangıç pH'sı, temas süresi, biyosorban konsantrasyonu ve başlangıç boyarmadde konsantrasyonunu kesikli sistemde incelemişlerdir. Biyosorpsiyon denge verileri hesaplanan sonuçların yalancı ikinci derece kinetik modeline ve Langmuir izoterm modeline uygun olduğu görülmüştür. Termodinamik veriler incelendiğinde, sıcaklık

ile biyosorbanın biyosorpsiyon kapasitesinin arttığı ve reaksiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini görmüşlerdir.

Meng ve arkadaşları (2013) yerfıstığı kabuğunu immobilize ederek sürekli ve kesikli sistemlerde Cr ağır metalinin biyosorpsiyonunu araştırmışlardır. Maksimum biyosorpsiyon kapasitesinin 25 °C sıcaklıkta %93,9 olduğu belirlenmiştir. Biyosorpsiyon işleminin endotermik gerçekleştiğini gözlemlemişlerdir. Elde edilen verilerden immobilize edilmiş yerfıstığı kabuğu biyosorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik modeline ve Langmuir izoterm modeline uyum sağladığını gözlemlemişlerdir.

Couto ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, sulu çözeltilerden reaktif black 5 anyonik azo boyasının atıksulardan giderimi için maliyeti düşük olan ayçiçeği çekirdeği kabuğu ve mandalina kabuğu ile çalışmışlardır. Yapılan çalışmada ayçiçeği çekirdeği kabuklarının biyosorpsiyon veriminin %85 mandalina kabuklarının biyosorpsiyon veriminin %71 olduğu, ay çekirdeği kabuklarının renk gideriminin mandalina kabuklarına göre daha fazla olduğu gözlemlemişlerdir. Elde edilen verilerden hesaplanan sonuçların yalancı ikinci derece kinetik modeli ve Freundlich izoterm modeli ile uyumlu olduğunu görmüşlerdir.

Ardejani, Shafaei ve arkadaşları (2007) sulu çözeltilerden acid red 80 boyarmaddesinin badem ile giderimini incelemişlerdir. Başlangıç pH'ı, kabuk çeşidi (iç, dış ve karışık kabuklar) ve başlangıç adsorbat derişimi parametrelerini araştırmışlardır. Maksimum boyarmadde giderim miktarını %97 olarak bulmuşlardır. Maksimum boyarmadde giderimini karışık kabuklar için daha etkin olduğunu ve biyosorpsiyon mekanizmasına pH'ın önemli bir etkisinin olmadığını görmüşlerdir.

Danesvar ve arkadaşları (2014) asit mavi 25 tekstil boyasının sulu çözeltilerden ve gerçek atıksulardan uzaklaştırılmasında karides kabuğu biyosorbanını kullanmışlardır. Başlangıç pH'ı, biyosorban miktarı, temas süresi, sıcaklık ve iyonik şiddetin etkisini kesikli sistemde incelemişlerdir. Elde edilen veriler kullanılarak biyosorpsiyonun işleminin yalancı ikinci derece kinetik modeli ve Temkin, Freundlich ve Langmuir izoterm modelleri ile uyumlu olduğu görmüşlerdir.

Akar ve Tuna (2013), basic blue 9 tekstil boyasının sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında sitrik asitle immobilize edilmiş Thuja orientalis biyosorbanının biyosorpsiyon kapasitesini kesikli ve sürekli sistemde incelemiştir. Optimum koşulları belirleyebilmek için pH, temas süresi, biyosorban miktarı, akış hızı gibi parametreleri incelemiştir. İmmobilize edilmiş biyosorbanın immobilize edilmeyen biyosorbana göre biyosorpsiyon kapasitesinin %30 arttığı tespit etmiştir. Doğal ve immobilize edilmiş biyosorban için maksimum biyosorpsiyon kapasitesinin sırasıyla 90.31 mg g⁻¹ ve 203.21 mg g⁻¹ olduğunu gözlemlemiştir.

Malekbala ve arkadaşları (2014) metilen blue (MB) tekstil boyasını atıksulardan uzaklaştırmak için karbon kaplı yüzey aktif madde hazırlamışlardır. Optimum şartlar için pH, iyon etkisi, adsorban miktarı, sıcaklık boya konsantrasyonu ve akış hızını incelemiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 388 mg g⁻¹ bulunmuştur. Yapılan çalışmalar biyosorpsiyonun yalancı ikinci derece kinetik modeline ve langmuir izoterm modeline uyum sağladığı görmüşlerdir.

Bhatti ve Noreen (2013) atıksulardan Drimarine Black CL-B tekstil boyasının uzaklaştırılması için fındık kabuğu biyosorbanını kullanmışlardır. Fındık kabuğu hidroklorik asitle immobilize etmişler ve immobilize edilmiş fındık kabuğu ve işlemde geçirilmemiş fındık kabuğunu kullanarak pH, boya konsantrasyonu, iyon etkisi, sıcaklık, biyosorban miktarı, akış hızını sürekli ve kesikli sistemde incelemiştir. Optimum pH'ı 1 olarak bulmuşlardır. Elde edilen verilerde immobilize edilmiş fındık kabuğu ve işlem görmemiş fındık kabuğu yalancı ikinci dereceden kinetik modeline uyum sağladığı ve langmuir izoterm modeli ile uyumlu olduğunu gözlemlemiştir. İmmobilize fındık kabuğunun ve fındık kabuğu biyosorbanının biyosorpsiyon işleminin endotermik gerçekleştiğini görmüşlerdir.

Bhatti ve arkadaşları 2011, pirinç kabuğu biyosorbanını kullanarak Direct Red-31 ve Direct Red 26 boyalarının atıksularından giderimi için başlangıç pH' sı, temas süresi, boya konsantrasyonu, sıcaklık, biyosorban miktarını kesikli sistemde incelemiştir. Giderim için optimum şartların 30 °C Sıcaklık, (0. 255mm) gözenek büyüklüğü ve 3 saat temas süresinde sağlandığı görmüşlerdir. Maksimum biyosorpsiyon kapasiteleri direct red 31 için pH 2' de 57,88 mg g⁻¹ olduğu, direct red 26 boyası içinde pH 3' de 36,14 mg g⁻¹ olduğunu belirlemiştir.

Alencar ve arkadaşları (2012) victazol orange 3R boyarmaddesinin giderilmesinde biyosorban olarak mango tohumu kullanılmıştır. Biyosorbanı elektron mikroskopu ve kızıl ötesi taramalı mikroskopuyla incelemişlerdir. Yaptıkları çalışmada pH, sıcaklık, boya konsantrasyonu, biyosorban miktarı biyosorpsiyon ve desorpsiyon gibi parametrelerini incelemişlerdir. Deneysel verilerden yararlanarak hesaplanan sonuçların yalancı birinci derece kinetik modeline ve Langmuir, Freundlich ve Liu izoterm modelleri ile uyumluluğu olduğunu görmüşlerdir.

2. BOYARMADELER

2.1. Boyarmaddelerin Genel Özellikleri

Kumaş ve elyaf gibi malzemelerin kalıcı olarak renklendirilmesini sağlayan organik bileşiklere boyarmadde denir. Uygulandıkları yüzeyde herhangi bir değişiklik yapmayan boyalar ise, genellikle inorganik yapıdadır ve cisimlerin yüzeylerini dış etkilerden koruyarak renklendirilmesini sağlar (Özcan ve Ulusoy, 1978).

Tekstil, kağıt, plastik, kozmetik, ilaç ve gıda gibi birçok endüstride boyarmaddeler yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bitkisel ve hayvansal kökenli doğal boyarmaddelerin yanında daha çok sentetik boyarmaddeler kullanılmaktadır. Doğal kaynaklardan elde edilen indigo, alizarin, safran, kök gibi boyarmaddeler bitkisel kökenlidir. Benzen, naftalin, toluen, ksilen gibi hidrokarbonlardan elde edilen boyarmaddeler ise sentetik boyarmaddelerdir (Gürcüm, 2005; Yaman, 2009).

Genel olarak boya olarak anorganik yapıda, tekstilde kullanılan boyarmaddeler ise organik yapıdadır. Anorganik doğal boyalara, Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Pb_3O_4 , HgS ve grafit gibi maddeler örnek olarak verilebilir. Boyarmaddeler ise doğal kökenli olabildiği gibi genellikle sentetiktir. Doğal boyarmaddeler, hayvanların salgı bezlerinden, bitkilerin kök, kabuk, meyve gibi bölümlerinden ve çeşitli mikroorganizmaların kimyasal işlemler görmesiyle elde edilirler (Shreve ve Brink, 1985).

Elde edilmesi zor ve pahalı olan doğal kökenli boyarmaddeler yerini hem daha ucuz hem de daha çok renk çeşidi olan sentetik boyarmaddelere bırakmıştır. İlk sentetik organik boyarmaddeyi P.Woulfe elde etmiştir, fakat organik boyarmadde endüstrisinin başlangıcı W. H. Perkin'in Mauvein sentezi olarak kabul edilir. P. Griess azo boyarmaddelerinin sentezine ise 1862 yılında başlamıştır (Shreve ve Brink, 1985).

Boyarmaddelerin renginden ve fonksiyonel gruplarından sorumlu olan iki parametre vardır. Bunlar, doymamış karakterdeki renk verici kromofor grubu ve moleküle çözünme özelliği ve elyafa bağlanmayı sağlayan okzokrom grubudur (Başer ve İnancı, 1990; Temiz, 1994).

Kromofor gruplar ;

Çizelge 2.1. Kromofor gruplar ve Okzokrom gruplar

| KROMOFOR GRUPLAR | |
|------------------|------------------|
| NİTROZO GRUBU | -NO veya =N-OH |
| NİTRO GRUBU | -NO ₂ |
| AZO GRUBU | -N=N- |
| ETİLEN GRUBU | -C=C- |
| KARBONİL GRUBU | -C=O |
| KÜKÜRT GRUBU | C=S ve C-S-S-C |

Oksokrom gruplar ;

| OKZOKROM GRUPLAR | |
|------------------|-------------------------|
| AMİN GRUBU | -OH |
| AMİN | -NH ₂ , -NHR |
| SÜLFONİK ASİT | SO ₃ HR |

2.2. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

Boyarmaddeler çözünürlük, boyama özellikleri ve kimyasal yapılarına göre sınıflandırılırlar (Johnson, 1989).

2.2.1. Boyarmaddelerin çözünürlüklerine göre sınıflandırılması

Boyarmaddeler kimyasal yapılarına uygun çözücülerde çözünürler ve boyarmaddelerin kimyasal yapılarına en uygun çözücü ise sudur. Çözünürlüklerine göre sınıflandırılan boyarmaddeler suda çözünen boyarmaddeler ve suda çözünmeyen boyarmaddeler olarak iki grupta incelenir (Kurbanova ve ark., 1998).

2.2.1.1. Suda çözünen boyarmaddeler

Suda çözünen boyarmaddeler, en az bir tane tuz oluşturan grup içermektedir , tuz oluşturan grubun özelliğine göre aşağıda belirtilen karakteristikleri içeren üç kısımda incelenir : Anyonik, katyonik ve zwitter iyon boyarmaddeleri (Kurbanova ve ark., 1998).

Suda çözünen anyonik boyarmaddeler: En çok sülfonik ($-SO_3$) asit gruplarından oluşur.

Suda çözünen katyonik boyarmaddeler: Yapılarında bazik grup ($-NH_2$) içerirler. Bu gruptaki boyarmaddeler anorganik asitler (HCl) veya organik asitler (COOH) ile reaksiyonu sonucu tuzları oluştururlar.

Zwitter iyon karakterli boyarmaddeler: Yapılarında asidik ve bazik grupları içeren boyarmaddelerdir.

2.2.1.2. Suda çözünmeyen boyarmaddeler

Suda çözünemeyen boyarmaddeler, organik çözücülerde çözünemeyen boyarmaddelerdir. Çözücü boyarmaddeleri olarak adlandırılır. Bilgisayar yazıcılarında ve petrol ürünlerinin renklendirilmesinde kullanılmaktadırlar.

2.2.2. Boyarmaddelerin boyama özelliklerine göre sınıflandırması

2.2.2.1. Bazik boyarmaddeler

Bazik boyarmaddeler katyonik grubu renkli kısımda taşır. Pozitif yük taşıyıcı olarak N veya S atomu içerirler. Yapıları gereği bazik (proton alan) olarak etki gösterirler ve anyonik grup içeren liflerle bağlanırlar (Başer ve İnanıcı, 1990).

2.2.2.2. Asidik boyarmaddeler

Asidik boyarmaddelerin genel formülleri $Bm-SO_3-Na$ (Bm: Boyarmadde, renkli kısım) şeklindedir. Molekül yapılarında bir veya birden fazla sülfonik asit grubu ($-SO_3H$) veya karboksilik asit grubu ($-COOH$) içerirler. Boyama işlemi asidik (pH=2-6) ortamda gerçekleştirildiği için asit boyarmaddeler olarak adlandırılırlar. Boyarmaddelerin çoğu, sülfonik asitlerin sodyum tuzlarıdır (Rys ve Zollinger, 1972; Shreve ve Brink, 1985).

2.2.2.3. Direkt boyarmaddeler

Direkt boyarmaddeler (substantif), genellikle sülfonik asitlerin, bazen de karboksilik asitlerin sodyum tuzları şeklindedir. En önemli özellikleri, suda çözünmeleridir. Boyama sırasında kimyasal kullanılmasına da gerek yoktur. Bu yüzden direkt boyarmaddeler adı verilir (Başer ve İnanıcı, 1990; Gürcüm, 2005).

2.2.2.4. Mordan boyarmaddeler

Mordan boyarmaddelerde, boyarmaddeyi elyafa bağlayan madde ve bileşim olarak mordan kelimesi kullanılır. Asidik veya bazik fonksiyonel gruplar içerirler. Bitkisel ve hayvansal elyaf ile kararsız bileşikler oluşturdukları için hem elyaf hem de boyarmaddeye karşı aynı kimyasal ilgiyi gösteren bir madde (mordan), önce elyafa işleme tabi tutulur. Daha sonra elyaf ve boyarmadde tepkimeye girerek suda çözünmeyen bir bileşik oluştururlar. Böylece boyarmadde elyaf üzerinde tutunur (Başer ve İnanıcı, 1990).

2.2.2.5. Reaktif boyarmaddeler

Reaktif boyarmaddeler, elyafın yapısında bulunan fonksiyonel gruplar ile kovalent bağ oluşturabilecek reaktif gruplar içerir. Bütün reaktif boyarmaddelerin ortak özelliği hepsinin kromoforu taşıyan renkli bir grupla birlikte, bir reaktif ve birde moleküle çözünürlük sağlayan grup içermesidir (Başer ve İnanıcı, 1990).

Reaktif boyarmaddelerin kimyasal yapısı: Reaktif boyarmaddeler suda yüksek oranda çözülebilen anyonik bileşiklerdir. Işığa, ısıya, yükseltgenmeye ve biyolojik parçalanmaya karşı dirençlidirler (Hao ve ark., 2000; Aksu ve ark., 2007). Reaktif boyarmaddelerin kimyasal yapısının şematik gösterimi (Başer, 1992) Şekil 2.1'de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Reaktif Boyarmaddenin Kimyasal Yapısının Şematik Olarak Gösterimi

2.2.2.6. Küpe boyarmaddeler

Küpe boyarmaddeleri karbonil grubu içerirler ve suda çözünmezler. İndirgeme yolu ile suda çözünür hale getirilerek elyafa bağlanması sağlanır. Daha sonra yükseltgenme yolu ile yeniden suda çözünmez hale getirilir. Küpe boyarmaddeleri suda çözünmeyen, ama indirgeme ile (küpeleme) sulu alkali çözeltide çözünebilen bir bileşiğe dönüştürülebilen renkli karbonil bileşikleridir. Havada yükseltgenme yolu ile yeniden orijinal boyarmaddeye dönüşür (Başer ve İnanıcı, 1990).

2.2.2.7. İnkişaf boyarmaddeler

Tekstil maddesine çözünmeyen azo boyarmaddelerini oluşturmak için inkişaf boyarmaddeleri kullanılır. Bunlar, azoik boyarmaddelerin bir çeşitidir ve iki farklı kimyasal maddeden oluşurlar. Bunlar life ayrı ayrı nüfuz ettirilerek lif üzerinde gerçek boyarmadde haline dönüşürler (Gürcüm, 2005).

2.2.2.8. Metal-Kompleks boyarmaddeler

Belirli gruplara sahip azo boyarmaddeleriyle metal iyonlarının kompleks oluşturmasıyla metal-kompleks boyarmaddeleri meydana gelir. Kompleks oluşumunda azo grubu etkilidir ve metal katyonu olarak genellikle Co, Cr, Cu ve Ni iyonları kullanılır (Başer ve İnanıcı, 1990).

2.2.2.9. Dispersiyon boyarmaddeler

Dispersiyon boyarmaddeleri, hidrofobik elyaflara sulu süspansiyonları halinde uygulanır ve bunlar suda çözünürlüğü çok az olan boyarmaddelerdir (Zollinger, 1991). Boyarmadde boyama işleminde dispersiyon ortamında hidrofob ile elyaf üzerine difüzyon yolu ile alınır. Boyama olayı, boyarmaddenin elyaf içinde çözünmesiyle gerçekleşir. Dispersiyon boyarmaddeleri; poliester elyaf, poliamid ve akrilik elyafın boyanmasında kullanılmaktadır (Başer ve İnanıcı, 1990).

2.2.2.10. Pigment boyarmaddeler

Pigment, karıştırıldığı kimyasal içinde çözünmez. Ancak bu ortamda mekanik olarak dağıtılarak, çözeltinin rengini ve ışık dağıtma özelliklerini değiştiren beyaz veya renkli maddedir. Bağlayıcı maddelerin (yapay reçine) yardımı ile boya maddesi lif yüzeyine bağlanır (Gürcüm, 2005).

2.2.3. Boyarmaddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması

Boyarmaddelerin yapısal olarak sınıflandırılması, molekülün temel yapısı, molekülün kromofor ve renk verici özellikteki grupları temel alınarak yapılır (Kurbanova ve ark., 1998).

2.2.3.1. Nitro boyarmaddeler

Nitro boyarmaddeleri; naftol, fenol, veya aromatik aminlerin nitro grubu içeren türevleridir. Bu boyarmaddelerin yapısı nitro ve bazı durumlarda sulfo grup içerdiğinden dolayı asidik özellik göstermektedir (Kurbanova ve ark., 1998).

2.2.3.2. Azo boyarmaddeler

Azo boyarmaddeleri azo grubu ($-N=N-$) içeren bileşiklerdir. Azo grupları, genel olarak benzen ve naftalin halkalarına bağlıdır (Ertan, 1995).

2.2.3.3. Nitrozo boyarmaddeler

Yapılarında nitrozo grup içeren bileşiklerdir. Bu boyarmaddelerin o-nitrozofenol ve onitrozonaftollerin türevleri vardır (Kurbanova ve ark., 1998).

2.2.3.4. Kükürtlü boyarmaddeler

Yapılarında kükürt atomları bulunur ve sodyum sülfürlü çözeltilerde boyama yapılan boyarmadde grubudur. İndirgenmiş formda olan sülfür boyarmaddeleri çözülebilir. (EPA, 1996; Gürcüm, 2005).

2.2.3.5. Polimetin boyarmaddeler

Polimetin boyarmaddeleri, yapılarında polimetin ($-CH=$) ve heteroatomlar içeren bileşiklerdir. Bu boyarmaddeler katyonik boyarmaddelerdir (Kurbanova ve ark., 1998)

3. TEKSTİL ATIKSULARI VE ÖZELLİKLERİ

Tekstil endüstrisinde oluşan atıksuların ana kaynağı, liflerin yıkanması, ağartılması ve boyanması proseslerin de meydana gelmektedir. Kullanılan lifler, kimyasallar ve son ürünlerin çok çeşitli olması sebebiyle atıksular kimyasal olarak karışık bir yapıya sahiptir. Bu nedenle, bu tür atıksular, atıksu arıtım tesisleri ile istenilen derecede arıtılmamaktadır (Pagga ve Brown, 1986; Donlon ve ark., 1997; Rajaguru ve ark., 2000).

Tekstil atıksuları çoğunlukla gri renkli veya boyamada işleme esnasında kullanılan boyanın rengindedir. Tekstil atıksuyundaki temel kirliliğe sebep olan maddeler; zor giderilen organik maddeler, klorlu bileşikler, boya, deterjan, pestisit, gres ve yağ, sülfid bileşikleri, ağır metaller ve inorganik tuzlardır (Çevik, 2006).

Boyama prosesi sırasında boyanın yaklaşık %10 ile % 15 kadarının atıksu akımına geçtiği hesaplanmıştır (Gomez ve ark., 2007). Tekstil endüstrisinin de her bir ürün başına yaklaşık olarak 40 L ile 65 L arasında atıksu oluşmaktadır (Manu ve Chaudhary, 2002). Boyarmadde içeren atıksular yeterli miktarda arıtılmadığı takdirde, güneş ışınlarının geçişini engelleyerek, fotosentez hızını yavaşlatmaktadır. Bu durum ortamdaki çözünmüş oksijen değerini azaltarak ekosistem canlı organizmaların biyolojik mekanizmalarını olumsuz yönde etkilemektedir (Gökkuş, 2006).

Tekstil endüstrisi atıksuları, genellikle biyolojik oksijen ihtiyacı, kimyasal oksijen ihtiyacı, askıda katı madde, pH düzeyleri yüksek olan çeşitli organik madde, ağır metal, çözünmüş tuz, renk ve bulanıklık içeren birinci derece arıtma gerektiren atıksulardır (Turabik ve Kumbur, 2003; Bakır, 2006). Tekstil atıksularının arıtılması için temeli fiziksel, kimyasal ve biyolojik esaslara dayanan birçok yöntem geliştirilmiştir (Hu ve ark., 2006). Bu amaçla; biyosorpsiyon (Mckay ve ark., 1987; Gupta ve ark.,1990; El-Geundi, 1991) klorlama, ultrafiltrasyon (Calabro ve ark., 1991), ozon(O₃) (Linand, 1994), membran prosesler, elektrokimyasal (Kumar, 2002), ters ozmos (Özcan ve ark., 2006), aerobik-anaerobik parçalanma (Huren ve ark., 1996), biyolojik arıtım oksidasyon, koagülasyon ve flokülasyon (Jia ve ark., 1999) gibi birçok metot kullanılmaktadır. Uygulanan metotlardan elde edilen renk giderme

verimi, atıksudaki boya türüne bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Bu durum, ortamdaki boyarmaddelerin uzaklaştırılması için uygun metodun tayinini daha da zorlaştırmaktadır (Gökkuş, 2006).

Boyama prosesinde farklı türlerde boyarmaddeler kullanıldığı için tekstil atıksularının pH'ı farklıdır. Atıksuyun pH değeri 2,0-12,0 arasında değişebilmektedir. pH değerlerindeki bu değişiklikler, kimyasal arıtma ve aktif çamur proseslerinin sınırlandırılmış pH değerleri sebebiyle problem oluşturmaktadır. Bu nedenle tekstil atıksularının arıtım proseslerinde, uygun pH ayarlanması yapılmalıdır (Lin ve Peng, 1994).

Boya moleküllerine, boyanacak elyafın cinsine ya da boyama işleminin özelliğine göre yardımcı kimyasalların kullanılması arıtma prosesini güçleştirmektedir. Birden fazla uzun aromatik halka ve çift bağ taşıması nedeniyle bu maddelerin biyolojik olarak indirgenmeleri zordur (Kobyay ve ark., 2008).

3.1. Tekstil Atıksularının Çevre Üzerine Etkisi

Ham pamuk fabrikalarının atıklarının alıcı ortamlara hiçbir arıtma işlemi gerçekleştirilmeden bırakılması suda çözünmüş oksijenin çok hızlı tükenmesine neden olmaktadır. Dipte çökelmeler oluşur. Bu durum hidrojen sülfür çıkışına ve anaerobik parçalanmaya sebep olur.

Tekstil atıksularındaki boyalar, deterjanlar gibi organik maddeler, kimyasal ve biyolojik değişimlere neden olur ve döküldükleri suyun çözünmüş oksijenini tüketerek balıkların yaşam alanlarının yok olmasına sebebiyet verir. Sucul ortamda yaşayan canlılar üzerinde toksik ve kanserojenik etkiye neden olan krom, çinko gibi ağır metaller alıcı su ortamına ulaşmadan önce giderilmelidir. Kükürtlü maddelerin kullanımıyla oluşan sülfür bileşikleri korozyona sebebiyet verdikleri için 300 mg L^{-1} üzerinde sülfat konsantrasyona sahip yağların ve sabunların anaerobik ayrışmasından ileri gelen yağ asitleri de özellikle su borularında korozyona yol açarlar (Demir ve ark., 2000). Boyama prosesi sonucu meydana gelen renk, temiz su kaynaklarına ulaşmadan önce mutlaka giderilmelidir. Çünkü, tekstil atıksularındaki boyarmaddeler temiz suların ışık geçirgenliği, gaz çözünürlüğü ve görünümünü etkileyerek sularda bulunan canlıların yaşamını tehdit ederler (Banat ve ark., 1996). Boyarmaddelerin yapısında bulunan fenol gibi organik maddeler ise temiz sular kaynaklarında tat ve koku oluşumuna sebep olur (Demir ve ark., 2000). Tekstil atıksularındaki en önemli kirletici etmenlerden biri olan sıcaklık, akuatik canlıların büyüme hızını artırarak anaerobik ayrışmayı hızlandırarak sudaki çözünmüş oksijenin daha hızlı tükenmesine sebep olur (Kök, 1998).



Şekil 3.1. Tekstil Atıksularının Görünümü

3.2. Tekstil Atıksularının Arıtım Yöntemleri

Atıksularının gideriminde kullanılan metotlar fiziksel (mekanik), kimyasal ve biyolojik metotlar olmak üzere üç sınıfa ayrılır (Ahmad ve ark., 2002).

3.2.1. Mekanik arıtma

Fiziksel arıtmada, kendi ağırlığı nedeni ile dibe çöken veya yüzen katı maddeler ile yağ veya benzeri maddeler tutularak sudan arıtılır. Büyük maddeleri tutmak için ızgaralar, kum gibi maddeleri tutmak için kum tutucular, yüzen maddeleri uzaklaştırmak için yağ ayırıcılar, dibe çökebilen maddeleri ayırmak için ise çöktürme havuzlarından yararlanılır (Kor, 1975; Karpuzcu, 1977). Tekstil fabrikalarında fiziksel (mekanik) arıtım, atıksuyun özelliklerini ayarlamaya yarayan havuzlar ile birlikte kullanıldığında etkili olabilmektedir. Fiziksel arıtmada atıksuyun iki saat süre ile çöktürme havuzlarında bekletilmesi genellikle yeterli olabilmektedir (Samsunlu, 1978). Mekanik arıtımın atıksudaki kirliliği gidermede yetersiz kaldığı durumlarda daha ileri arıtım prosesleri ile muamele edilmesi gerekir (Doğan, 1989).

3.2.2. Kimyasal arıtma

Kimyasal yöntemlerle tekstil atıksularının giderilmesi en kullanışlı yöntemdir. Bunun en büyük sebebi; atıksu kalitesinde meydana gelen değişimlerin uygulanan kimyasalda veya uygulanan dozda meydana gelen değişikliklerle rahatlıkla tolere edilebilirliğidir (Socha, 1991). Kimyasal arıtmada kullanılan yöntemlerin büyük bir kısmının maliyetinin fazla olması, arıtım sonucunda sistemde meydana gelen yoğun çamur birikiminin yarattığı bertaraf problemi ve fazla miktarda kimyasal kullanımı gibi bazı dezavantajlara yol açmaktadır. Kimyasal arıtma metotları atıksuların arıtılmasında etkili olsa da, bu metotların ticari olarak kullanımı sınırlı ve maliyetleri yüksektir. Kimyasal maddelerin tüketimi ve yüksek elektrik enerjisi gereksinimi, kimyasal arıtmada görülen problemlerdir (Crini, 2006).

3.2.3. Biyolojik arıtma

Biyolojik arıtım, atıksu içerisindeki çözünmüş halde bulunan veya askıda ki katı organik maddelerin, mikroorganizmalar tarafından parçalanması ile çözünen veya

gaz olarak atmosfere dağılan kararlı anorganik bileşikler halini alması ve çökebilen mikroorganizmaların meydana gelmesidir (Koca, 2005). Biyolojik arıtım, diğer fiziksel ve kimyasal giderim metotları ile karşılaştırıldığında, atıksulardan boyarmadde uzaklaştırılmasında uygulanan en ekonomik alternatif giderim prosesidir (Crini, 2006). Son zamanlarda yapılan çalışmalar atıksulardaki boyarmaddeleri biyolojik indirgenme ya da biyosorpsiyon yoluyla uzaklaştırabilen mikroorganizmalar üzerinde yoğunlaşmıştır. Birçok bakteri türü çeşitli boyarmaddelerin arıtılmasında oldukça etkilidir. Bunların yanı sıra, aktif çamur da renk giderimi için kullanılan önemli bir maddedir (Erkurt, 2006). Teorik olarak biyolojik arıtım, kimyasal arıtıma göre az çamur üretmesi, alıcı ortamlar için zararlı yan ürünlerin oluşmaması gibi avantajlarından dolayı atıksularının gideriminde kullanılan ideal bir yöntemdir (Kocaer ve Alkan, 2002). Biyolojik arıtımda, uygulanan klasik biyolojik indirgenme işlemlerinin uygulanması ile, atıksulardan boyarmadde arıtılmasında tatmin edici sonuçlar alınamamaktadır (Crini, 2006). Bununla birlikte, bir çok organik molekül indirgenebilmesine rağmen kompleks kimyasal yapılarından dolayı biyolojik parçalanmaya karşı dayanıklıdır (Ravi Kumar ve ark., 1998). Özellikle azo boyarmaddeler ksenobiyotik etkilerinden dolayı tam indirgenmezler (Crini, 2006).

3.3. Tekstil Atıksularından Boyarmadde Uzaklaştırılmasında Kullanılan Yöntemler

Tekstil atıksularından boyarmaddelerin uzaklaştırılması, suyun içeriğinde ki kimyasal maddelerin (asit, baz, tuz, indirgen ve yükseltgen maddeler, boyarmaddeler, yağ bazlı maddeler gibi) türlerine, miktarına ve bununla birlikte döküldükleri akarsulardaki seyrelme durumuna göre farklılık gösterir. İşletmenin farklı bölümlerinden gelip, ortak bir noktada birleşen sulardaki atık maddeler birbirinin etkisini ortadan kaldırabilir örneğin asit ve bazlar birbirini nötrleştirebilir veya yükseltgen ve indirgen maddeler birbirinin etkisini sınırlandırabilir (Koca, 2005). Metal tuzları ile alkaliler arasındaki kimyasal olaylar sonucunda oluşan askıdaki maddeler, çöktürme havuzlarında dibe çökebilirler (Yakartepe ve Yakartepe, 1995). Tekstil atıksularının giderilmesi ile ilgili pek çok fiziksel,

kimyasal ve biyolojik proses geliştirilmiştir. Bu proseslerden birkaçının birbirlerine göre avantaj ve dezavantajları Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Boyarmadde arıtma yöntemlerin avantaj ve dezavantajları

| Prosesler | Avantajlar | Dezavantajlar |
|----------------------------|--------------------------------------|---|
| Koagülasyon ve Flokülasyon | Uygulanmasının ekonomik olması | Çamur üretimi problemleri |
| Elektro-kinetik | Ucuz olması | Fazla çamur üretimi |
| Biyolojik İndirgenme | Ekonomik bir arıtım yöntemi olması | Yöntemin yavaş olması |
| Fenton ayırıcı | Renk giderim veriminin yüksek olması | Çamur oluşumu |
| Ozonlama | Atık hacmin aynı olması | Yarı ömrünün kısıllığı |
| Fotokimyasal Yöntem | Çamur üretiminin görülmemesi | Yan ürünlerin oluşumu |
| NaOCl | Azo bağının kırılmasını sağlaması | Aromatik aminlerin oluşumu |
| Elektrokimyasal | Son ürünlerin tehlikesiz olması | Fazla elektrik tüketimi |
| Aktif karbon | Birçok boya türünde yüksek etkinlik | Pahalı olması |
| Oksidasyon | Hızlı ve etkili olması | Yüksek enerji maliyeti, kimyasal madde gereksinimi |

3.3.1. Biyosorpsiyon

Biyosorpsiyon yöntemi tekstil atıksularından boyarmaddelerin, pigmentlerin ve diğer renklendiricilerin uzaklaştırılmasında ekonomik bir prosestir (Kannan ve Sundaram, 2001). Biyosorpsiyon yönteminin verimi, boya ile biyosorban etkileşimi, biyosorban yüzeyi, biyosorbanın tanecik boyutu, sıcaklık, pH ve temas süresi gibi pek çok etkene bağlı olarak değişiklik gösterir (Kumar ve ark., 1998). Biyosorpsiyonla renk gideriminde en çok kullanılan yöntem aktif karbon yöntemidir (Nasser, 1991 ve El-Geundi ve ark., 1994). Aktif karbon granül veya toz halinde kullanılır. Aktif karbon çoğunlukla, kolonlara doldurulur ve atıksuyun kolonda iletilmesi ile giderim gerçekleştirilir (Cing, 2001). Yöntemin atıksu gideriminin veriminin yüksek olması kullanılan karbonun yapısına ve atıksuyun özelliklere bağlıdır. Aktif karbonun pahalı olması nedeniyle, boyarmadde uzaklaştırılmasında ucuz, fazla biyosorpsiyon performansına sahip yeni biyosorban maddelere gereksinim duyulmuştur. Bunun için doğal kil, silikajel, talaş, şeker kamışı posası, mısır koçanı, pirinç, kitin, uçucu kül, türk kahvesi, mandalina ve portakal kabukğu, çekirdek kabuğu, yumurta kabuğu, çam kozalağı ve bataklık kömürü gibi maddeler tekstil atıksularından boyanın uzaklaştırılmasında kullanılmıştır (Başibüyük ve ark., 1998; Robinson ve ark., 2001).

3.3.2. Kimyasal oksidasyon

Bu yöntem, kimyasal maddeler kullanılarak tekstil atıksularından renk gideriminin yapıldığı, ortamdaki kimyasal maddeler arasındaki elektron alışverişine dayanan bir yöntemdir. Uygulanabilirliğinin basit olması sebebiyle yaygın kullanım alanına sahiptir. Kimyasal oksidasyon yöntemiyle boya moleküllerinin yapısında bulunan aromatik yapının kırılmasıyla atıksudaki boyarmadde uzaklaştırılmaktadır. Bu yöntemin amacı, boyarmaddelerden kaynaklanan toksik maddelerin oksitlenerek indirgenebilir hale getirilmesidir. (Kocaer ve Alkan, 2002; Erkurt, 2006b; Nas, 2006; Yılmaz, 2007).

3.3.2.1. Ozon ile renk giderimi

Ozon (O_3), oksijenin allotropu olup gaz halinde, kendine özgü bir kokuya ve mavimsi renge sahip bir maddedir. Ozonun sudaki çözünürlüğü ve kararlılığı,

sıcaklığa, pH ve kısmi basınca göre değişiklik gösterir. (Nas, 2006). Ozon kuvvetli bir oksitleyicidir ve ozonla oksidasyon klorlu hidrokarbonların, aromatik hidrokarbonların, fenollerin ve pestisitlerin gideriminde kullanılmaktadır (Lin ve Lin, 1993; Xu ve Lebrun, 1999). Atıksulardan renk gideriminde ozonlama metodundan yararlanılması oldukça başarılı sonuçlar vermektedir. Bu yöntemden yüksek verim elde edilmesi boyanın türüne göre farklılık göstermektedir (Kocaer ve Alkan, 2002). Bu yöntem özellikle çift bağ yapısına sahip boyarmadde molekülerinin artırılmasında tercih edilmektedir (Slokar ve Le Marechal, 1997). Yarı ömrünün kısa oluşu, ozonlama işleminin ortamın pH'sı, sıcaklığı ve tuz yoğunluğundan etkilenmesi ve pahalı olması bu metodun olumsuz yönleridir (Robinson ve ark., 2001).

3.3.2.2. Klor ile renk giderimi

Boyarmadde içeren atıksuların klor ile renk giderimi Sodyum hipoklorit (NaOCl) kullanılarak yapılan çalışmalardır. Cl iyonu, boya molekülünün amino grubu ile reaksiyona girerek azo bağının kırılmasına yol açmaktadır. Sodyum hipoklorit ile renk giderimi dispers boya maddeleri için elverişli bir yöntem değildir. Boyarmadde giderim kapasitesi klor yoğunluğunun çoğalmasına bağlıdır (Robinson ve ark., 2001). Bu yöntemin dezavantajı reaksiyon sonucu oluşan kanserojen ve toksik özellikteki aromatik aminlerin alıcı ortamda kalmasıdır (Banat ve ark., 1999).

3.3.3. Membran ayırma yöntemleri

Membran, iki farklı ortamı birbirinden ayıran ve bir tarafından diğer tarafına maddelerin geçişini sağlayan yarı geçirgen bir yapıdan oluşmaktadır (Öztürk ve ark., 2005). Membran sistemleri ters ozmos, mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon ve elektrodializ yöntemleridir. Membran sistemlerin çalışma yöntemleri, farklı iyon konsantrasyonuna sahip iki çözeltinin ozmotik basınç aracılığıyla iyon konsantrasyonlarının eşitlenmesidir (Topacık ve Koyuncu, 1998). Bu metodun sıcaklığa, olumsuz bir kimyasal çevreye ve mikrobiyolojik saldırıya karşı dirençli olması bu metodun üstün yanıcıdır (Kocaer ve Alkan, 2002). Ancak yöntem çözünmüş katı madde miktarını düşürmekte yetersiz olması sebebiyle suyun yeniden kullanımını güçleştirmesi, ayrılmadan sonra kalan konsantre atığın bertaraf problemlerine yol neden olması, maliyetinin yüksek olması, membranların tıkanma

problemine sahip olması bundan dolayı yenilenmesinin gerekmesi bu yöntemin dezavantajıdır (Robinson ve ark., 2001).

3.3.4. Koagülasyon ve flokülasyon

Koagülasyon ve flokülasyon; flok oluşturan kimyasal bir reaktifi çökmeyen katılarla birleştirmek ve yavaş çöken askıda katıları hızlı çökmesini sağlamak için atıksuya bu kimyasal reaktifin ilavesini içeren bir metottur (Demir ve ark., 2000). Kimyasal çöktürme işlemi ve flokülasyon işlemi boya maddelerinin renk gideriminde oldukça etkili bir yöntemidir (Başbüyük ve ark., 1998). Bu yöntemin en önemli dezavantajları çok fazla miktarda çamur oluşumu ve işletme maliyetinin yüksek olmasıdır (Gezergen, 1998).

3.3.5. Anaerobik arıtım

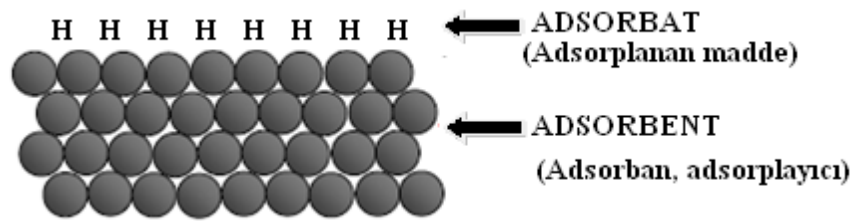
Anaerobik arıtım, anaerobik mikroorganizmaların organik maddeleri parçalandıktan sonra asitleştirilerek metan ve karbondioksit dönüştürülmesiyle ortamdan uzaklaştırılmasıdır (Kestioğlu, 2001). Boyarmaddelerin anaerobik giderimi özellikle suda çözünabilir azo boyarmaddelerin giderilmesinde etkilidir (Balcı, 2007). Anaerobik sistemin ilk aşamasında azo boyarmaddesinin sahip olduğu çift azo bağı kırılır ve ortaya çıkan ürünler de aerobik bir sistem içerisinde son ürünlere kadar oksitlenirler (Takımcı, 1996).

Anaerobik arıtımın kullanılabilmesi için ilave karbon kaynağına gerek duyulur. Fazla karbonun metan ve karbondioksit dönüştürülmesi sonucunda elektronlar açığa çıkar ve bu elektronlar elektron taşıma sistemiyle son elektron alıcısına yani azo-boyaya taşınır ve azo bağı indirgenir. Böylelikle anaerobik parçalanma sonucunda azo boyarmaddelerdeki rengi veren azo bağı kırılmakta ve renk giderilmektedir. Bu yüzden boya içeren tekstil atıksularında ki rengi gidermek için ilk adım azo köprüsünün indirgenerek parçalandığı anaerobik arıtım yönteminin yapılmasıdır (Robinson ve ark., 2001).

4. ADSORPSİYON VE BİYOSORPSİYON

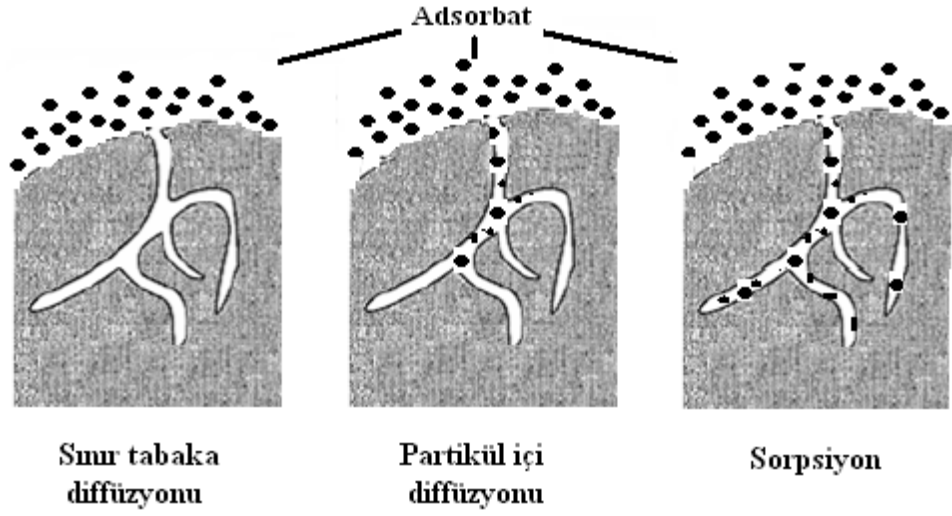
4.1. Adsorpsiyon Teorisi

Geleneksel yöntemlerle giderilmesi güç, zehir, renk ve koku kirliliğine sebep olan kimyasalların adsorplayıcı bir katı madde (adsorban) yüzeyinde kimyasal ve fiziksel bağlarla tutunması olayına ‘adsorpsiyon’ denir. Bir gaz veya buharın katı madde ile etkileştiğinde gaz moleküllerinin katı maddenin içerisine girmesi olayına ‘absorpsiyon (soğurma)’, katı yüzey üzerinde tutunması olayına ise ‘adsorpsiyon’ denir (Balcı, 2007). Adsorplanan maddeye ‘adsorbat veya adsorplanan madde, adsorplayan’ katı maddeye ise ‘adsorban, adsorbent veya adsorplayıcı’ denir. Şekil 4.1 ’de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Adsorplanan ve adsorplayan

Adsorpsiyon ve absorpsiyon olayının ikisi birlikte meydana gelirse ‘sorpsiyon’ olayı meydana gelmiş olur. Şekil 4.2’de adsorpsiyon mekanizması gösterilmiştir. adsorpsiyonun tersi olarak kabul edilen ve ara yüzey üzerinde tutunmuş olan madde derişimindeki azalmaya ise desorpsiyon denir (Tez ve Yurdakoç, 2000).



Şekil 4.2. Adsorpsiyon Mekanizması

Doğadaki bütün katı maddeler az veya çok adsorplama gücüne sahip olduğu için adsorban olarak kullanılabilir. Bunda dolayı iyi bir adsorbanda aranan bazı temel özellikler şöyle sıralanabilir;

- Ucuz olmalı
- Tekrar tekrar kullanılabilirmeli
- Kimyasal reaksiyona girmemeli
- Yüksek biyosorpsiyon yeteneğine sahip olmalı

Bir karışımdan belirli ya da birkaç maddenin ayrışması isteniyorsa, seçicilik özelliği göstermelidir (Erdik, 1987).

Genel olarak, üç tip biyosorpsiyon olayı vardır:

- Fiziksel adsorpsiyon
- Kimyasal adsorpsiyon
- İyon değişimi adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, genellikle geri dönüşümlüdür bu durum moleküller arasında bulunan düşük çekim gücüne sahip olan Van der Waals bağından kaynaklanmaktadır. Katı yüzeyinde adsorbe olan moleküller sabit bir yere bağlanmamıştır ve yüzey üzerinde hareketli konumdadır.

Kimyasal adsorpsiyon, kimyasal maddelerin oluşumu gibi daha kuvvetli güçlerin etkisiyle oluşmaktadır. Çoğunlukla kimyasal adsorpsiyon olayında; adsorban yüzeyi üzerinde bir molekül kalınlığında bir tabaka oluşturur. Moleküller, yüzey üzerinde sabittirler. adsorban yüzeyinin hepsi bu moleküller ile kaplandığında, adsorbanın adsorplama kapasitesi tamamlanmış olur. Çizelge 4.1'de fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon karşılaştırılmıştır (Yıldız 2002; Akkuş 2007).

Çizelge 4.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması

| Fiziksel Adsorpsiyon | Kimyasal Adsorpsiyon |
|---|--|
| Yüzeyde adsorban moleküllerinin yoğunlaşmasıdır. | Yüzeyde adsorban moleküllerinin tepkimeye girmesi olarak bilinir |
| Adsorban olarak tüm katı maddeler kullanılır. | Adsorban olarak belirli katı maddeler kullanılır |
| Adsorplanan olarak katı, sıvı ve gaz kullanılır. | Adsorplanan olarak çözünmüş katı ve bazı reaktif maddeler kullanılır. |
| Tek veya çok moleküllü olabilir. | Tek moleküllüdür. |
| Adsorpsiyon ısısı düşüktür. Aktivasyon enerjisi 5 kJ mol^{-1} ile 40 kJ mol^{-1} arasında ise adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyon olarak kabul edilir. | Adsorpsiyon ısısı yüksektir. Aktivasyon enerjisi 40 kJ mol^{-1} ile 800 kJ mol^{-1} arasında ise adsorpsiyonun kimyasal adsorpsiyon olarak kabul edilir. |
| Adsorpsiyon genellikle hızlıdır. | Adsorpsiyon hızını aktifleşme hızı belirler. |
| Geri dönüşüm sağlanır. | Geri dönüşüm yapılamaz |
| Bağ kuvvetleri moleküllerin arasındadır. | Bağ kuvvetleri moleküllerin içindedir. |
| Genellikle ekzotermiktir. | Genellikle endotermiktir. |

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon olayının ikisinde meydana geldiği durumda ilk olarak fiziksel adsorpsiyon oluşur. Sonrada, sırasıyla gaz önce fiziksel sonra da katı ile kimyasal tepkimeye girerek kimyasal olarak adsorplanır (Berkem, 1994).

İyon Değişimi adsorpsiyonu, adsorplanacak madde molekülleri ile adsorban yüzeyi arasındaki elektriksel çekim ile oluşmaktadır. İyon değişimi adsorpsiyonunda elektriksel olarak zıt yüklere sahip olan adsorplanan madde ile adsorban yüzeyinin birbirlerini çekmesiyle oluşur. Bu olayın esası; elektrik yükü fazla olan iyonlar ve küçük çaplı iyonların daha iyi adsorplanması ile açıklanır. Tüm bu adsorpsiyon çeşitlerine rağmen, bir adsorpsiyon işlemini tek bir adsorpsiyon çeşidi ile açıklamak doğru değildir (Yıldız, 2002).

4.2. Biyosorpsiyon

Biyosorpsiyon adsorban olarak biyolojik malzemeleri kullanan bir süreçtir ve bu yöntem atıksulardan ağır metaller ve boyarmaddelerin giderilmesi için geleneksel yöntemlere alternatif bir yöntem olarak çeşitli araştırmacılar tarafından incelenmiştir (Yu ve ark., 1999; Jeon ve ark., 2001).

Boyarmadde biyosorpsiyonunda; iyon değişimi, kompleksleşme, koordinasyon ve microprecipitation (mikroçöktürme) gibi mekanizmalar etkili olabilmektedir (Veglio ve Beolchini, 1997). Biyosorban - boyarmadde etkileşiminde biyosorbanların hücre duvarında var olan karboksil, hidroksil, amin ve fosfat gibi çeşitli fonksiyonel gruplar rol oynayabilmektedir (Avery ve Tobin, 1992). Canlı veya ölü biyoküteller boyarmaddeleri uzaklaştırmak için kullanılabilir fakat canlı biyokütlenin biyosorpsiyonu sürdürülebilir olması zordur, çünkü besin ve metal toksisitesi mikroorganizma için sürekli bir kaynağı gerektirir. Öte yandan, ölü biyokütle kullanımı bu problemleri önleyebilir ve kullanılan hücreler kolayca rejenere olabilir (Sudha ve Abraham, 2001).

Geçmiş yıllardan bu yana birçok organik kirletici maddeler tarafından su kaynaklarının kirlenmesi artan önemli bir konudur. Biyosorpsiyon, sulu ortamdan kirlilikleri uzaklaştırmak için potansiyel bir alternatif olarak değerlendirilmektedir (McKay ve ark., 2004).

Araştırmalarının çoğu, basit sistemlerde katyonik boyaların biyosorpsiyonuyla ilgilidir, fakat boyarmadde üretimi yapan fabrikalardan gelen atıksular ve tekstil sonlandırma genellikle boyarmadde bileşiklerin karışımını içerir. Birden fazla türler biyosorpsiyon sisteminde mevcut olduğunda, değerlendirme, yorum ve biyosorpsiyon verisinin belirtilmesi çok daha karmaşık hale gelir (Lee ve ark., 2004), fakat, biyosorpsiyon süreçlerin doğası ek bilgi sağlar. Adsorbe türler arasındaki karşılıklı etkileşim için iki veya daha fazla türlerin eşzamanlı biyosorpsiyonunu araştırmak gerekir (Aksu ve ark., 2009).

Biyosorpsiyon süreci, boyarmadde molekülünün mikrobiyal hücre yüzeyine difüzyonu ile başlar ve aktif-pasif taşınım sistemleri ile doğal veya kontrolsüz olarak gerçekleşir. Boyarmadde molekülü hücre yüzeyinde kendisine karşı kimyasal afinitesi olan alanlara bağlanır. Bu adımda; adsorpsiyon, iyon değişimi, koordinasyon, kompleksleşme, şelat oluşumu ve mikroçökme gibi pasif birikim süreçlerinden oluşur. Genellikle bu tür adsorplama süreci hızlı ve tersinir olarak gerçekleşir. Biyosorpsiyonu, moleküllerin tersinmez olarak bağlandığı daha yavaş bir süreç izler. Bu yavaş giderim basamağında kovalent bağlanma, redoks tepkimeleri, hücre yüzeyinde kristalizasyon veya hücre içi proteinlerine bağlanma gibi mekanizmalar etkilidir (Aksu ve Tezer, 2000; Otero ve ark., 2003).

Biyosorpsiyonda kullanılan biyokütlelerin seçimi yapılırken, en önemli faktör olan biyokütlenin kökenine dikkat edilmesi gerekir. Bu biyokütleler, endüstriyel atıklardan, doğadan elde edilebilen ve hızlı üreyen mikroorganizmalardan seçilmelidir. (Volesky ve Vieira, 2000).

Son yıllarda çeşitli biyokütleler biyosorpsiyon özellikleri bakımından araştırılmıştır. Bu biyokütleler karboksil, sülfat, fosfat ve amino grupları gibi fonksiyonel gruplar taşımaktadır (Chubar, 2004). Literatürde yer alan çeşitli biyosorbanlere ait örnekler Çizelge 4.2'de verilmektedir.

Çizelge 4.2. Biyosorpsiyon çalışmalarında kullanılan çeşitli biosorbanlar

| Materyal | Referans |
|----------------------|-------------------------|
| Buğday kepeği | Çiçek ve ark., 2007 |
| Çam talaşı | Özacar ve Şengil, 2005 |
| Çekirdek kabuğu | Jumasiah ve ark., 2005 |
| Fındık kabuğu | Demirbaş, 2003 |
| Limon kabuğu | Vasanth Kumar, 2007 |
| Şeker pancarı posası | Reddad ve ark., 2002 |
| Badem kabuğu | Demirbas ve ark., 2004 |
| Arpa kabuğu | Robinson ve ark., 2002b |
| Tarımsal atıklar | Aksu ve Isoğlu, 2006 |

4.2.1. Biyosorpsiyona etki eden faktörler

Biyosorbanın yüzey alanı, tanecik boyutu, sıcaklık, pH, adsorplanan maddenin çözünürlüğü, molekül büyüklüğü, karıştırma hızı gibi faktörler biyosorpsiyon prosesine etki etmektedir.

4.2.1.1. Biyosorbanın yüzey alanı

Bir biyosorpsiyon işleminde biyosorbanın yüzey alanı, biyosorpsiyon yüzdesini etkilemektedir. Biyosorbanın toplam yüzey alanının biyosorpsiyon işleminde kullanılabilir kısmına 'spesifik yüzey alanı' denir. Belirli miktarda ki katı biyosorbanın biyosorpsiyon yüzdesi, katı biyosorbanın birim yüzey ağırlığı ve gözenekli olması ile doğru orantılı olarak artar. Böylece biyosorpsiyon olayında biyosorbanın yüzey alanı arttıkça adsorplanan madde miktarı da artmaktadır.

4.2.1.2. Biyosorbanın tanecik boyutu

Biyosorpsiyon olayında, biyosorbanın tanecik boyutu biyosorpsiyon hızını etkiler. Biyosorpsiyon hızı, partikül boyutu küçüldükçe artmaktadır.

4.2.1.3. Biyosorplanan maddenin çözünürlüğü

Genellikle; bir maddenin biyosorpsiyon yüzdesiyle bu maddenin biyosorpsiyonunun gerçekleştiği ortamdaki çözünürlüğü arasında ters orantı vardır. Örneğin; polar olmayan bir çözelti içerisinde bulunan polar bir madde polar bir biyosorban tarafından daha iyi adsorplanır. Ayrıca, biyosorpsiyon olayında biyosorbanın çözünürlüğü biyosorpsiyon dengesini kontrol eder. Atıksu ortamları çoğunlukla iyonik ortamda olup, yüklü moleküller için biyosorpsiyonun minimum ve nötr türler için ise maksimum değere ulaştığı bilinmektedir. Kompleks bileşikler için iyonlaşma etkisi çok önemli değildir.

4.2.1.4. Biyosorbanın molekül büyüklüğü

Biyosorbanın boyutuna bağlı olarak mikro, mezo veya makro gözenekli yapılara sahip olabilir.

- 20 Å altında mikro gözenekli
- 20 - 200 Å arasında mezo gözenekli
- 200 Å üzerinde makro gözenekli

Mikro porların biyosorban içerisinde fazla yer tutması, yüzey alanının büyük olmasını sağlamaktadır. Böylece küçük moleküller kolay adsorbe edilir. Ayrıca biyosorbanın makro porların geniş hacimde bulunması, boyutça büyük moleküllerin tutulması için uygundur.

4.2.1.5. Karıştırma hızı

Ortamın karıştırma hızına bağlı olarak biyosorpsiyon hızı etkilenmektedir. Biyosorpsiyon prosesi karıştırma hızına bağlı olarak film difüzyonu veya gözenek difüzyonu ile kontrol edilmektedir. Düşük karıştırma hızında moleküllerin etrafındaki sıvı film kalınlığı artar ve film difüzyonu hızı biyosorpsiyon işlemi sınırlar. Fakat biyosorpsiyon işleminde uygun bir karışım gerçekleşirse, film difüzyon hızı, hızı sınırlandıran etmen olan gözenek difüzyon hızı noktasına ilerler.

4.2.1.6. Çözelti pH'ı

Biyosorpsiyonu etkileyen en önemli etmenlerden biri de pH'dır. Hidrojen (H^+) ve hidroksil (OH^-) iyonları güçlü bir şekilde adsorbe olduklarından dolayı diğer iyonların biyosorpsiyonu çözeltinin pH'ından etkilenmektedir. Biyosorpsiyon olayında katyonik iyonların farklı pH'larda adsorblanması ancak spesifik pH değerlerinde olurken, anyonik iyonların biyosorpsiyonu ise ancak düşük pH değerlerinde meydana gelir (Berkem, 1994; Sarıkaya, 1997; Yıldız, 2002; Akkuş, 2007).

4.2.1.7. Sıcaklık

Biyosorpsiyon reaksiyonları için sıcaklık önemli bir değişken olup biyosorpsiyon hızını etkilemektedir. Biyosorpsiyonun sıcaklığa karşı tepkisi endotermik veya ekzotermik olmasına göre farklılık gösterir.

4.2.2. Biyosorpsiyon termodinamiği

Sabit basınç altında gerçekleştirilen bir tepkimede, entalpi değişimi (ΔH°), gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°) ve standart entropi değişimi (ΔS°) biyosorpsiyon işlemine sıcaklığın etkisinin anlaşılması ve gerekli dinamik kuvvetlerin belirlenmesinde kullanılan önemli termodinamik parametrelerdir. Langmuir izoterm modelinden elde edilen K_L sabiti ile (ΔG°) arasındaki ilişkiyi veren eşitlik aşağıda Eşitlik 4.1'de ve Gibss denklemi Eşitlik 4.2 'de görülmektedir.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_L \quad (4.1)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (4.2)$$

Burada Eşitlik (4.1) ile Eşitlik (4.2) birleştirilmesi sonucunda ΔH° ve ΔS° ile K_L arasındaki aşağıdaki bağıntı elde edilir (Eşitlik 4.3).

$$\ln K_L = -\Delta H^\circ / RT + \Delta S^\circ / R \quad (4.3)$$

Farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen biyosorpsiyon işleminde, denge sabiti değerleri $\ln K_L$ ile $1/T$ arasında çizilen grafikten elde edilen doğrunun eğiminden ΔH° ve kesim noktasından ise ΔS hesaplanabilir. Standart entalpi değişiminin (ΔH°) pozitif olması durumunda biyosorpsiyon prosesi ısı adsorpluyor demektir ve endotermik bir prosestir. Standart entalpi değişiminin (ΔH°) negatif olması durumunda ise biyosorpsiyon prosesi ısı veriyor demektir ve ekzotermik bir prosestir. Serbest enerji değişimi ΔG° eksi işaretli olduğunda bu biyosorpsiyonun sabit sıcaklık ve basınçta kendiliğinden gerçekleştiğini gösterir. Gaz veya sıvı ortamında daha düzensiz olan taneciklerin, katı yüzeyine tutunarak daha düzenli hale geçmeleri durumunda biyosorpsiyon entropisi, ΔS° eksi işaretli olur.

4.2.3. Biyosorpsiyon kinetiği

Biyosorpsiyon kinetiği biyosorpsiyon dengesinin kurulması için gereken zamanı belirleyen teorik bir temeldir. Bir biyosorpsiyonun kütle transferi ve kimyasal reaksiyon gibi mekanizmalarını tespit etmek için birçok kinetik model geliştirilmiştir. Bunlardan bazıları; Lagergren tarafından önerilen yalancı birinci dereceden kinetik model, ho tarafından önerilen yalancı ikinci dereceden kinetik

model ve kütle transfer mekanizması için Weber- Morris' in geliştirdiği partiküller arası difüzyon eşitliği modelidir.

4.2.3.1. Yalancı birinci derece kinetik modeli

Yalancı birinci derece kinetik modeli Lagergren tarafından katı/sıvı sistemlerin biyosorpsiyonu için verilmiştir. Formülü Eşitlik (4.6)'de gösterilmiştir.

$$\ln(q_d - q_t) = \ln q_d - k_1 t \quad (4.4)$$

Burada ;

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

q_t : t anındaki biyosorpsiyon kapasitesini (mg g^{-1})

k_1 : Yalancı birinci dereceden hız sabitini (dk^{-1}) göstermektedir.

$\ln (q_d - q_t)$ 'ya karşı t grafiği çizildiğinde eğimden k_1 ve kesim noktasından q_e bulunabilir.

4.2.3.2. Yalancı ikinci derece kinetik modeli

İkinci derece kinetik modelin esası; katı fazın biyosorpsiyon kapasitesine dayanır.

$$t/q_t = 1/k_2 q_2^2 + 1/q_2 t \quad (4.5)$$

q_t : t anındaki biyosorpsiyon kapasitesini (mg g^{-1})

q_2 : Maksimum biyosorpsiyon kapasitesini (mg g^{-1})

k_2 : Yalancı ikinci dereceden denge hız sabitini (dk^{-1}) göstermektedir.

4.2.3.3. Partikül içi difüzyon modeli

Biyosorpsiyon yönteminde partikül içi difüzyon kinetik modeli ilk olarak Weber ve Morris tarafından açıklanmıştır (Weber ve Morris, 1963).

$$q_t = k_p t^{1/2} + C \quad (4.6)$$

Burada ;

q_t : t anındaki biyosorpsiyon kapasitesi (mg g^{-1})

k_p : Partikül içi difüzyon sabiti ($\text{mg g}^{-1}\text{dk}^{1/2}$)

q_t 'ye karşı $t^{1/2}$ grafiği çizilirse, grafiğin doğrusal olması, partiküller arası difüzyonun biyosorpsiyon sistemi içinde yer aldığı bir göstergesidir. Bununla birlikte çizilen grafiğindeki doğrunun orijinden geçmesi difüzyonun hız belirleyici basamak olduğunu gösterir. Doğrunun orijinden geçmemesi difüzyonun kademeli olarak tabakalar şeklinde gerçekleştiğinin ve tek başına hız belirleyen basamak olmadığının bir göstergesidir.

Yalancı birinci ve ikinci derece kinetik modellerinden yararlanılarak, biyosorpsiyon basamaklarına ait biyosorpsiyon hız sabitleri hesaplanabilir. Bir çözültide mevcut olan adsorplanacak maddenin biyosorban tarafından adsorplanması dört aşamadan oluşur.

1. aşama; gaz veya sıvı fazda olan biyosorban moleküllerinin adsorplanan maddeyi kaplayan bir film tabakasına difüzyonudur.
2. aşama; film tabakasına gelen adsorplanan maddenin, biyosorbanın gözeneklerine difüzyonudur.
3. aşama; adsorplanan maddenin, biyosorbanın gözeneklerine hareket ederken biyosorpsiyon meydana geleceği yüzeylere diffüzlenmesidir (tanecik içi difüzyon).
4. aşama; adsorplanan maddenin, biyosorbanın gözenek yüzeyinde tutulması (sorpsiyon) olayıdır.

Eğer; adsorplanan madde hareketsizse 1. aşama en yavaş ve hızı belirleyen basamaktır. Ama adsorplanan madde akışkan hareket ettirilirse, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağından hız da artar. 4 aşama ise çok hızlı aşamadır ve hız ölçülemez. Hızı tayin eden basamaklar 2. ve 3. aşamalardır. 2.aşamada biyosorpsiyon olayının ilk birkaç dakikasında, 3.aşamadaysa biyosorpsiyon olayının geri kalan kısmın gerçekleştiği için 3.aşama hızı doğrudan etkiler (Fontana, 1742).

4.2.4. Biyosorpsiyon izotermi

Biyosorpsiyon işlemin biyosorban, adsorplanan madde ve sıcaklık sabit tutulduğunda gaz fazında biyosorpsiyon yalnızca basınca bağlı olarak değişir. Çözeltide gerçekleşen biyosorpsiyon ise yalnızca derişime bağlı olarak değişir. Sabit sıcaklıkta, adsorplanan madde miktar ile denge basıncı veya denge derişimi arasındaki ilişkiyi açıklayan bağıntıya biyosorpsiyon izotermi adı verilir (Tez ve Yurdakoç, 2000; Sarıkaya, 2005).

İzoterm kelimesi yunanca “iso” eşit ve “Therm” ise ısı veya sıcaklık anlamına gelen sözcüklerden meydana gelmiştir. Bir izoterm sabit sıcaklıkta denge şartlarının bir grafiği olup adsorplanan miktar, 1g biyosorbanda adsorplanan maddenin kütlesi (qe), mol sayısı veya gazlarda olduğu gibi normal koşullardaki hacmi cinsinden verilir (Tez ve Yurdakoç, 2000). qe değerinin büyük olması biyosorbanın yüksek biyosorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu aynı şekilde qe değerinin küçük olması biyosorpsiyon kapasitesinin az olduğunu göstermektedir. (Kayacan, 2007).

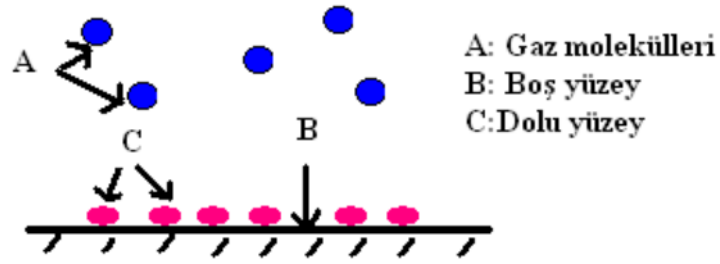
Genel olarak su ve atıksularda bulunan kirleticilerin, biyosorpsiyon davranışlarını açıklarken biyosorpsiyon izoterminden yararlanılmaktadır. Biyosorpsiyon izotermi sabit sıcaklıkta birim biyosorban yüzeyine adsorplanan madde miktarı ile atıksuda kalan madde miktarı arasındaki ilişkiyi gösteren bir eğri olarak tanımlanabilir.

Biyosorpsiyon izotermi, biyosorbanın verilen atıksuyun gideriminde kullanımının ekonomik olup olmayacağı ve biyosorbanın adsorplayabileceği adsorplanan madde miktarını belirlemede kullanılır (Nas, 2006). Bu amaçla biyosorpsiyon birçok biyosorpsiyon izoterm modelleri geliştirilmiştir. Freundlich, Langmuir, B.E.T (Brauner-Emmett-Teller) ve Dubinin-Radushkevich (D-R) bu izoterm modellerinden en sık kullanılanlarıdır (Tez ve Yurdakoç, 2000).

4.2.4.1. Langmuir izoterm modeli

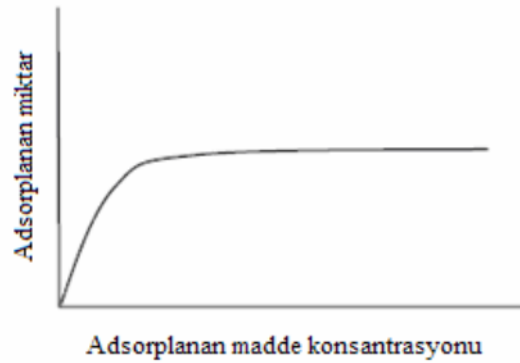
Langmuir tarafından 1915 yılında geliştirilen kuramsal bağıntı her basınç aralığında kullanılabilir. Langmuir izoterm modeli, biyosorban yüzeyinin enerjisi sabit aynı tür bölgelerden oluştuğunu, adsorplanan türler arasında etkileşim olmadığını, biyosorpsiyonun mono moleküler tabaka halinde gerçekleştiğini kabul eden

kabullere dayanır (Smith, 1981; Soydan ve ark., 1999; Parab ve ark., 2005). Langmuir izoterm modeline göre biyosorpsiyon, adsorplanan maddenin başlangıç konsantrasyonu ile doğru orantılı artış gösterir. Biyosorpsiyon hızı; adsorplanan maddenin konsantrasyonu ve yüzeydeki boş biyosorpsiyon alanlarıyla; desorpsiyon hızı ise yüzeydeki adsorplanmış molekül sayısı ile doğru orantılıdır (Yazıcı, 2007). Şekil 4.3'te Langmuir izoterm modeli gösterilmiştir.



Şekil 4.3. Langmuir İzoterm Modeli

Yüzey, maksimum doyma noktasında, tek tabaka ile kaplanmakta ve yüzeye adsorbe olan madde miktarı sabit kalmaktadır. Şekil 4.4'te maksimum doyma noktasında adsorplanan madde grafiği gösterilmiştir.



Şekil 4.4. Maksimum doyma noktasında yüzeyde biyosorplanan madde miktarı

Langmuir biyosorpsiyon modeline ait doğrusallaştırılmış eşitlik aşağıda verilmiştir (Langmuir, 1918).

$$1/q_d = 1/q_{\max} + (1/q_{\max} K_L) \cdot 1/C_e \quad (4.7)$$

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

q_{\max} : Maksimum tek tabakalı biyosorpsiyon kapasitesi (mg g^{-1})

C_d : Dengede adsorplanmadan kalan madde miktarını (mg L^{-1})

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

İzotermin etkisi, biyosorpsiyon sisteminin istemli yada istemsiz olması bakımından değerlendirilirse langmuir izotermi için ayırma faktörü parametresi olarak tanımlanan R_L değeri ;

$$R_L = 1 / (1 + K_L C_o) \quad (4.8)$$

C_o : Maksimum adsorbat derişimi (mg L^{-1}).

K_L : Langmuir izoterm sabitini (L mg^{-1}) göstermektedir.

Özellikle tek tabakalı biyosorpsiyonun görüldüğü heterojen biyosorpsiyon sistemlerinde bu izoterm denge durumunu net bir şekilde açıklayamaz. Biyosorpsiyonun elverişliliğini bulmak için boyutsuz R_L sabiti hesaplanır ve bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması elverişlilik durumunun sağlandığını gösterir (Aksu ve Yener, 2001; Hameed ve ark., 2007). Çizelge 4.2'de R_L değerleri ve izoterm tipleri verilmiştir. (Hall ve ark., 1966).

Çizelge 4.3. R_L değerleri ve izoterm tipleri

| R_L Değerleri | İzoterm Tipi |
|-----------------|-----------------|
| $R_L > 1$ | İstemli olmayan |
| $R_L = 1$ | Doğrusal |
| $0 < R_L < 1$ | İstemli |
| $R_L = 0$ | Tersinmez |

4.2.4.2. Freundlich izoterm modeli

Freundlich izoterm modeli çözünen madde konsantrasyonunun sınırlı olduğu değerlerde biyosorpsiyonu açıklamaktadır. Freundlich izoterm modeli, heterojen yüzeylerin biyosorpsiyonu için tanımlanan çok tabakalı tutunmalar için kullanılan bir izoterm modelidir. Freundlich izoterm modeli konsantrasyon arttıkça biyosorpsiyonun arttığını ileri sürer. Bu durumda doygunluğa ulaşma hali söz konusu olmadığından maksimum biyosorpsiyon kapasitesinden de bahsedilemez. Bu izoterm modeline ait eşitlik ise aşağıda verilmiştir (Freundlich, 1906; Deniz, 2002; Eren ve Acar, 2004).

$$\ln q_d = \ln K_F + 1/n \ln C_d \quad (4.9)$$

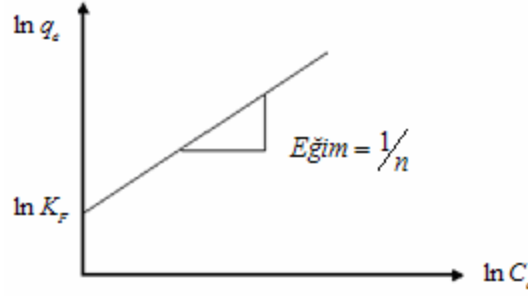
Burada;

q_d : Denge de adsorplanan madde miktarı (mg g^{-1})

C_d : Denge halinde adsorplanmadan kalan madde miktarını (mg L^{-1})

K_F ve n : Freundlich izoterm sabitlerini göstermektedir.

Bu eşitliğe göre, $\ln C_d$ 'ye karşı $\ln q_d$ değerleri grafiğe geçirilirse Şekil 4.5'deki gibi bir doğru elde edilir. Bu doğrunun eğimi $1/n$ ve ordinatı kesim noktası ise $\ln K_F$ 'yi verir (Pekin, 1985). Buradan da Freundlich sabitleri K_F ve n bulunabilir. Şekil 4.5' te tipik bir Freundlich grafiği gösterilmiştir.



Şekil 4.5. Freundlich İzoterm Grafiği

$1/n$ heterojenite faktörüdür ve 0 ve 1 aralığında değerler alır. Yüzey ne kadar heterojense $1/n$ değeri o kadar sıfıra yakındır. “n” değerinin 1’den büyük olarak bulunması biyosorpsiyon işleminin elverişli olduğunu göstermektedir. Bu izoterm, heterojen biyosorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermine göre daha iyi sonuçlar vermektedir (Chiou ve Li, 2002; Deniz, 2002).

4.2.4.3. Dubinin–Radushkevich (D-R) izoterm modeli

Dubinin–Radushkevich tarafından geliştirilen izoterm modeli gazların ve buharların mikrogözenekli katılar üzerine biyosorpsiyonunu tanımlamada yaygın olarak kullanılmaktadır. Sıvı faz biyosorpsiyonunun gerçekleştiği durumlarda biyosorpsiyon enerjisi (D–R) denklemine göre hesaplanmaktadır. Bu izoterm modelinde biyosorpsiyonun homojen bir yüzeyde veya sabit biyosorpsiyon potansiyeliyle gerçekleştiği kabul edilmez. (D-R) izoterm modeli, biyosorpsiyonun fiziksel veya kimyasal olduğu hakkında bilgi verir. (D-R) izoterm modeli eşitliğinin doğrusal şekli aşağıdaki gibi ifade edilir (Dubinin ve Radushkevich, 1947).

$$\ln q_d = \ln q_m - \beta \cdot \varepsilon^2 \quad (4.10)$$

Burada;

β : Adsorplanan maddenin 1 molü başına biyosorpsiyon ortalama serbest enerjisiyle ilgili sabit ($\text{mol}^2 \text{ J}^{-2}$)

q_d : Dengede adsorplanan madde miktarı (mol g^{-1})

q_m : Teorik doygunluk kapasitesi (mol g^{-1})

ε : Polanyi potansiyelidir (mol kJ^{-1}) ve aşağıdaki eşitlikten hesaplanır.

$$\varepsilon = R.T.\ln (1 +C_d^{-1}) \quad (4.11)$$

Bu formülde;

R : İdeal gaz sabiti ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)

T : Mutlak sıcaklıktır (K)

Burada e 'ye karşı $\ln q_d$ grafiğe geçirilirse doğrunun eğimi β 'yı, kesim noktası ise q_m ($\text{mol}^{-1} \text{g}^{-1}$) verir.

β , adsorplanan maddenin molekülü başına gerçekleşen biyosorpsiyonun ortalama serbest enerjisi hakkında bir fikir verir. Bunlar arasındaki ilişki aşağıdaki eşitlikle ifade edilir (Hasan ve ark., 1996).

$$E = 1/ (2\beta)^{1/2} \quad (4.12)$$

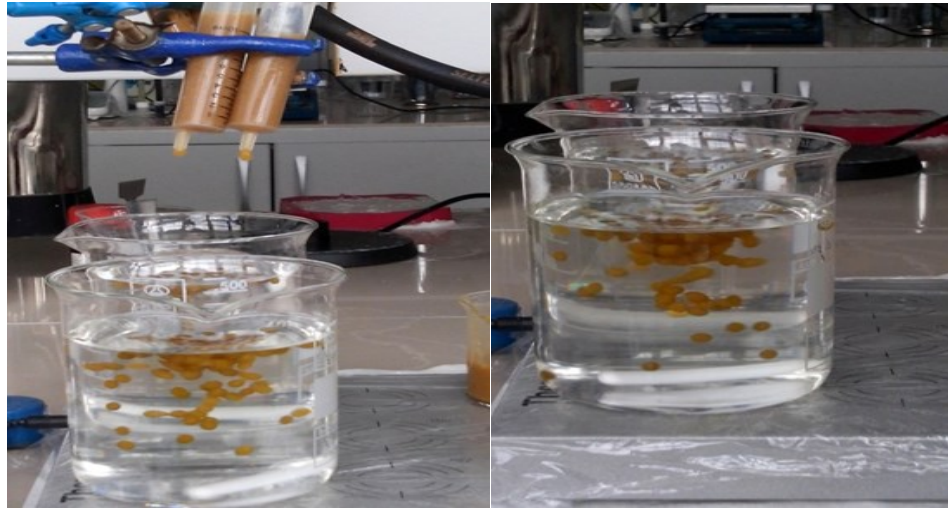
Bu parametre biyosorpsiyonda kimyasal-iyon değişimi ya da fiziksel biyosorpsiyon mekanizmalarından hangisinin etkili olduğu hakkında bilgi verir. E değerinin büyüklüğü $8-16 \text{ kJ mol}^{-1}$ arasında ise kimyasal iyon değişimi, 8 kJ mol^{-1} 'den küçük ise fiziksel biyosorpsiyon mekanizması söz konusudur (Helfferich, 1962; Onyango ve ark., 2004).

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. Biyosorbanın hazırlanması

Çalışmalarda kullanılmış olan yerfıstığı yerel bir marketten alınmıştır. Yerfıstıkları kabuklarından ayrılmıştır. Elde edilen yerfıstığı kabuğu saf su ile yıkandıktan sonra 60°C’ de 24 saat kurutulmuştur. Kuruyan biyokütleler laboratuvar tipi bilyeli değirmende Retsch marka öğütücü ile öğütülmüş ve 150 µm’ lik elekten geçirilmiştir. Bu şekilde hazırlanan biyokütlenin bir kısmı immobilizasyon işlemi öncesi biyosorpsiyon çalışmaları için ayrılmıştır.

İmmobilizasyon işlemlerinde 1:1 (g/g) yerfıstığı kabuğu biyokütlesi 60 mL, 75mL, 100 mL %5’ lik asetik asit çözeltisiyle muamele edilmiş ve jel haline getirilmiştir. Elde edilen jel 0,1 M NaOH çözeltisine damla damla damlatılarak boncuklar oluşturulmuştur. İmmobilizasyon işleminden sonra deiyonize su ile birkaç kez yıkanan biyokütle 60°C’de kurutulmuş ve 150 µm’lik elekten geçirilmiştir. Aynı işlemler 1,5:1 (g/g) oranında hazırlanan biyokütle – kitosan karışımı için de muamele edilip tekrarlanmıştır (Wan Ngah ve Kamari, 2005). Resim 5.1’de yerfıstığı kabuğunun kitosan ile immobilizasyonu sürecine ait resim verilmiştir.

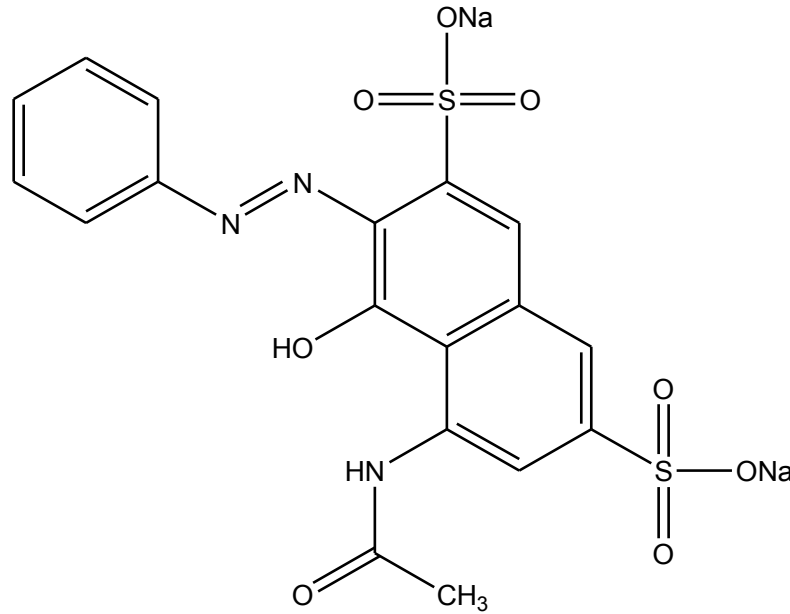


Resim 5.1. Yerfıstığı kabuğunun immobilizasyon süreci

5.1.2. Boyarmadde çözeltilerinin hazırlanması

AK1 boyarmaddesi Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Deneylede kullanılan AK1 boyarmaddesi mono azo grubu bir boyarmadde olup, tekstil kumaşları, ipek, naylon, yün ve deri renklendirilmesinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Ancak, indirgenme sonucunda aromatik amin gibi kanserojen etkiye sahip ürünler oluşturmaktadır (Arat, 2009).

AK1 boyarmaddesinin kimyasal yapısı Şekil 5.1' de gösterilmiştir. Biyosorpsiyon çalışmalarında kullanılmak üzere 250 mg L^{-1} AK1 içeren stok çözelti hazırlanmış ve diğer derişimlerdeki çözeltiler bu stok çözeltiliden saf su ile seyreltilerek elde edilmiştir. Çözeltilerin pH'sı 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH çözeltileri kullanılarak gerekli değerlere ayarlanmıştır. Deneylede kullanılan tüm kimyasal maddeler analitik saflıktadır ve her bir deney aşamasında çözeltiler taze hazırlanarak kullanılmıştır.



Şekil 5.1. Asit kırmızısı 1 boyarmaddesinin kimyasal yapısı.

5.2. Kullanılan Cihazlar

5.2.1. pH metre

Çalışmada, çözeltilerdeki pH değerlerinin ölçülmesi için Mettler Toledo model pH metre kullanılmıştır.

5.2.2. Analitik terazi

Kullanılacak kimyasalların ve biyosorbanların tartımları, Mettler Toledo ML54/01 model analitik terazide yapılmıştır.

5.2.3. Saf su cihazı

Deneysel çalışmalar için gerekli kullanılacak suyun elde edilmesinde Labconco Water Pro PS model saf su cihazı kullanılmıştır.

5.2.4. UV spektrofotometresi

Çalışmada çözeltilerdeki boya konsantrasyonunu ölçmek için Thermo Genesys 10S marka UV-görünür bölge spektrofotometresi kullanılmıştır.

5.2.5. Peristaltik pompa

Kolon çalışmalarında, değiştirilebilen akış hızına sahip sekiz kanallı Ismatec marka peristaltik pompa kullanılmıştır.

5.2.6. Etüv

Çalışmada kullanılan biyosorbanların kurutulmasında Memmert UN110 model etüv kullanılmıştır.

5.2.7. Öğütücü

Çalışmada kullanılan biyosorbanın öğütülmesinde Retsch MM 400 model öğütücü kullanılmıştır.

5.3.1. Kesikli Sistemde KİYK ile AK1 Biyosorpsiyonu İçin En Uygun Koşulların Belirlenmesi

Kesikli sistemde pH, biyosorban miktarı, temas süresi, sıcaklık, boyarmadde derişimi, iyon şiddeti parametreleri incelenerek kitosan ile immobilize edilmiş yerfıstığı kabuğu (KİYK) ile AR1 biyosorpsiyonuna yönelik en uygun koşullar belirlenmiştir.

5.3.1.1. KİYK ile AR1 biyosorpsiyonuna pH etkisi

AK1 boyarmaddesinin kitosanla immobilize edilmiş yerfıstığı kabuğu (KİYK) üzerine biyosorpsiyonuna pH'n etkisi, pH 1,0-10,0 aralığında incelenmiştir. Boyarmadde çözeltileri 100 mL'lik beherlere 50'şer mL alındıktan sonra her bir çözeltinin pH'sı 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH kullanılarak istenen değere ayarlanmıştır. Her bir çözeltiliye kantitatif olarak tartılan 0,1 g biyosorban ilave edilerek manyetik karıştırıcıda 200 devir/dk karıştırma hızın'da 1 saat karıştırılmıştır. Karışımlar 4500 devir/dk karıştırma hızın'da 5 dakika santrifüjlenmiş ve çözeltide kalan boyarmadde konsantrasyonu 506 nm dalga boyunda spektrofotometrik olarak belirlenmiştir.

5.3.1.2. KİYK ile AR1 biyosorpsiyonuna biyokütle miktarının etkisi

Boyarmadde biyosorpsiyonuna biyokütle miktarının etkisi biyokütle 0,2- 6,0 g L⁻¹ aralığında değiştirilerek incelenmiştir. pH'ı optimum değere ayarlanan boyarmadde çözeltilerine biyokütle ilavesi sonrası çözeltiler oda sıcaklığında 200 devir / dk karıştırma hızında 1 saat süreyle manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra katı ve sıvı fazlar santrifüjleme ile birbirinden ayrılmış ve sıvı fazda boya tayinleri yapılmıştır.

5.3.1.3. KİYK ile AR1 biyosorpsiyonuna karıştırma süresi ve sıcaklığın etkisi

Boyarmadde biyosorpsiyonu için en uygun karıştırma süresinin belirlenmesi amacıyla, boyarmadde çözeltileri (50 mL) , biyosorban ile 25 °C, 35°C ve 45 °C sıcaklıklarda 5-90 dakika zaman aralığında karıştırılmıştır. Gerekli süreler sonunda karışımlar 5 dakika 4500 devir/dk karıştırma hızın'da santrifüjlenerek boya tayinleri

yapılmıştır. Bu çalışmalar pH 2,0 ve biyokütle miktarı $0,2 \text{ g L}^{-1}$ kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen veriler bazı kinetik modeller ile değerlendirilmiştir.

5.3.1.4. KİYK ile AR1 biyosorpsiyonuna boyarmaddenin başlangıç derişiminin etkisi

Biyosorpsiyon kapasitesi üzerine etkisini incelemek için, farklı derişimlerde ($5-50 \text{ mg L}^{-1}$) boya çözeltileri hazırlanmıştır. Herbir çözeltilerin pH'sı optimum değere pH 2' ye ayarlandıktan sonra, yine en uygun biyokütle miktarı $0,2 \text{ g L}^{-1}$ 20 dakika karıştırılmıştır. Karışım santrifüjlenip, katı ve sıvı fazlar birbirinden ayrıldıktan sonra, sıvı fazda boya tayinleri yapılmıştır. Elde edilen denge verileri, bazı izoterm modelleri ile değerlendirilmiştir.

5.3.1.5. Tuz etkisi

Atıksular, kaynağına bağlı olmak üzere genellikle yüksek konsantrasyonlarda tuz içerebilmektedir. Çalışmada incelenen biyosorbanın gerçek atıksudaki performansını etkileyebilecek önemli bir faktör olduğu düşünülerek, tuz derişiminin boyarmadde biyosorpsiyonuna etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla $0,01-0,5 \text{ M}$ aralığında NaCl içerecek şekilde boyarmadde çözeltileri hazırlanmıştır. Belirlenen optimum şartlarda biyosorpsiyon sonrasında fazda boyarmadde tayinleri yapılmıştır.

5.3.2. Sürekli sistemde AK1 boyarmaddesi biyosorpsiyonu

Sürekli sistemde KİYK biyosorbanı ile AK1 biyosorpsiyonuna biyosorban miktarının ve akış hızının etkileri incelenmiştir.

5.3.2.1. KİYK ile AR1 biyosorpsiyonuna biyosorban miktarının etkisi

Kolona doldurulan biyosorban miktarı $0,4 - 4,0 \text{ g L}^{-1}$ aralığında değiştirilerek sürekli sistemde boyarmadde biyosorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Boyarmadde çözeltileri (25 mg L^{-1} , pH 2,0) $0,5 \text{ mL / dk}$ sabit akış hızında kolondan geçirilmiştir. Kolondan çıkan çözeltide boyarmadde tayini yapılmıştır.

5.3.2.2. KIYK ile AR1 biyosorpsiyonuna akış hızının etkisi

Akış hızının biyosorbanın biyosorpsiyon kapasitesi üzerine etkisini incelemek için, cam kolon 0,2 g biyosorban ile doldurulmuştur. Boyarmadde çözeltilerinin (25 mg L^{-1} , pH 2,0) peristaltik pompa yardımıyla farklı hızlarda ($0,5 - 4 \text{ mL/dk}$) kolonlardan geçmesi sağlanmıştır. Kolonlardan çıkan çözeltide UV-spektroskopik yöntemle boyarmadde tayinleri yapılmıştır.

5.3.2.4. Biyosorpsiyon - desorpsiyon ve tekrar kullanılabilirlik

Biyosorbanın tekrar kullanılabilirliğini belirlenmesi için kesikli ve sürekli sistemde gerçekleştirilen biyosorpsiyon - desorpsiyon çalışmalarında öncelikle biyosorpsiyon döngüsü gerçekleştirilmiştir. Kesikli sistemde 0,1 g biyosorban ile boyarmadde çözeltileri (25 mg L^{-1} , pH 2,0), manyetik karıştırıcıda 200 devir/dk karıştırma hızında 20 dakika kadar karıştırılmıştır. Katı ve sıvı fazı ayırmak için santrifüjleme işlemi yapılmıştır. Elde edilen süzöntü ile UV spektroskopik yöntemle boyarmadde tayinleri yapılmıştır. Daha sonra kalan katı kısım 0,1 M 50 mL NaOH ile 20 dakika temas ettirilerek desorpsiyon çalışması yapılmıştır. Aynı işlemler sürekli sistem içinde optimum koşullarda gerçekleştirilmiştir.

5.4. Kesikli ve Sürekli Sistemde Atıksu Uygulamaları

Çalışmada kullanılan KIYK biyosorbanının atıksudaki boyarmadde giderim verimini incelemek amacıyla sürekli ve kesikli sistemde atıksuyla biyosorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. 25 mg L^{-1} AK1 boyar maddesi içeren atıksu ile optimum biyosorpsiyon koşullarında kesikli ve sürekli sistemde biyosorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Kesikli sistemde 20 dk temas süresinde, sürekli sistemde ise $0,5 \text{ mL dk}^{-1}$ akış hızında çalışılmıştır. Boyarmadde konsantrasyonları UV-spektroskopik yöntemle tayinleri yapılmıştır.

5.5. Biyosorpsiyon Kapasitesi ve Veriminin Hesaplanması

Biyosorpsiyon kapasitesi q_e değeri ile ifade edilir ve aşağıdaki formül ile hesaplanır.

$$q_e = \frac{V \times (C_o - C_e)}{m} \quad (5.1)$$

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

V: Çözeltinin hacmi (L)

C_o : Çözeltideki maddenin başlangıç konsantrasyonu (mg L^{-1})

C_e : Denge halinde çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg L^{-1})

m: Kullanılan biyosorban miktarı (g)

$$\% \text{Biyosorpsiyon verimi} = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} \times 100 \quad (5.2)$$

6. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

6.1. Uygun Biyosorban Seçimi

Çalışmalarda kullanılacak olan biyosorbanın belirlenmesi için; 1:1 (g yerfıstığı kabuğu / g kitosan) ve 1,5:1 (g yerfıstığı kabuğu / g kitosan) oranlarında hazırlanan karışımlar 60 mL, 75 mL ve 100 mL %5'lik asetik asitle muamele edilerek biyosorbanlar hazırlanmıştır. Biyosorpsiyon çalışmaları çözeltinin orijinal pH 'ın da (7,56) ve pH 2' de yapılmıştır. Çizelge 6.1' de bu biyosorbanlarla yapılan AK1 boyarmaddesinin biyosorpsiyon kapasitesine ait değerler görülmektedir.

Çizelge 6.1. Farklı oranlarda hazırlanan biyosorbanların AK1 boyarmaddesi ile biyosorpsiyon kapasiteleri

| Asetik asit miktarı | Çözelti pH | Karışım oranları | q (mg g ⁻¹) |
|--------------------------------|-------------|---|---------------------------|
| 60 mL %5'lik asetik asit | Orjinal pH | 1:1 (g yerfistığı kabuğu / g Kitosan) | 16,015 |
| 60 mL %5'lik asetik asit | Orjinal pH | 1,5:1 (g yerfistığı kabuğu / g Kitosan) | 15,05 |
| 60 mL %5'lik asetik asit | pH 2 | 1:1 (g yerfistığı kabuğu / g Kitosan) | 14,15 |
| 60 mL %5'lik asetik asit | pH 2 | 1,5:1 (g yerfistığı kabuğu / g Kitosan) | 11,255 |
| 75mL %5'lik asetik asit | Orjinal pH | 1:1 (g yerfistığı kabuğu / g Kitosan) | 15,945 |
| 75mL %5'lik asetik asit | Orjinal pH | 1,5:1 (g yerfistığı kabuğu / g Kitosan) | 18,23 |
| 75mL %5'lik asetik asit | pH 2 | 1:1 (g yerfistığı kabuğu / g Kitosan) | 10,015 |
| 75mL %5'lik asetik asit | pH 2 | 1,5:1 (g yerfistığı kabuğu / g Kitosan) | 19,075 |
| 100mL %5'lik asetik asit | Orjinal pH | 1:1 (g yerfistığı kabuğu / g Kitosan) | 15,005 |
| 100mL %5'lik asetik asit | Orjinal pH | 1,5:1 (g yerfistığı kabuğu / g Kitosan) | 13,64 |
| 100mL %5'lik asetik asit | pH 2 | 1:1 (g yerfistığı kabuğu / g Kitosan) | 10,955 |
| 100mL %5'lik asetik asit | pH 2 | 1,5 :1 (g yerfistığı kabuğu / g Kitosan) | 18,235 |

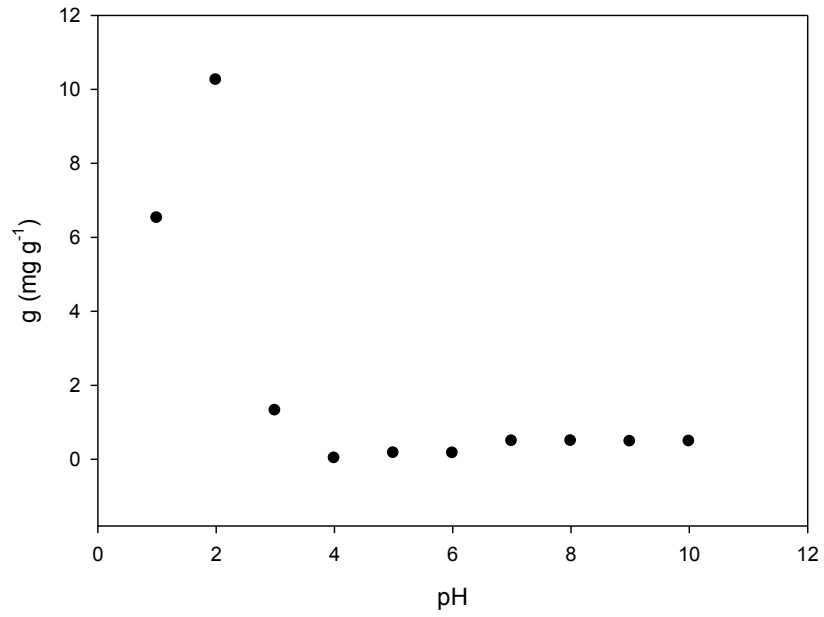
Çizelgeden görüldüğü üzere en yüksek biyosorpsiyon kapasitesi pH 2 ,75 mL %5'lik asetik asit ve 1,5:1 (g yerfıstığı kabuğu / g kitosan) ile yapılan immobilizasyon işleminde görülmüştür. Bundan sonra yapılan biyosorpsiyon çalışmalarında bu biyosorban kullanılarak devam edilmiştir.

6.2. Kesikli Sistemde KIYK İle AK1 Biyosorpsiyonu

Çalışmanın ilk bölümünde, kesikli sistemde AK1 boyarmaddesinin KIYK ile sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için optimum koşullar araştırılmıştır. En yüksek boyarmadde giderimine ulaşabilmek için pH, biyosorban miktarı, temas süresi, başlangıç boyarmadde konsantrasyonu, sıcaklık ve iyonik şiddet gibi parametrelerin biyosorpsiyon kapasitesi üzerine etkileri araştırılmıştır. Elde edilen veriler bazı kinetik ve izoterm modelleri ile değerlendirilmiştir.

6.2.1. pH'ın etkisi

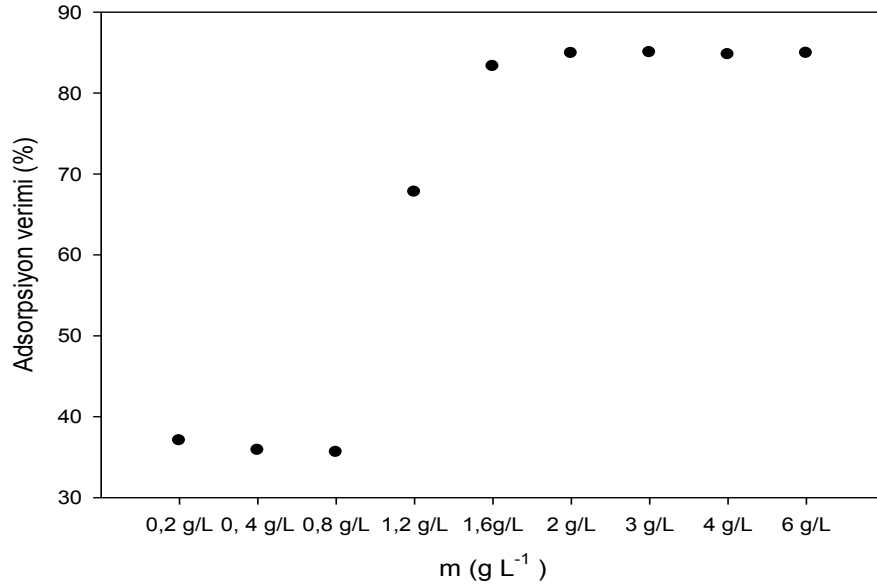
Şekil 6.3'te KIYK ile AK1'in biyosorpsiyonuna boyarmadde çözeltilerinin başlangıç pH'ının etkisi görülmektedir. Şekilden görüldüğü gibi maksimum biyosorpsiyon kapasitesine pH 2'de ulaşılmıştır. Düşük pH değerlerinde biyosorban yüzeyi ortamdaki H_3O^+ iyonları tarafından pozitif yüklenir. Pozitif yüklü biyosorban yüzeyi ile boya anyonları güçlü bir elektrostatik etkileşim gösterirler. Düşük pH değerinde iyi boya giderimi elde edilmesi bu şekilde açıklanabilmektedir. Yüksek pH değerlerinde ise biyosorpsiyon kapasitesi ve boya gideriminin düşmesinin sebebi ise bazik ortamda fazlaca bulunan OH^- iyonlarının boya iyonları ile stabil olmayan bir halde bulunması ve onlarla biyosorpsiyon bölgeleri için rekabet etmelerindedir (Cebeci, 2014).



Şekil 6.1. AK1 boyarmaddesinin KİYK ile biyosorpsiyonuna pH'ın etkisi

6.2.2. Biyosorban miktarının etkisi

KİYK ile AK1 boyarmaddesinin biyosorpsiyon verimine biyosorban miktarının etkisi 0,2–6,0 g L⁻¹ biyosorban derişimi aralığında incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 6.4'te görülmektedir.

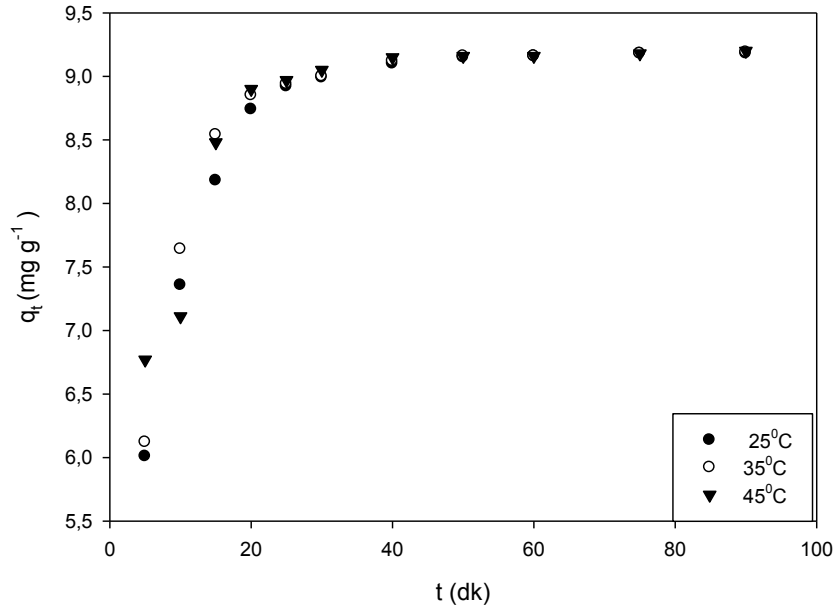


Şekil 6.2. Kesikli sistemde AK1 boyarmaddesinin KİYK ile biyosorpsiyonuna biyosorban miktarı ile değişimi

Şekilden de anlaşıldığı gibi % giderim verimi; biyosorban miktarı $0,2 \text{ g L}^{-1}$ 'den $2,0 \text{ g L}^{-1}$ 'ye artırılması ile biyosorpsiyon verimi %37,02'den %84,89'a artmaktadır. Biyosorban miktarının $1,6 \text{ g L}^{-1}$ 'den fazla değerleri için ise boyarmadde giderim verimi neredeyse sabit kalmaktadır. Bu etki, boyarmaddenin KİYK yüzeyinde bağlanma bölgeleri arasındaki elektrostatik etkinin belirli bir biyosorban derişimine kadar artış göstermesi ve daha sonra KİYK' nın bağlanma merkezlerinin boyarmadde iyonları ile doyunluğa ulaşması ile açıklanabilir. Böylece optimum biyosorban derişimi $1,6 \text{ g L}^{-1}$ olarak belirlenmiş ve bundan sonraki kesikli sistem çalışmalarına bu biyosorban miktarı kullanılmıştır.

6.2.3. Biyosorpsiyon denge süresi ve sıcaklığın etkisi

KİYK üzerine AK1 boyarmaddesinin karıştırma süresinin etkisi 25°C , 35°C ve 45°C de ve 5-90 dk zaman aralığında yapılan çalışmalar ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar (Şekil 6.3'te), karıştırma süresi arttıkça biyosorpsiyon kapasitesinin düzenli olarak artıp, daha sonra sabit bir değere ulaştığını göstermektedir. Biyosorpsiyon dengesine her üç sıcaklık içinde 20 dk'da ulaşılmıştır. Dengedeki biyosorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 25°C için $9,10 \text{ mg g}^{-1}$, 35°C için $9,25 \text{ mg g}^{-1}$ ve 45°C için ise $9,15 \text{ mg g}^{-1}$ olarak bulunmuştur.



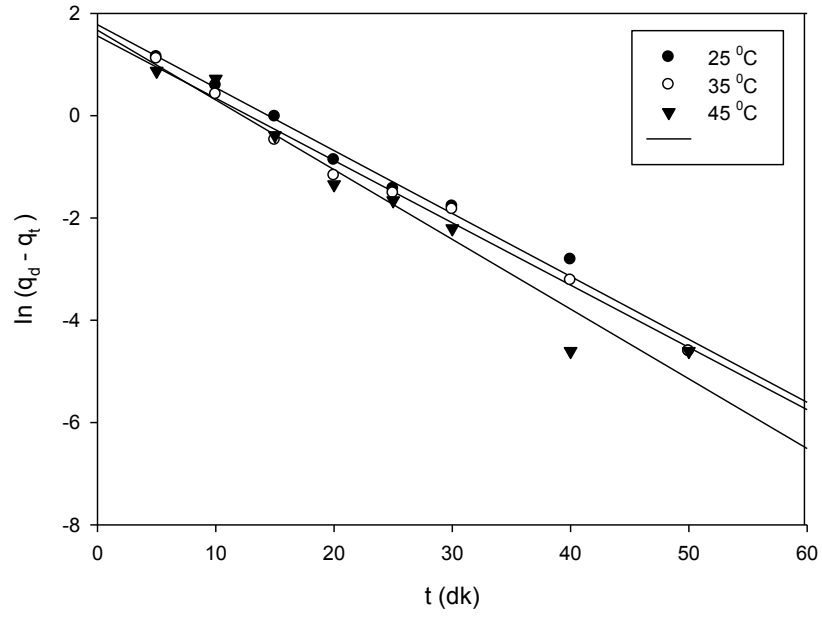
Şekil 6.3. AK1 boyarmaddesinin KİYK biyosorbanı ile biyosorpsiyonuna karıştırma süresi ve sıcaklığın etkisi.

Şekilden de anlaşılacağı üzere, deney sonuçları AK1 boyarmaddesi ile KİYK' nin biyosorpsiyonu 3 sıcaklıkta %79-%81 verimle giderim sağladığını göstermiştir. Sonuçlar KİYK üzerine AK1 biyosorpsiyonun sıcaklık arttıkça çok azda olsa bir artış göstermiştir.

6.2.4. Biyosorpsiyon kinetiğinin belirlenmesi

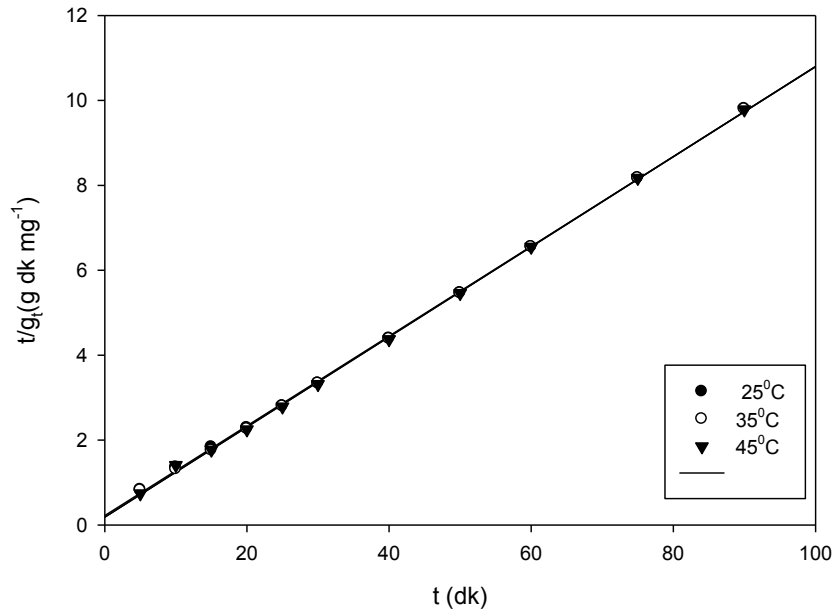
Bu çalışmada KİYK ile AK1 boyarmaddesinin biyosorpsiyon mekanizmasının belirlenmesi amacıyla elde edilen deneysel değerler yalancı-birinci-derece, yalancı-ikinci-derece kinetik modelleri ve tanecik içi difüzyon modeli ile değerlendirilmiştir. biyosorpsiyon kinetiği ve biyosorpsiyon dengesi iki önemli fizikokimyasal faktördür. Bunlardan biyosorpsiyon kinetiği biyosorpsiyon hızının çözeltildeki adsorbe olan maddenin derişimine ve biyosorpsiyon hızının biyosorpsiyon kapasitesinden nasıl etkilendiğine bağlı olarak açıklanabilir (Tosun, 2009).

Yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve tanecik içi difüzyon kinetik modellerinin uygulanması sonucu elde edilen grafikler sırasıyla Şekil 6.4, Şekil 6.5 ve Şekil 6.6'da verilmiştir.



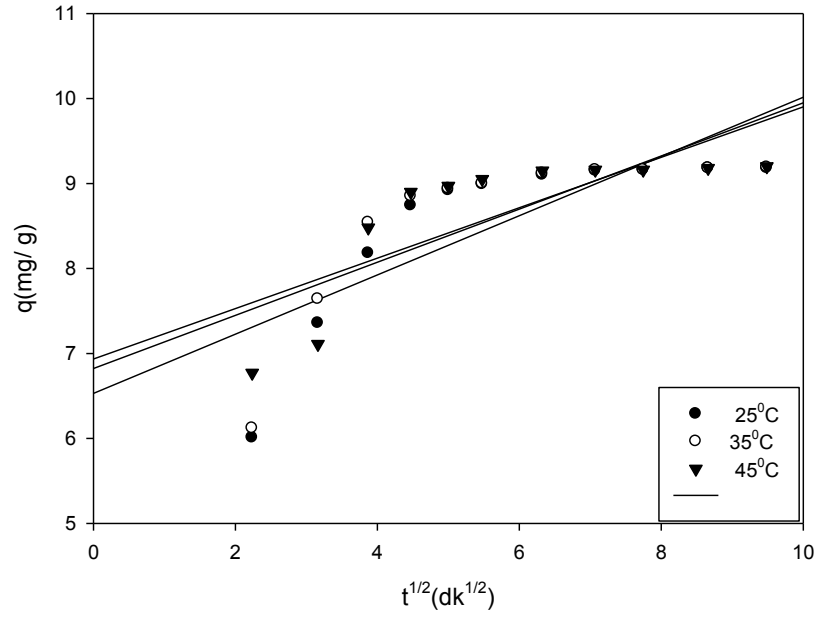
Şekil 6.4. KİYK ile AK1 boyarmaddesi biyosorpsiyonu için yalancı birinci dereceden kinetik grafikleri

Yalancı birinci dereceden kinetik model çalışmalarından elde edilen sonuçlara göre; r^2 değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak 0,959 – 0,990 arasında olduğu görülmüştür. Elde edilen bu sonuçlar değişimin doğrusal olmadığını göstermektedir. Bu sonuçlar AK1 boyarmaddesinin KİYK yüzeyine biyosorpsiyon işleminin birinci dereceden kinetik modeline uygun olmadığını göstermektedir.



Şekil 6.5. KİYK ile AK1 boyarmaddesinin farklı sıcaklıklardaki biyosorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden kinetik grafiği

Sonuçlar Şekil 6.6'de ve Çizelge 6.2'de görülmektedir. Deneysel çalışmalar sonucu elde edilen r^2 değerleri çalışılan 3 farklı sıcaklıklar değerinde 0,999 olup bu durum doğrusal değişimin bir göstergesidir. Yalancı ikinci dereceden kinetik modeli ile hesaplanan q_d değerleri ise deneysel olarak elde edilen sonuçlarla uyum içerisinde. Sonuç olarak, AK1 boyarmaddesinin KİYK biyosorbantı ile biyosorpsiyon işleminin yalancı ikinci dereceden kinetik modeline uygun olduğu görülmüştür.



Şekil 6.6. KİYK üzerine AK1 boyarmaddesinin farklı sıcaklıklarda ki biyosorpsiyonu için tanecik içi difüzyon kinetik grafiği

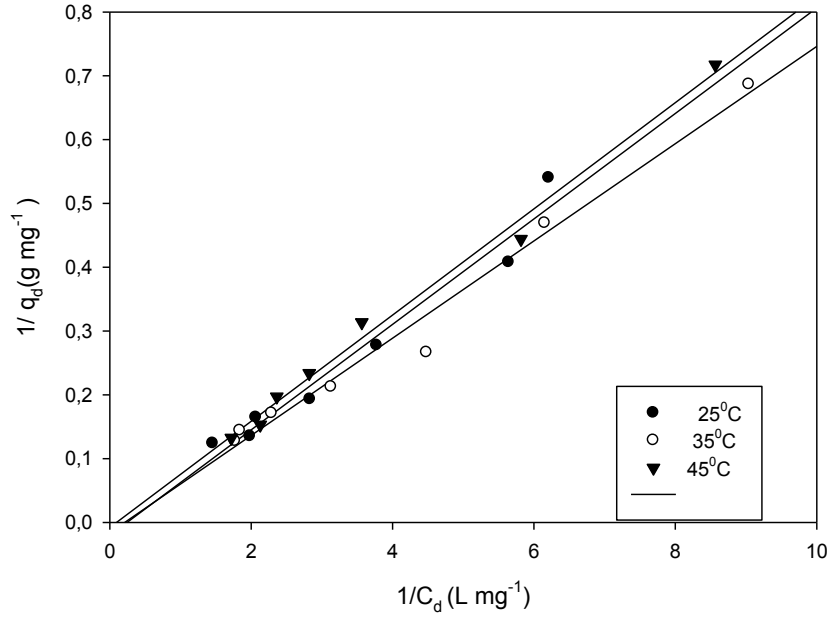
Son olarak tanecik içi difüzyon kinetik modeli AK1 boyarmaddesinin KİYK üzerine biyosorpsiyonuna uygulanmıştır. Şekil 6.6 ve Çizelge 6.2'deki regresyon değerlerinden de görüldüğü üzere, r^2 değerlerinin 0,63 – 0,57 arasında değişmektedir. Değişim doğrusal olmadığı için tanecik içi difüzyon modeline uymadığı (saptığı) görülmüştür.

Çizelge 6.2. AK1 İle KIYK Biyosorpsiyonunda Kinetik Model Sabitleri

| Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Modeli | | | |
|--|--|-----------------------------|---------|
| t (°C) | k_1 (dk ⁻¹) | q_d (mg g ⁻¹) | r_1^2 |
| 25 | -1,778 | 0,884 | 0,990 |
| 35 | -1,557 | 0,886 | 0,989 |
| 45 | -1,670 | 0,872 | 0,959 |
| Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Modeli | | | |
| t (°C) | k_1 (g mg ⁻¹ dk ⁻¹) | q_2 (mg g ⁻¹) | r_2^2 |
| 25 | $4,90 \times 10^{-2}$ | 9,52 | 0,999 |
| 35 | $6,10 \times 10^{-2}$ | 9,43 | 0,999 |
| 45 | $6,10 \times 10^{-2}$ | 9,43 | 0,999 |
| Tanecik İçi Difüzyon Kinetik Modeli | | | |
| t (°C) | K_p (mg g ⁻¹ dk ⁻¹) | C (mg g ⁻¹) | r_p^2 |
| 25 | 0,358 | 6,53 | 0,634 |
| 35 | 0,312 | 6,822 | 0,579 |
| 45 | 0,296 | 6,935 | 0,616 |

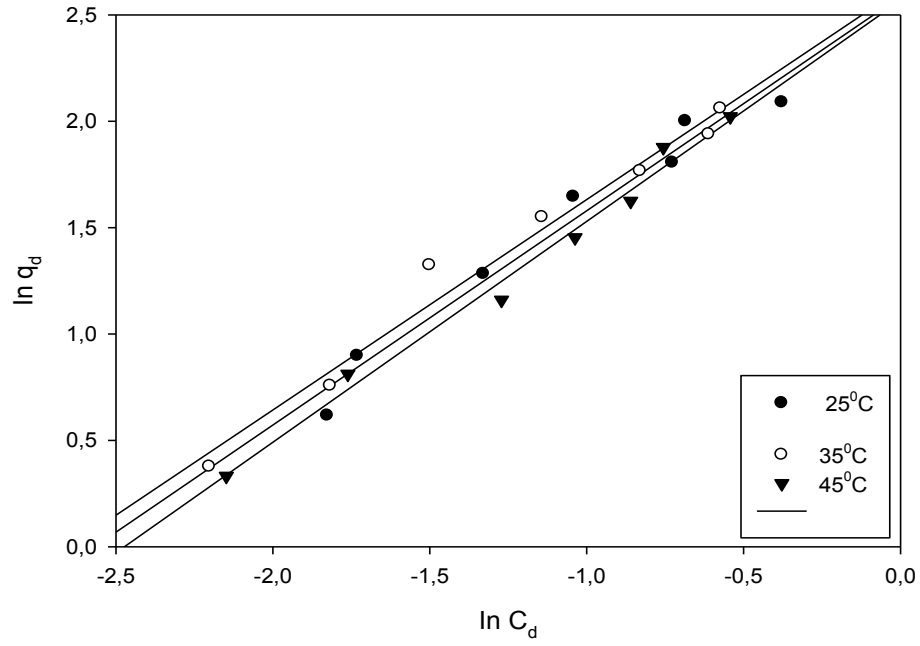
6.3. Biyosorpsiyon İzotermeleri

Bu çalışmada AK1 boyarmaddesinin KİYK biyosorbanı ile biyosorpsiyonu için denge durumunda elde edilen veriler sırasıyla Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich izoterm modelleri ile değerlendirilmiştir.



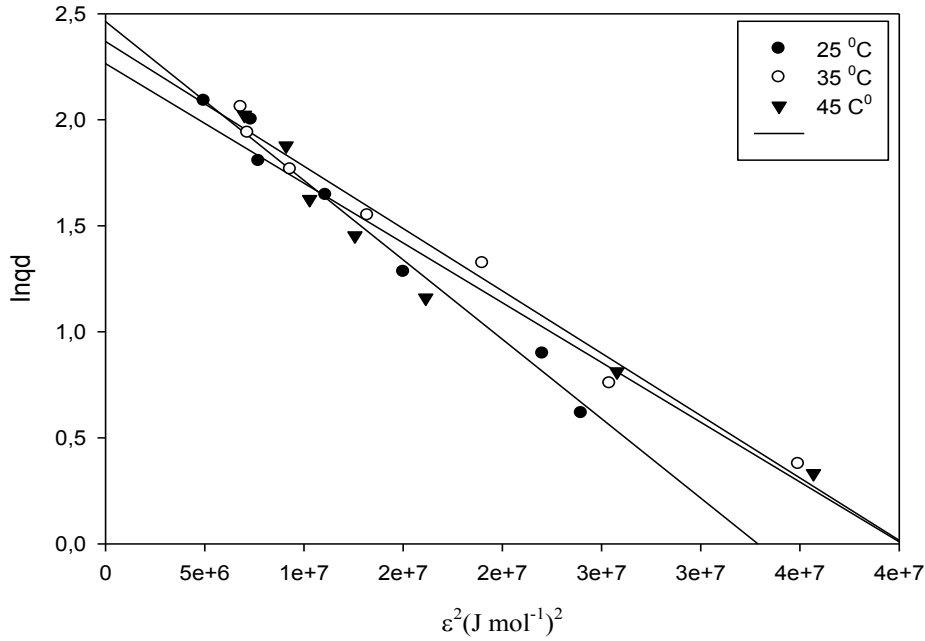
Şekil 6.7. KİYK ile AK1 boyarmaddesinin biyosorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği

KİYK ile AK1 boyarmaddesinin biyosorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği Şekil 6.7'de verilmiştir. Bu izoterm modeli ile elde edilen izoterm sabitleri olan K_L ve R_L değerleri (Çizelge 6.3) adsorpsiyonun istemli olduğunu destekler niteliktedir.



Şekil 6.8. KIYK ile AK1 boyarmaddesinin biyosorpsiyonu için Freundlich izoterm grafiği

Şekil 6.8’de KIYK biyosorbanı ile AR1 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm grafiği görülmektedir. İzoterm model sabitleri ve r^2 değerleri ise Çizelge 6.3’de verilmiştir. Şekilden ve çizelgeden de anlaşılacağı üzere, biyosorpsiyon denge verileri Freundlich izoterm modeline uygunluk göstermemektedir.



Şekil 6.9. KİYK ile AK1 boyarmaddesi biyosorpsiyonu için D-R izoterm grafiği

Çizelge 6.3’de Freundlich, Langmuir ve Dubinin-Radushkevich izoterm modellerine ait r^2 değerleri karşılaştırıldığında immobilize biyokütle ile AR1 biyosorpsiyonunun Langmuir izoterm modeline uyumlu olduğu görülmektedir. Bu durum, immobilize biyokütle ile AK1 boyarmaddesinin biyosorpsiyonunun homojen ve tek tabakalı olarak gerçekleştiğini göstermektedir.

Freundlich eşitliğine göre hesaplanan $1/n$ değeri biyosorpsiyon işleminin istemii olup olmadığına gösteren başka bir göstergedir. n değerlerinin 1’den büyük olduğu durumlarda istemii biyosorpsiyon koşulları geçerlidir (Hameed, 2008). Çizelge 6.3’den görüldüğü gibi n değeri 1’den büyüktür. Bu sonuca göre sulu çözeltilerden AK1 boyarmaddesinin uzaklaştırılmasında KİYK’nın kullanılabileceği görülmektedir.

Çizelge 6.3. AK1 ile KIYK biyosorpsiyonunda izoterm modellerin parametreleri

| Langmuir İzoterm Modeli | | | | |
|-------------------------------|--|--|-----------------------------|--------------------------|
| t (°C) | q _{max} (mg g ⁻¹) | K _L (L mg ⁻¹) | r ₁ ² | R _L |
| 25 | 49,92 | 2,42×10 ⁻² | 0,965 | 1,67 ×10 ⁻² |
| 35 | 62,344 | 2,10×10 ⁻² | 0,981 | 1,93×10 ⁻² |
| 45 | 126,90 | 0,94×10 ⁻² | 0,9915 | 4,41×10 ⁻² |
| Freunlich izoterm modeli | | | | |
| t (°C) | N | K _f (L mg ⁻¹) | r ₁ ² | |
| 25 | 1,007 | 3,861 | 0,968 | |
| 35 | 1,01 | 4,183 | 0,976 | |
| 45 | 1,041 | 3,696 | 0,987 | |
| Dubinin-Radushkevich izotermi | | | | |
| t (°C) | q _m (mg g ⁻¹) | B (mol ² kJ ⁻²) | r ² D-R | E(kJ mol ⁻¹) |
| 25 | 11,71 | 7,48×10 ⁻³ | 0,985 | 25,84 |
| 35 | 10,59 | 5,58×10 ⁻³ | 0,984 | 29,15 |
| 45 | 9,58 | 5,64×10 ⁻³ | 0,955 | 29,78 |

Bazı reaktif boyarmaddelerin çeşitli biyosorbentler üzerine biyosorpsiyonundan elde edilen en yüksek biyosorpsiyon kapasiteleri Çizelge 6.4’de sunulmaktadır.

Çizelge 6.4. Çeşitli biyosorbent materyalleri ile bazı reaktif boyarmaddelerin biyosorpsiyonuna ait örnekler

| Biyosorbent Materyali | Boyarmadde | Biyosorpsiyon Kapasitesi (mg g ⁻¹) | Kaynak |
|---|-------------------------------|--|-------------------------|
| Cladosporium | Azure Blue | 51,4 | Yuanve ark., 2011 |
| Pinus Sylvestrisl | Reaktif Red 195 | 7,38 | Aksakal, 2006 |
| Paulownia Tomentosa Steud | Acid Orange 52 | 10,5 | Deniz, 2010 |
| Glutaraldehit Kitosanla Çapraz Bağlanmış | Remazol Black 5 | 103,4 | Chen ve ark., 2009 |
| Portakal Küspesi | Reaktif Blue 56 | 38,52 | Fiorentin ve ark., 2010 |
| Okara | Reaktif Red 15 Acid Red 14 | 217,39 243,90 | Gao ve ark., 2011 |
| Pyrancanthe Coccinea | Orange 6 | 90,16 | Arı ve ark., 2013 |
| Fıstık Kabuğu | Reaktif Red 198 | 60,24 | Toprak ve ark., 2010 |

Çizelge 6.4’deki biyosorbent materyallerin biyosorpsiyon kapasiteleri incelendiğinde AR1 boyarmaddesinin giderilmesinde KİYK biyokütlesi ile elde edilen kapasitenin literatürde yer alan bu değerlerle karşılaştırılabilir düzeyde olduğu görülmektedir.

6.4. Termodinamik Parametreler

KİYK biyosorbanı ile AK1 boyarmaddesinin biyosorpsiyonuna sıcaklığın etkisini incelemek amacıyla üç farklı sıcaklıkta çalışılmıştır. Sıcaklık değerleri 298-318 K arasında incelenmiş ve her bir sıcaklık için K_L değerleri elde edilmiştir. Elde edilen K_L değerleri ise termodinamik parametrelerin hesaplanmasında kullanılmıştır. Sıcaklığın artmasıyla ΔG° değerleri 22,03 kJ mol⁻¹'den 24,28 kJ mol⁻¹'e artmıştır. ΔS° ve ΔH° değerleri $\ln K_L - 1/T$ grafiğinin kesim noktası ve eğiminden hesaplanmıştır. Bu grafiğin kesim noktası $\Delta S^\circ/R$ 'ye eğimi ise $\Delta H^\circ / RT$ değerine eşittir. ΔH° değeri 92,58 kJ mol⁻¹ ve ΔS° değeri 105,58 kJ K⁻¹ olarak bulunmuştur. Sonuçlar Çizelge 6.5'te verilmiştir.

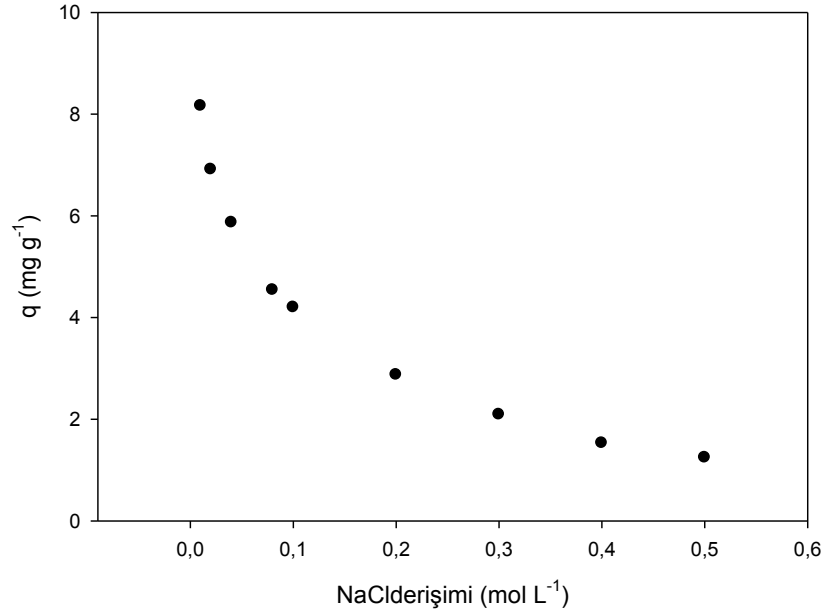
Çizelge 6.5. AK1 ile KİYK biyosorpsiyonuna ait termodinamik parametreler

| ΔH° (kJ mol ⁻¹) | ΔS° (kJ mol ⁻¹) | ΔG°_{25} (kJ mol ⁻¹) | ΔG°_{35} (kJ mol ⁻¹) | ΔG°_{45} (kJ mol ⁻¹) |
|---|---|--|--|--|
| 92,58 | 105,58 | -22,03 | -22,30 | -24,28 |

Sonuçlardan görüldüğü gibi, serbest enerji değişimi her 3 sıcaklıktada negatif değere sahiptir. AK1 boyarmaddesinin KİYK yüzeyine biyosorpsiyonunun kendiliğinden meydana geldiği söylenebilir.

6.5. İyonik Şiddetin Etkisi

Bu çalışmada KİYK ile AK1 boyarmaddesinin biyosorpsiyon işlemine iyonik şiddetin etkisini incelemek için, NaCl içeren çözelti ortamında biyosorpsiyon çalışması yapılmıştır. Bu amaçla 0,01 -0,5mol L⁻¹ aralığında NaCl içeren boya çözeltileri kullanılmıştır. Daha önce belirlenen optimum koşullar biyosorpsiyon parametreleri olarak seçilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 6.10 'da verilmiştir.

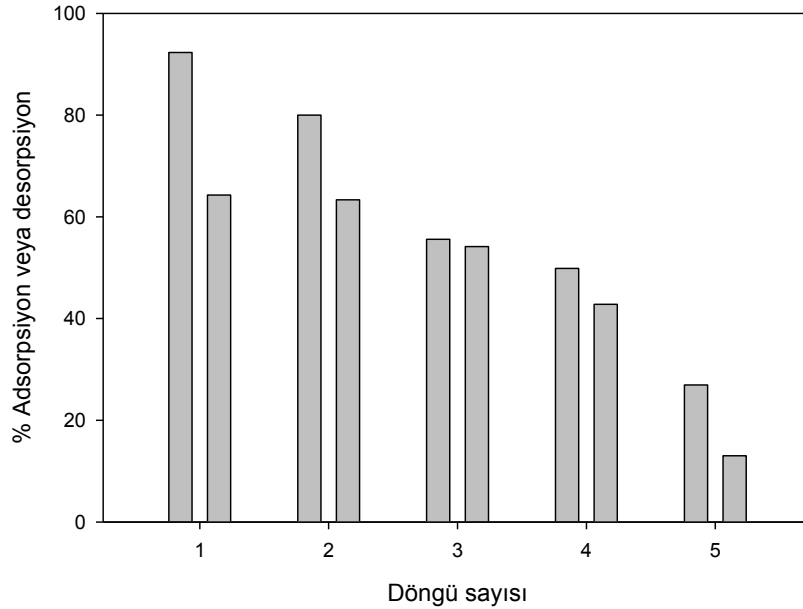


Şekil 6.10. KIYK ile AK1 biyosorpsiyonuna tuz derişiminin etkisi

Şekilden görüldüğü gibi NaCl derişimi (iyonik şiddet) arttıkça biyosorpsiyon kapasitesinde azalma gözlenmektedir. NaCl derişimi 0,01'den 0,5 mol L⁻¹'ye artırıldığında biyosorpsiyon kapasitesi 8,16 mg g⁻¹'den 1,24 mg g⁻¹'e azalmıştır. Ortamdaki NaCl konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak boyarmadde giderim verimindeki düşme, KIYK yüzeyindeki bağlanma bölgeleri için, klorür iyonları ile boyarmadde iyonları arasındaki bağlanma bölgelerine tutunma rekabetinden kaynaklanmaktadır (Pehlivan ve ark., 2008; Xu ve ark., 2008). Bu durum AK1 boyarmaddesinin KIYK ile biyosorpsiyonun da iyon değişim mekanizmasının etkili olabileceğini göstermektedir.

6.6. Desorpsiyon Ve Tekrar Kullanılabilirlik

KİYK biyosorbanının biyosorpsiyon işleminden sonra desorpsiyonu ve tekrar kullanılabilirliği incelenmiştir. Bir biyosorbanın desorpsiyon oranının yüksek olması biyosorban için aranan önemli bir özelliktir. Böylece biyosorban kullanım sarfiyatını da azalacağından dolayı maliyet de azalacaktır. Kesikli sistemde gerçekleştirilen biyosorpsiyon - desorpsiyon deneylerinde KİYK tarafından adsorplanan AK1 boyarmaddesi için biyosorpsiyon - desorpsiyon döngüsünden elde edilen sonuçlar Şekil 6.11’de verilmiştir.



Şekil 6.11. KİYK ile AK1 boyarmaddesinin biyosorpsiyon - desorpsiyon döngüsü

Şekilden görüldüğü gibi KİYK ile AK1 boyarmaddesinin adsorplama kapasitesi birinci döngüden beşinci döngüye kadar azalma yönünde bir eğilim göstermektedir.

6.7. Gerçek Atıksu

KİYK'nın AK1 boyarmaddesinin biyosorpsiyon yöntemi ile gideriminde gerçek atıksu koşullarında uygulanabilirliğini araştırmak için, optimum biyosorpsiyon şartlarında (pH 2; 1,6 g L⁻¹ biyosorban miktarı, 20 dk karıştırma süresi) 25 mg L⁻¹ AK1 boyarmaddesi içeren gerçek atıksuya biyosorpsiyon işlemi uygulanmıştır.

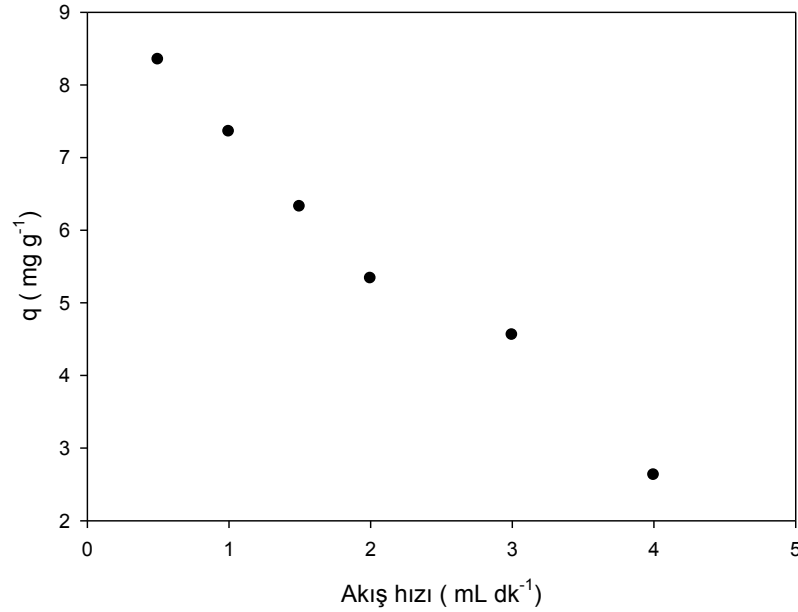
Biyosorpsiyon işlemi sonucunda gerçek atıksudan AK1 boyarmaddesi gideriminin %84,5 olarak bulunmuştur. KİYK ile tekstil atıksularından AK1 boyarmaddesinin gideriminde kullanılabilir olduğunu göstermektedir.

6.8. Sürekli Sistemde KİYK ile AK1 Boyasının Biyosorpsiyonu

Sürekli sistemde KİYK ile AK1 boyasının biyosorpsiyonuna biyosorban miktarı ve akış hızının etkisi incelenmiş ve optimum koşullar belirlenmiştir.

6.8.1. Akış hızı

Bu çalışmada çözeltinin akış hızı 0,5 ile 4 mL dk⁻¹ arasında değiştirilerek biyosorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi incelenmiştir. Şekil 6.12'de sürekli sistemde KİYK ile AK1 boyarmaddesinin biyosorpsiyonuna akış hızının etkisi görülmektedir.



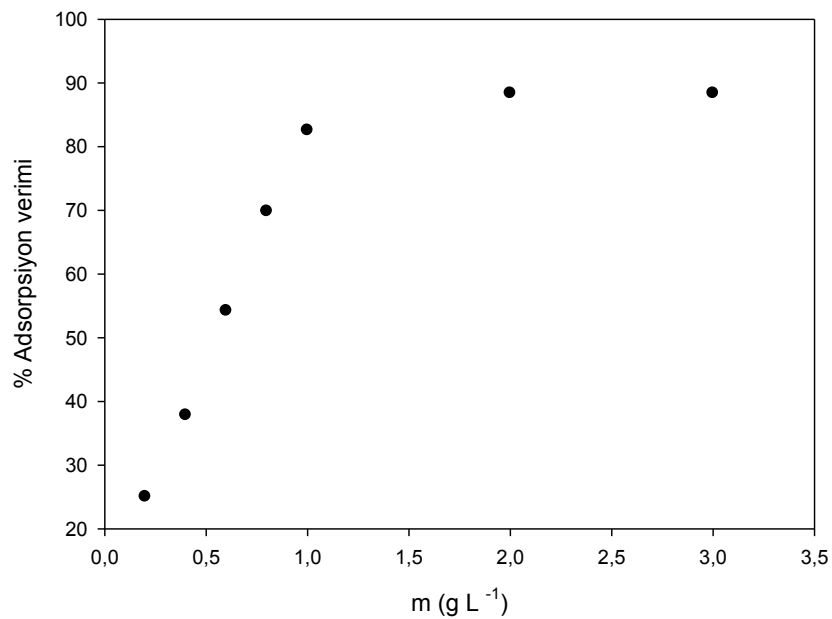
Şekil 6.12. Sürekli sistemde KİYK ile AK1 boyasının biyosorpsiyonuna akış hızının etkisi

Şekil 6.12'den de görüldüğü üzere akış hızı arttığında KİYK biyosorpsiyon kapasitesinde önemli ölçüde azalma meydana gelmiştir. Düşük akış hızında AK1 boyarmaddesi biyosorban ile daha uzun süre temas halindedir. Böylece, daha yüksek miktarda AK1 boyarmaddesi giderilebilmektedir. Yüksek akış hızlarında ise, AK1

boyarmaddesi ile KİYK temas süresini azalmasından dolayı boyarmaddenin kolonda tutunması zorlaşır. Böylelikle boyarmaddenin KİYK biyosorbanının partiküllerine emilimi azalır (El-Kamash, 2008). Bu nedenle Şekil 6,12'den de anlaşılacağı üzere AK1 boyarmaddesinin kolonda biyosorpsiyon için en uygun akış hızı $0,5 \text{ mL dk}^{-1}$ olarak seçilmiş ve çalışmalara bu akış hızı ile devam edilmiştir.

6.8.2. Biyosorban miktarının etkisi

KİYK ile AK1 boyarmaddesinin kolonda biyosorpsiyonu ile giderimi farklı biyosorban miktarları kullanılarak incelenmiştir. Çalışmanın bu bölümünde boyarmadde çözeltilerinin kolondaki akış hızı $0,5 \text{ mL dk}^{-1}$ olarak sabit tutulmuştur. Biyosorban miktarı AK1 boyarmadde çözeltileri için $0,2 \text{ g L}^{-1}$ 'den 3 g L^{-1} 'e kadar artırılmıştır. Bu çalışmalardan elde edilen % boya giderim değerlerinin biyosorban miktarı ile değişimi Şekil 6.13'te verilmiştir.



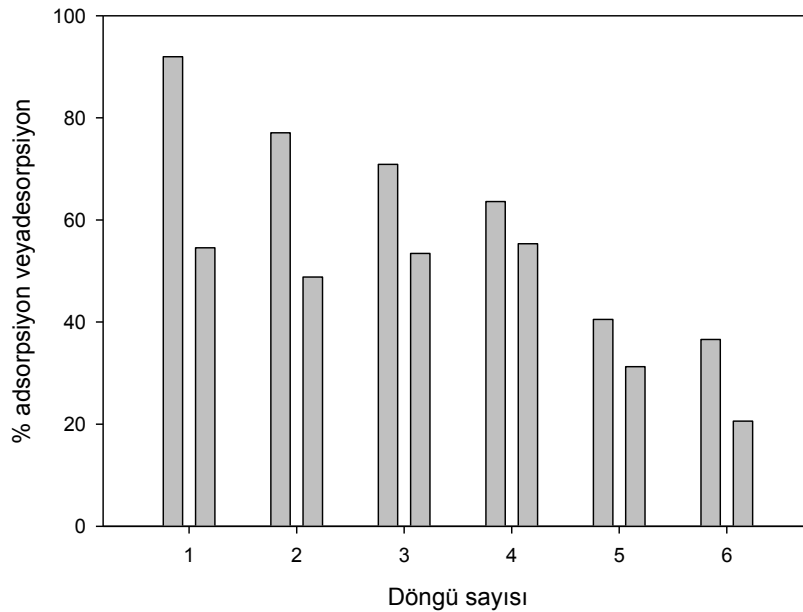
Şekil 6.13. Sürekli sistemde KİYK ile AK1 biyosorpsiyonuna biyosorban miktarının etkisi

Biyosorpsiyon veriminde görülen yükselme KİYK ile AK1 boya moleküllerince doygunluğa ulaşıncaya kadar devam etmekte ve doygunluk sınırına ulaştıktan sonra hemen hemen sabitlenmektedir. Bu sebeple şekilden de görüldüğü gibi sürekli sistem

koşullarında AK1 biyosorpsiyonu için en uygun biyosorban miktarı 2 g L^{-1} olarak belirlenmiş ve çalışmalara belirlenen biyosorban miktarı ile devam edilmiştir.

6.8.3. Desorpsiyon ve tekrar kullanılabilirlik

Sürekli sistemde kolon içerisindeki 2 g L^{-1} biyosorban ile optimum koşullarda biyosorpsiyon çalışması yapılmıştır. Desorpsiyon işlemi $0,1 \text{ M NaOH}$ çözeltisi ile yapılmıştır. Bu işlem, biyosorpsiyon- desorpsiyon döngüsünün (aynı kolonda) altı kez tekrar edilmesiyle gerçekleştirilmiştir. KİYK biyosorbanı ile AK1 boya iyonlarının biyosorpsiyon- desorpsiyon döngüsü Şekil 6.14’de verilmiştir.



Şekil 6.14. Sürekli sistemde KİYK biyosorbanı İle AK1 boyarmaddesi biyosorpsiyon-desorpsiyon grafikleri

Şekilden görüldüğü gibi KİYK ile AK1 boyarmaddesinin adsorplama kapasitesi birinci döngüden altıncı döngüye kadar azalma yönünde bir eğilim göstermektedir. Sonuç olarak KİYK biyosorbanının AK1 giderimi için sürekli sistemde iyi bir biyosorban olduğu düşünülmektedir.

6.9. Gerçek Atıksu Uygulaması

Atıksu koşullarında, KİYK ile AK1 boyarmaddesinin giderimini gerçek atıksu ortamında incelemek amacıyla en uygun biyosorpsiyon koşullarında (sürekli ve kesikli sistem için), AK1 boyarmaddesi içeren atıksu ile biyosorpsiyon deneyleri yapılmıştır. KİYK ile AK1 boyasının giderimi için kesikli sistem ve sürekli sistem sonuçları Çizelge 6.5’de görülmektedir.

Çizelge 6.5. KİYK ile AK1 boyası biyosorpsiyonunda kesikli ve sürekli sistemde gerçek atıksu uygulaması

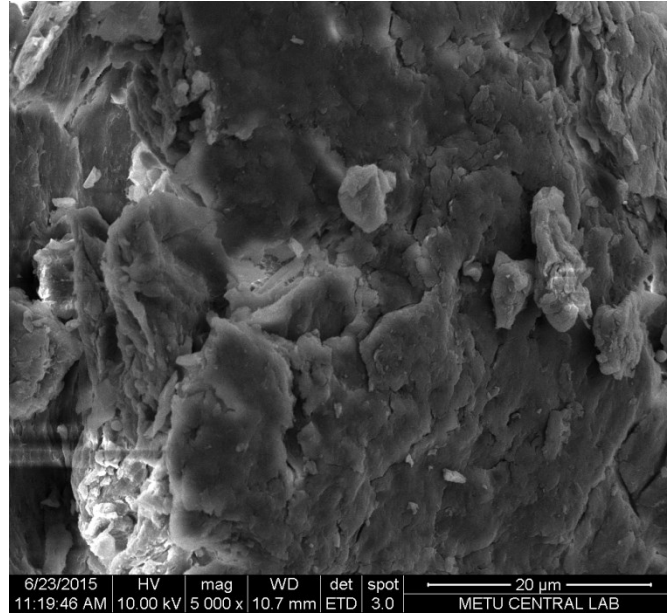
| | Biyosorban miktarı (g L ⁻¹) | İşlem süresi (dk) | % Giderim |
|-----------------------|--|----------------------|-----------|
| Kesikli sistem | 1,6 | 20 | % 84,5 |
| Sürekli sistem | 2,0 | 100 | % 91,5 |

Çizelge 6.5’de de görüldüğü gibi kesikli sistemde 1,6 g L⁻¹ sürekli sistemde ise 2,0 g L⁻¹ biyosorban miktarında dengeye ulaşılmıştır. Dolayısıyla biyosorban miktarı açısından kesikli sistem üstünlüğe sahiptir. İşlem süreleri hesaplanırken kesikli sistem için temas süresi doğrudan alınırken sürekli sistemde akış hızından yararlanılarak 50 mL 25 mg L⁻¹ boyarmadde çözeltilerini sistemden tamamen geçirebilmek için gerekli vakit göz önüne alınmıştır. Böylelikle kesikli sistem için bu süre 20 dakika iken sürekli sistemde bu süre 100 dakika olarak bulunmuştur. Asit Kırmızısı 1 boyarmadde çözeltilerinin gerçek atıksuda % giderim verimi kesikli sistemde %84,5 iken sürekli sistemde %91,5’dir. Elde edilen sonuçlara göre, kesikli sistemin işlem süresinin daha kısa olması ve daha düşük adsorban miktarının kullanımına olanak sağlaması sürekli sisteme göre üstünlük sağlamaktadır. Sürekli sistem işlem süresi açısından dezavantaja sahiptir fakat % giderim veriminin kesikli sisteme göre daha fazla olması yüksek giderim sağlaması açısından avantaj sağlamaktadır. Ayrıca sürekli sistemin kullanımının daha basit olması ve kesikli sistem deneylerinde dengeye ulaşmak için kısa zaman gerektirdiğinden elde edilen sonuçlar, uzun sürede dengeye ulaşan kolon sistemleri gibi çoğu arıtım sistemlerinde

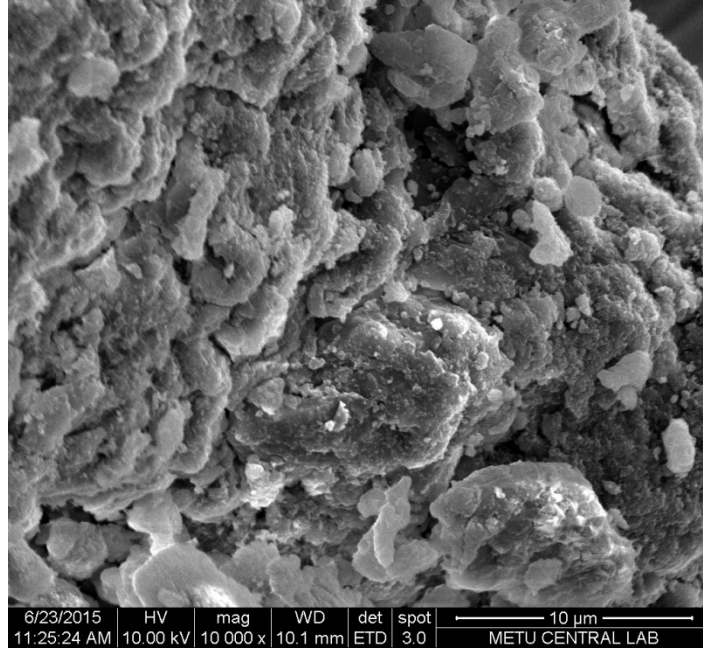
uygulanamaz. Bu nedenle kolon sistemi endüstri alanında daha fazla kullanılır (McKay ve ark., 1999). Yani yüksek verim ve basit uygulama, endüstri alanında daha yaygın kullanım sürekli sistemin kullanımını avantajlı kılmaktadır. Sonuç olarak sürekli ve kesikli sistemde gerçek atıksu ortamında KİYK ile AK1 boyarmaddesinin biyosorpsiyon verimi oldukça yüksektir.

6.10. SEM Analizi

Çalışmamızda kullanılan modifiye biyosorbanın biyosorpsiyondan önceki ve biyosorpsiyondan sonraki yüzey görüntüleri Şekil 6.15’de gösterilmektedir.



(a)



(b)

Şekil 6.15. İmmobilize biyosorbanın; (a) AR1 biyosorpsiyonu öncesinde ve (b) AR1 biyosorpsiyonundan sonraki yüzey görüntüleri

İmmobilize biyosorban düzensiz, pürüzlü ve gözenekli bir yüzey görüntüsüne sahiptir. İmmobilize biyosorbanın boyarmadde (AR1) biyosorpsiyonu sonrasında ise nispeten daha düzgün ve gözeneklerin kapandığı bir yüzey görüntüsü kazandığı görülmektedir. Bu da biyosorban yüzeyinin boyarmadde ile kaplandığını doğrulamaktadır.

7. SONUÇLAR

Bu çalışmada, tekstil atıksularından Asit Kırmızısı 1 boyarmaddesinin giderimi için yeni bir immobilize biyosorban geliştirilmesi amaçlanmıştır. KIYK biyosorbanı boyarmadde çalışmaları kesikli ve sürekli sistemde incelenmiştir.

Kesikli sistemde yapılan deneysel çalışmalarda en yüksek AK1 giderimi pH 2,0 ve 1,6 g L⁻¹ biyosorban miktarı ile elde edilmiştir. Biyosorpsiyon denge süresine 20 dakikada ulaşılmıştır. Gerçek atıksu denemelerinde boyarmadde giderim verimi %84,5 olarak bulunmuştur.

Deneysel veriler, yalancı-birinci dereceden, yalancı-ikinci-dereceden ve tanecik içi difüzyon kinetik modelleri ile değerlendirilmiş ve regrasyon sabitleri karşılaştırıldığında yalancı-ikinci-dereceden kinetik modeline uyduğu belirlenmiştir.

Sürekli sistemde yapılan çalışmalarda, biyosorban miktarı 2 g L⁻¹ ve akış hızı 0,05 mL dk⁻¹ olarak optimize edilmiştir. Gerçek atıksu çalışmaları ise KIYK ile boyarmadde giderim verimi % 91,5 olarak hesaplanmıştır.

Yer fıstığı işlendikten sonra arta kalan yerfıstığı kabuklarının değerlendirilmesi ve atıksulardan boyarmaddelerin giderilmesinde kullanılabilmesi; düşük pH koşullarında biyosorpsiyon prosesi için çevre dostu, düşük maliyetli ve verimli bir biyosorban olduğunu göstermektedir. Kitosanla immobilize edilerek yüzey alanının artırılması ile biyosorpsiyon kapasitesi artırılan yerfıstığı kabuğunun tekstil atıksularından AK1 boyasının giderilmesinde kullanılabilir olduğu görülmektedir.

KAYNAKLAR

- Ahmad, A.L., Haris, W.A., Seng, S., Seng O.B., 2002. Removal of dye from wastewater of textile industry using membrane technology. *Journal of Technology*, 36, 31- 44.
- Akar, T., Divrikoglu, M., 2010. Biosorption applications of modified fungal biomass for decolorization of Reactive Red 2 contaminated solutions: Batch and dynamic flow mode studies. *Bioresource Technology*, 101, 7271-7277.
- Akar, T., Çelik, S., Tunalı Akar , S., 2010. Biosorption performance of surface modified biomass obtained from *Pyraacantha coccinea* for the decolorization of dye contaminated solutions. *Chemical Engineering Journal*, 160, 466-472.
- Aksu, Z., Tezer, S., 2000, Equilibrium and kinetic modelling of biosorption of Remazol Black-B by *Rhizopus arrhizus* in a batch system: Effect of temperature, *Process Biochemistry*, 36, 431-439.
- Aksu, Y., Yener, J., 2001. A comparative adsorption biosorption study of monochlorinated phenols onto various sorbents. *Waste Management*, 21, 695-702.
- Aksu, Z., Isoglu, I.A., 2006. Use of agricultural waste sugar beet pulp for the removal of Gemazol Turquoise Blue-G reactive dye from aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials*, 137, 418-430.
- Aksu, Z., Şen Çağatay, Ş. and Gonen, F., 2007. Continuous fixed bed biosorption of Reactive dyes by dried *Rhizopus arrhizus*: Determination of column capacity. *Journal of Hazardous Materials*, 143, 362-371.
- Aksu, Z., Ertugrul, S., Dönmez, G., 2009, Single and binary chromium (VI) and Remazol Black biosorption properties of *Phormidium sp.*, *Journal Hazardous Materials*, 168, 310-318.
- Alencar, W.S., Lameira, J., Alves, C.N., Acayanka, E., Lima, E.C., Royer, B., de Souza, F.E., 2012. Application of *Mangifera indica* (mango) seeds as a biosorbent for removal of Victazol Orange 3R dye from aqueous solution and study of biosorption mechanism. *Chemical Engineering Journal*, 209, 577-588.
- Alkan, M., Çelikçapa, D., Demirbas, Ö., Doğan, M., 2002. Sorption of acid Red 57 from aqueous solution onto sepiolite. *Journal of Hazardous Materials*, 116, 135.
- Arat, C., 2009. Asit Kırmızısı 1'in Voltametrik Davranışının, Ni(II) ve Zn(II) İyonları ile Etkileşiminin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.

- Ardejani, F.D., Shafaei, S.Z., Badii, KH., Mirhabibi, A.R., Limaee, N.Y., 2007. Adsorption of Direct Red 80 dye from aqueous solution onto almond shells: Effect of pH, initial concentration and shell type. *Journal of Hazardous Materials*, 151, 730-737.
- Ashfaq, M., Bhatti, H.N., Noreen, S., Nausheen, S., Sadaf, S., 2013. Batch and fixed bed adsorption study the removal of Drimarine Black CL-B dye from aqueous solution using a lignocellulosic waste: A cost affective adsorbent. *Industrial Crops and Products*, 50, 568-579.
- Bakır, M., 2006. Kalsiyum Aljinatta İmmobilize Edilen Termofil Phormidium Sp İle Boya Giderimi. Yüksek Lisans tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Balcı, B., 2007. Atıksulardan Tekstil Boyarmaddelerinin Sürekli ve Kesikli Sistemlerde Ağaç Kabuğu (*Eucalyptus camaldulensis*) Kullanılarak Biyosorpsiyon ile Giderilmesi. Yüksek Lisans tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Banat, I.M., McMullan, G., Meehan, C., Kirby, N., Nigam, P., Smyth, W.F., Marchant, R., 1999. Microbial decolorization of textile dyes present in textile industries effluent. In: *Proceedings of the Industrial Waste Technical Conference*, Indianapolis, ABD.
- Banat, I.M., Nigam, P., Singh, D., Marchant, R., 1996. Microbial decolorization of textile-dye containing effluents: a review. *Bioresource Technology*, 58, 217-227.
- Başer, İ., 1992. *Tekstil Teknolojisi*. Marmara Üniversitesi Basımevi, Yayın No:634, 13-14.
- Başer, İ., İnancı, Y., 1990. *Boyarmadde Kimyası*, Marmara Üniversitesi, 214 s.
- Başbüyük, M., Yüceer, A. Yılmaz, T., 1998. Tekstil atıksularında renk giderilmesinde kullanılan ileri teknolojiler. I. Atıksu Sempozyumu, Kayseri, 82-87.
- Berkem, A.R., Baykurt, S., Berkem, M.L., 1994. *Fizikokimya*, İstanbul Üniversitesi, İletişim Fakültesi, 1191 s.
- Bhatti, H.N., Safa, Y., 2011. Biosorption of Direct Red-31 and Direct Orange-26 dyes by rice husk: Application of factorial design analysis. *Chemical Engineering Research and Design*, 89, 2566-2574.
- Calabro, V., Drioli, E., Matera, F., 1991. Membrane distillation in the textile wastewater treatment. *Desalination*, 83, 209-224.

- Cebeci, Ö., 2014. Boyaların Sentetik Tekstil Atıksuyundan Biosorpsiyonla Giderimi. Yüksek Lisans Tezi. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Chaudhary, A.J., Ganguli B., Grimes S.M., 2002. The use of chromium waste sludge for the adsorption of colour from dye effluent streams. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 77, 767-770.
- Chiou, M.S., Li, H.Y., 2002. Equilibrium and kinetic modeling of adsorption of reactive dye on cross linked chitosan beads. *Chemosphere*, 50, 1095-1105.
- Chubar, N., Carvalho, J.R. and Correia, M. J. N., 2004, Heavy metals biosorption on cork biomass: effect of the pre-treatment, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 238, 51-58.
- Cing, S., 2001. Tekstil Boyalarının Renginin Giderilmesinde Mikroorganizma Kullanımı. Yüksek Lisans tezi, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 77 s.
- Couto, S.R., Oasma, J.F. Saravia, V., Toca-Herrera, J.L., 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.
- Crini, G., 2006. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal. *Bioresource Technology*, 1061-1085.
- Çevik, N., 2006. Tekstil Boyarmaddelerinin Membran Filtre Uygulaması ile Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
- Çiçek, F., Özer, D., Özer, A., Özer, A., 2007, Low cost removal of reactive dyes using wheat bran. *Journal of Hazardous Materials*, 146, 408-416.
- Daneshvar, E., Sohrabi, M.S., Kousha, M., Bhatnagar, A., Aliakbarian, B., Converti, A., Norrström, A.C., 2013. Shrimp shell as an efficient bioadsorbent for Acid Blue 25 dye removal from aqueous solution. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45, 2926-2934.
- Demir, A., Kanat, G. ve Debik, E., 2000. Atıksu Arıtımında Fiziksel, Kimyasal ve Biyolojik Metodlar. Yıldız Teknik Üniversitesi Basım-Yayın Merkezi Matbaası, İstanbul.
- Demirbaş, E., 2003. Adsorption of Cobalt(II) from aqueous solution onto activated carbon prepared from Hazelnut Shells. *Adsorption Science and Technology*, 21, 951-963.

- Demirbaş E., Kobyay, M., Senturk E., Ozkan T., 2004. Adsorption kinetics for the removal of chromium (VI) from aqueous solutions on the activated carbons prepared from agricultural wastes. *Water SA*, 30, 533-539.
- Deniz, A., 2002. Kil Minerallerinde Uranil İyonu Biyosorpsiyonunun İncelenmesi ve Modellenmesi. Yüksek Lisans tezi, İstanbul Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü, 66 s.
- Derbyshire, F., Jagtoyen, M., Andrews, R., Rao, A., Martin-Gullon I., Grulke, E., 2001. Carbon Materials İn Environmental Applications. In: Radovic, L.R. (Ed.), *Chemistry and Physics of Carbon*. Marcel Dekker, New York, 27, 1-66.
- Doğan, A., 1989. Bir Pamuklu Tekstil Fabrikası Atıksuyunun Biyosorpsiyon Yöntemiyle Arıtılabilirliğinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 99s
- Doğan, M., Alkan, M., 2003. Adsorption kinetics of methyl violet onto perlite. *Chemosphere*, 50, 517-528.
- Donlon, B., Razo-Flores, E., Luijten, M., Swarts, H., Lettinga, G., Field, J., 1997. Adsorption techniques. *Journal of Hazardous Materials*, 45- 63s.
- Dubin, M.M., Radushkevich, L.V., 1947. *Proceedings Academy of Science Physico Chemistry*, 550, 331-340.
- El-Geundi, M.S., 1991. Color removal from textile effluents by adsorption techniques. *Water Research*, 25, 3, 271-273.
- El-Kamash, A.M., 2008. Evaluation of zeolite A for the sorptive removal of Cs⁺ and Sr²⁺ ions from aqueous solutions using batch and fixed bed column operations. *Journal of Hazardous Materials*, 151, 432-445.
- EPA, 1996. *Best Management Practices for Pollution in the Textile Industry*, Office of Research and Development Washington.
- Erdik, E., 1987. *Denel Organik Kimya*. Ankara Üniversitesi Basımevi, Ankara, 835.
- Eren, Z. ve Acar, F.N., 2004. Uçucu kül biyosorpsiyonu ile reaktif boya giderimi, Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 10, 2, 253-258.
- Erkurt, F.E., 2006. Reaktif Boyarmaddelerin Canlı Aktif Çamur Biyokütlesi Tarafından Adsorplanabilme Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- Erkurt, H.A., 2006. Tekstil Endüstrisi Boyarmaddelerinden Levafix Brillant Blue EB ve Cibacron Blue CR'nin Aktif Ve İnaktif *Aspergillus Oryzae*'ye Biyosorpsiyonununun araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin.

- Ertan, N., 1995. Synthesis of some Hetarylazopyrazolone dyes and solvent effects on their absorption spectra. *Dyes and Pigments*, 44, 41-48.
- Freundlich, H.M.F., 1906. Über die adsorption in lösungen, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 57, 385- 470.
- Gezergen, A.S., 1998. Tekstil Sanayi Atıksularının Arıtılması Üzerine Bir Araştırma. Yüksek Lisans tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, 91 s.
- Gökkuş, Ö., 2006. Dispers Boyarmadde İçeren Tekstil Atıksularında Renk Giderimi. Yüksek Lisans tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 85 s.
- Gupta, G.S., Prasad, G., Singh, V.N., 1990. Removal of chrome dye from aqueous solutions by mixed adsorbents, fly ash and coal, *Water Research*, 24, 1, 45-50.
- Gürçüm, B.H., 2005. Tekstil Malzeme Bilgisi, 1. Basım Grafiker Yayınları, 321-328.
- Gürses, A., Dođar, Ç., Yalçın, M., Açıkyıldız, M., Bayrak, R., Karaca, S., 2006. The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay, *Journal of Hazardous Materials*, B131, 217-228.
- Hall, K.R., Eagleton, L.C., Acrivos, A., Vermeulen, T., 1966. Pore and solid diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 5, 212-223.
- Hameed, B.H., Ahmad, A.A., Aziz N., 2007. Isotherms, kinetics and thermodynamics of acid dye adsorption on activated palm ash. *Chemical Engineering Journal*, 133, 1-3, 195-203.
- Hameed, B.H., 2008, Equilibrium and kinetic studies of methyl violet sorption by agricultural waste. *Journal of Hazardous Materials*, 154, 204-212.
- Hameed, B., Mahmoud, D. Ahmad, A., 2008a. Sorption of basic dye from aqueous solution by pomelo (*Citrus grandis*) peel in a batch system. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 316(1): 78-84.
- Hao, O.J., Kim, H., Chiang, P.C., 2000. Decolorization of wastewater. *Critical Review of the Environmental Science and Technology*, 30, 449-505.
- Hassan, S., S.M., Awaad, Nasser S., Aboterika, Awaad H.A., 2009. Removal of synthetic reactive dyes from textile wastewater by soral's Cement. *Journal of Hazardous Materials*, 162, 994-999.

- Hasany, S.M., Chaudhary, M.H., 1996. Sorption potential of Hare River sand for the removal of antimony from acidic aqueous solution, *Applied Radiation and Isotopes*, 47, 467-471.
- Helfferich, F., 1962. *Ion Exchange*, McGraw Hill, New York, USA, 166 p.
- Ho, Y.S. and McKay, G., 2003. Sorption of dyes and copper ions onto biosorbents, *Process Biochemistry*, 38, 1047–1061.
- Huren, A., Yi, Q., Xiasheng, G., Walter, Z.T., 1996. Biological treatment of dye wastewaters using an anaerobic–oxic system. *Chemosphere*, 33, 2533–2542.
- İleri, R., 2000. *Çevre Biyoteknolojisi. Değişim Yayınları, Adapazarı*, 661 s.
- Jain, A.K., Gupta, V.K., Bhatnagar, A., Suhas, A., 2003. Utilization of industrial waste products as adsorbents for the removal of dyes. *Journal of Hazardous Materials*, B101, 31–42.
- Jeon, C., Park, J.Y., Yoo, Y.J., 2001. Removal of heavy metals in plating wastewater using carboxylated alginic acid, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 18, 955-960.
- Jia, J., Yang, J., Liao, J., Wang, W., Wang, Z., 1999. Treatment of dyeing wastewater with ACF electrodes, *Water Research*, 33, 881–884.
- Johnson, A., 1989. *The theory of coloration of textiles*, Society of Dyers and Colourists, England, 107-119, 154, 255-275.
- Jumasiah A, Chuah T.G., Gimbon J, Choong T.S.Y., Azni I., 2005. Adsorption of basic dye onto palm kernel shell activated carbon: Sorption equilibrium and kinetics studies, *Desalination*, 186, 57-64.
- Kannan, N., Sundaram, M.M., 2001. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons-a comparative study, *Dyes and Pigments*, 51, 25-40.
- Karpuzcu, M., 1977. *Bakırköy Pamuklu Dokuma Sanayinin Atıksularının Tasfiyesi*, İ.T.Ü İnşaat Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, İstanbul, 13 s.
- Kayacan, S., 2007. *Kömür Ve Koklarla Sulu Çözeltilerden Boyarmaddelerin Uzaklaştırılması. Yüksek Lisans tezi*, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 84 s.
- Kestioğlu K., 2001. *Atıksu arıtımında biyokimyasal prosesler*. Vipaş A.Ş., 274 s.
- Kobyay, M., Bayramoğlu, M., Can, O.T., Sözbir, M., Akyol, A., 2008. Endüstriyel atıksuların arıtılması için elektrokimyasal reaktör geliştirilmesi, *Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu, Kocaeli*.

- Koca, Ö., 2005. İyon Değişimi Yöntemi İle Sulu Çözeltilerden Boyarmadde Giderimi. Yüksek Lisans tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 97 s.
- Kocaer, F.O., Alkan, U., 2002. Boyarmadde İçeren Tekstil Atıksularının Arıtım Alternatifleri. Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, 7, 1,47-55.
- Kor, N., 1975. Tekstil Sanayi Sıvı Atıklarının Zararlı Etkileri Ve Tasfiye Metotları. İTÜ Dergisi, 33, 47-58
- Kök, K., 1998. Endüstriyel atıksular ve uygulanabilecek kontrol ve yöntemler, I. Atık Su Sempozyumu. Kayseri, 96-101.
- Kurbanova, R., Mirzaoglu, R., Ahmedova, G., Şeker, R., Özcan, E., 1998. Boya ve Tekstil Kimyası ve Teknolojisi. Selçuk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Yayınları, 263s
- Langmuir, I., 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. Journal of American Chemical Society, 40, 1361-1403.
- Lee, H.S., Suh, J.H., Kim, I.B., Yoon, T., 2004. Effect of aluminum in two-metal biosorption by an algal biosorbent. Minerals Engineering, 17, 487-493
- Lin, S.H., Peng, C.F., 1994. Treatment of textile wastewater by electrochemical method. Water Research, 28, 2, 277-282.
- Lin, S.H., Lin, C.M., 1993. Treatment of textile waste effluents by ozonation and chemical coagulation. Water Research, 27, 1743-1748.
- Lin, S.H., Liu, W.Y., 1994. Continuous treatment of textile water by ozonation and coagulation. Journal of Environmental Engineering American Society of Civil Engineers, 120, 437-446.
- Malekbala, M.R., Hosseini, S., Khan, M.A., Abdullah, L.C., Choong, T.S.Y., 2013. Adsorption/desorption of cationic dye on surfactant modified mesoporous carbon coated monolith: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 21, 369-377.
- McKay, G., Ramprasad, G., Mowli, P., 1987. Desorption and regeneration of dye colors from low-Cost Materials. Water Research, 21, 3, 375-377.
- McKay G., Porter J.F., Prasad G.R., 1999. The Removal of Dye Colours from Aqueous Solutions by Adsorption on Low-Cost Materials. Water Air and Soil Pollution, ABD.

- McKay, G., Allen, S.J., Porter, J.F., 2004. Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems. *Journal Colloid and Interface Science*, 280, 322-333.
- Min, Y., Meng, Z., Xing, X., Bin, L., Xiaoming, L., Qinyan, Y., Chunyuan, M., 2013. Characteristics of Amine Surfactant Modified Peanut Shell and Its Sorption Property for Cr(VI). *Separation Science and Engineering*, 21, 1260-1268.
- Montanher, S.F., Oliveira, E.A. and Rollemberg, M.C., 2005. Removal of metal ions from aqueous solutions by sorption onto rice bran. *Journal of Hazardous Materials*, B117, 207–211.
- Nas, M.Z., 2006. *Tekstil Boyalarının Sulu Çözeltilerden Biyosorpsiyon Yöntemiyle Giderimi*. Yüksek Lisans tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, 105 s.
- Nassar, M.M., 1999. Interparticle diffusion of basic red and basic yellow dyes on palm fruit bunch. *Water Science and Technology*, 40, 133-139.
- Nasser, N.M., El-Geundi, M., 1991. Comparative cost of colour removal from textile effluents using natural adsorbents. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 50, 257- 264.
- Oneill, C., Lopez, A., Esteves, S., Hawkes, F. R., Hawkes, D.L., Wilcox, S., 2000b. Azo dye degradation in an anaerobic-aerobic treatment system operating on simulated textile effluent. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 53, 249-254.
- Onyango, M.S., Kojima, Y., Aoyi, O., Bernardo, E.C., Matsuda, H., 2004. Adsorption equilibrium modeling and solution chemistry dependence of fluoride removal from water by trivalent-cation-exchanged zeolite F-9. *Journal of Colloid and Interface Science*, 279, 341-350.
- Otero, M., Rozada, F., Calvo, L.F., Garcia, A.I., Moran, A., 2003. Kinetic and equilibrium modelling of the methylene blue removal from solution by adsorbed materials produced from sewage sludges. *Biochemical Engineering Journal*, 15, 59-68.
- Özacar, M., Şengil, I.A., 2005. Adsorption of metal complex dyes from aqueous solutions by pine sawdust. *Bioresource Technology*, 96, 791-795
- Özcan, A., Öncü, E.M., Özcan, A.S., 2006. Adsorption of acid blue 193 from aqueous solutions onto DEDMA-sepiolite. *Journal of Hazardous Materials*, B129, 244–252.
- Özcan, A., Öncü, E.M., Özcan, A.S., 2006. Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto natural

- sepiolite, colloids and surfaces A. Physicochemical and Engineering Aspects, 277, 90-97.
- Öztürk, İ., 1999. Anaerobik biyoteknoloji ve atık arıtımındaki uygulamaları. Su Vakfı Yayınları, 320 s.
- Pagga, U. and Brown, D., 1986. The degradation of dyestuffs: part II behaviour of dyestuffs in anaerobic biodegradation tests, *Chemosphere*, 15, 4, 479-491.
- Parab, H., Joshi, S., Shenoy, N., Verma, R., Loli, A., Sudersanan, M., 2005. Uranium removal from aqueous solution by coir pith: equilibrium and kinetic studies. *Bioresource Technology*, 96, 1241-1248.
- Pehlivan, E., Yanık, B.H., Ahmetli, G., Pehlivan, M., 2008. Equilibrium isotherm studies for the uptake of cadmium and lead ions onto sugar beet pulp. *Bioresource Technology*, 99, 3520-3527.
- Pekin, B., 1985. Fizikokimya II. Çağlayan Kitabevi, İstanbul, 133 s.
- Rajaguru, P., Kalaiselvi, K., Palanivel, M., Subburam, V., 2000. Biodegradation of azo dyes in a sequential anaerobic-aerobic system. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 54, 268-273.
- Ravi Kumar, M.N.V., Sridhari, T.R., Bhavani, K.D., Dutta, P.K., 1998. Trends in colorremoval from textile mill effluents. *Colorage*, 40, 25-34.
- Reddad, Z., Gerente, C. Andres, Y., Cloirec, P.L., 2002. Adsorption of several metal ions onto a low-cost biosorbent: Kinetic and equilibrium studies. *Environmental Science and Technology*, 36, 2067-2073.
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., Nigam, P., 2001. Remediation of dyes in textile effluent: A critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*, 77, 247- 255.
- Robinson T, Chandran B., Nigam, P., 2002b. Removal of dyes from an artificial textile dye effluent by two agricultural waste residues, corncob and barley husk. *Environmental International*, 28, 29-33.
- Rys, P., Zollinger, H., 1972. Fundamentals of the chemistry and application of dyes. Willey, London, 3-183.
- Sadaf, S., Bhatti, H.N., 2013. Batch and fixed bed column studies for the removal of Indosol Yellow BG by peanut husk. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45, 541-553.
- Samsunlu, A., 1978a. Tekstil atıksularının arıtılması, Sümerbank Araştırma Merkezi Semineri Tebliğleri, Bursa, 19 s.

- Sarikaya, Y., 1997. Fizikokimya. Gazi Büro Evi, Ankara, 599 s.
- Sarikaya, Y., 2005. Fizikokimya ve problem çözümleri, Gazi Kitabevi, Ankara, 1151s.
- Shreve, R.N., Brink, J.A., 1985. Kimyasal Proses Endüstrileri-2 (Çev. İ. Çataltaş). İnkilâp Kitabevi, 460-470.
- Slokar, Y.M., Le Marechal, A.M., 1997. Methods of decoloration of textile wastewaters. Dyes and Pigments, 37, 335 -356.
- Smith, J.M., 1981. Chemical engineering kinetics, McGraw-Hill International Book London, 676 p.
- Socha, K., 1991. Treatment of textile effluents. Textile Month, 12, 52-56.
- Soydan, A.B., Candan, E., Saraç, A.S., 1999. Teori ve Problemler ile Fiziksel Kimya. İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 115s.
- Sudha, S. R., Abraham, T. E., 2001. Biosorption of Cr(VI) from aqueous solution by *Rhizopus nigrican*. Bioresource Technology, 79, 73-81.
- Takımcı, F., 1996. Azo Boyası İçeren Tekstil Atıksuyunun Anaerobik Olarak Arıtılması ve Renk Giderimi. Yüksek Lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Temiz, A., 1994. Genel Mikrobiyoloji Uygulama Teknikleri. Şafak Yayıncılık, Ankara , 89s.
- Tez, Z., Yurdakoç, K., 2000. Fizikokimya Laboratuvar Kılavuzu, Dicle Üniversitesi Rektörlüğü Basımevi, Diyarbakır, 153 s.
- Tezer, S., 2002. Tekstil Endüstrisi Atıksularında Yer Alan Reaktif Boyaların Biyosorpsiyonunun İncelenmesi. Yüksek Lisans tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 198 s.
- Tunali Akar, S., Akar, T., Tuna, O., Yetimoglu Balk, Y., 2013a. Improved biosorption potential of thuja orientalis cone powder for the biosorptive removal of Basic Blue 9. Carbonhydrate Polymers, 94, 400-408.
- Tunali Akar, S., Akar, T., Yilmazer, D., Yemioğlu Balk, Y., Celik, S., 2013b. On the utilization of a lignocellulosic waste as an excellent dye remover: Modifcation, characterization and mechanism analysis. Chemical Engineering Journal, 229, 257-266.
- Turabik, M., Kumbur, H., 2003. Bazı bazik boyarmaddelerin doğal ve aktive edilmiş kil üzerine biyosorpsiyonu ile giderilmesi. V. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi Bildiriler Kitabı, 1-4 Ekim, Ankara, 208-215.

- Topacık, D., Koyuncu., 1998. Membran teknolojisi ile amonyum iyonu giderimi üzerine bir araştırma. *Su Kirliliği Kontrolü Dergisi*, 3, 1, 15-23.s.
- Tosun, İ., 2009. Alünit- Potasyum Klorür Karışımı Termal Bozunma Ürününün Sulu Çözeltilerden Boya Ve Fosfat Gideriminde Kullanılabilirliği. Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Vasanth Kumar, K., 2007. Optimum sorption isotherm by linear and non-linear methods for malachite green onto lemon peel. *Dyes and Pigments*,74, 595-597.
- Vijayaraghavan, K., Padmesh, T.V.N., 2008. Biosorption of acid red 88 onto *Azolla pinnata*: equilibrium and kinetic studies. *International Journal on Applied Bioengineering*
- Wan Ngah, W. S., Ab Ghani, A., Kamari, A., 2005. Biyosorpsiyon behaviour of Fe (II) and Fe (III) ions in aqueous solution on chitosan and cross-linked chitosan beads. *Bioresource Technology*, 96, 443- 450.
- Weber, WJ., Morris, JC., 1963. Kinetics of adsorption on carbon from solutions. *American Society of Civil Engineers*, 89,31-60.
- Xu, Y., Lebrun, R.E., 1999. Treatment of textile dye plant effluent by nanofiltration membrane. *Separation Science and Technology*, 34, 2501-2519.
- Xu, D., Tan, X., Chen C., Wang, X., 2008. Removal of Pb(II) from aqueous solution by oxidized multiwalled carbon nanotubes. *Journal of Hazardous Materials*, 154,407–416.
- Yakartepe, M., Yakartepe Z., 1995b. Tekstil Terbiye Teknolojisi: Kaşar'dan Apre'ye . *Tekstil ve Konfeksiyon Araştırma Merkezi*, Ankara.
- Yazıcı, H., 2007. *Marrubium Globosum Ssp. Globosum* Bitkisi ile Sulu Çözeltilerden Cr ve Cu²⁺ İyonlarının Biyosorpsiyonunun İncelenmesi. Yüksek Lisans tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli.
- Yılmaz, N., 2007. Doğal Kil Minareli Bentonit İle Boyarmaddelerin Biyosorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi,Cumhuriyet Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü, Sivas.
- Yu, Q., Kaewsarn, P., Yu, Q., Kaewsarn, P., 1999. A model For Ph Dependent Equilibrium Of Heavy Metal Biosorption. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 16, 753-757.
- Zollinger H., 1991. *Color Chemistry Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*. New York VCH Publishers, USA, 246p.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, Adı : BOLAT, Melda
Uyruđu : T.C.
Dođum tarihi ve yeri : 06.06.1988 - Çorum
Medeni hali : Bekar
Telefon : 0 506 898 77 68
e-mail : polatmelda.19@gmail.com

Eđitim

| Derece | Eđitim Birimi | Mezuniyet tarihi |
|--------|----------------------------------|------------------|
| Lisans | Selçuk Üniversitesi Kimya Bölümü | 2012 |
| Lise | Çorum Atatürk Lisesi | 2006 |

Yabancı Dil

İngilizce