



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

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ÜROLİTİK KARIŞIK MİKROORGANİZMA KÜLTÜRÜ İLE
REAKTİF BOYAR MADDELERİN BİYOSORPSİYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Esra MANAV

DANIŞMAN

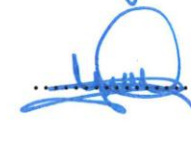
Yrd. Doç. Dr. Hasan KOÇYİĞİT

AKSARAY, 2014

T.C.
AKSARAY ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KABUL ve ONAY BELGESİ

112301402 no'lu öğrenci Esra MANAV'ın "Ürolitik Karışık Mikroorganizma Kültürü ile Reaktif Boyar Maddelerin Biyosorpsiyonu" başlıklı lisansüstü tez çalışması, aşağıdaki jüri tarafından Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında **YÜKSEK LİSANS** tezi olarak kabul edilmiştir.

İmza

Danışman : Yrd.Doç.Dr.Hasan KOÇYİĞİT Aksaray Üniversitesi 
Üye : Doç. Dr. Mustafa ARDIÇ Aksaray Üniversitesi 
Üye : Yrd.Doç.Dr.Güliden GÖK Aksaray Üniversitesi 

Tezin Savunulduğu Tarih : 27/12/2013

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu' nun 03/01/2014 tarih ve 2014/01-03 sayılı kararı ile onaylanmıştır.


Doç. Dr. Selçuk REİS
Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

Modern toplumlarda artan tüketim ile birlikte, teknolojik gelişmelere bağlı olarak sentetik organik bileşenler de hızla artmakta ve doğaya bırakılmaktadır. Tekstil, kâğıt ve kâğıt hamuru, matbaacılık, demir-çelik, kok, petrol, tarım ilaçları, boya, solvent, ilaç, ahşap koruma kimyasalları sanayi gibi endüstriler çok miktarda su ve sentetik organik bazlı kimyasallar kullanmaktadır (Aksu,2004). Bu tür endüstrilerin atıksuları; kimyasal bileşim, moleküler kütle, toksiklik gibi özellikleri bakımından büyük farklılıklar göstermekte aynı zamanda istenmeyen karakterde kirletici içermektedir.

Söz konusu endüstriyel atıksular alıcı ortama bırakılmadan önce fiziksel, kimyasal ve biyolojik yollarla arıtılması ve zararlı maddelerden arındırılmış olarak deşarj edilmesi gereklidir. Biyolojik işlemler sonucu bazı organik bileşenler ortadan kaldırılsa da, biyolojik ayrıştırma ürünleri alıcı ortam için daha zararlı da olabilmektedir. Ayrıştırılamayan bileşenler ile birlikte çevreye bırakılan ve o ortamda degradasyona uğrayan boyar maddeler daha büyük çevresel sorunlara neden olabilmektedir. Boya gibi renkli atıkların alıcı ortamlara arıtılmadan deşarjı; sucul yaşamda toksik, mutajenik ve kanserojenik oldukları için canlı ekosistemde daha büyük problemlere yol açabilmektedir (Shaw vd. 2002).

Adsorpsiyon boyaları sudan uzaklaştırmak için uygulaması kolay ve verimli yöntemlerden biridir. Renk gideriminde; aktif karbon (AC); en verimli adsorbanlardan biri olarak dikkati çekmektedir. Fakat aktif karbon pahalı bir malzeme olduğundan, arıtım maliyetini arttırmaktadır. Bu nedenle son zamanlarda alternatif olarak daha ucuz olan biyosorpsiyon ile boyar madde giderim üzerine araştırmalar yoğunlaşmıştır.

Biyosorpsiyon atıksularda mikrobiyal biyokütle ile kirleticilerin adsorpsiyonudur. Bir anlamda biyosorpsiyon biyolojik adsorpsiyon olarak tanımlanabilir. Sonuç olarak biyolojik olarak ayrıştırılamayan sentetik organik moleküller, atıksulardan biyosorpsiyon işlemi ile mikrobiyal biokütle ile ortadan kaldırılabilir. Aynı zamanda biyosorpsiyon, atıksulardan organik kirleticilerin arındırılması işlemine ek bir proses ya da pahalı adsorbanların yerine kullanılabilir; alternatif, gelecek vadeden bir işlem olmaktadır.

“Ürolitik Karışık Mikroorganizma Kültürü İle Reaktif Boyar Maddelerin Biyosorpsiyonu” başlıklı ve “2013/78 Proje No.lu” bu tez çalışması; “Aksaray Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Koordinatörlüğü” tarafından desteklenmiştir.

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans tez konumun seçimi ile birlikte bana bu konuda çalışma imkânı sunan değerli Danışman Hocam; Yrd. Doç. Dr. Hasan KOÇYİĞİT'e,

Aksaray Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nün değerli tüm hocalarına,

Çalışmalarım sırasında gerek bilgi birikimleriyle, gerek manevi varlıklarıyla hep yanımda olan; Aksaray Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü dinamik kadrosundan; Uzman Tolga BAHADIR, Uzman Samet ÖZCAN, Arş. Gör. İsmail ŞİMŞEK, Arş Gör. Emine BAŞTÜRK' e ve laboratuvar arkadaşlarıma,

Deneysel çalışmalarımda kullandığım Reaktif Kırmızı 198 (RK 198) ve Reaktif Sarı 145 (RS 145) boyar maddelerinin temininde yardımcı olan; EKSOY KİMYA San. ve Tic. A.Ş.' e

Tez çalışmamı destekleyen; Aksaray Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinatörlüğü'ne,

Tezimin son şeklini almasında bana büyük yardımı olan, Aksaray Üniversitesi Makina Mühendisliği Bölümünden; Yrd. Doç. Dr. Necmi DÜŞÜNCELİ Hocama,

Bilgi ve deneyimleri ile canla başla bana yardımcı olan Aksaray esnafına,

Aksaray'da moral takviyem olan ve bu süreçte, kardeş yakınlığında yanımda olan tüm dostlarıma,

Hayatım boyunca, beni maddi ve manevi anlamda destekleyen canım aileme, sonsuz teşekkürlerimi sunar,

Çalışmamın bilim adına faydalı bir başlangıç olması temennisiyle, ülkemizde ve dünyada iyi bir “iz” bırakmak için uğraş veren herkese başarılar diliyorum.

“Kutsal inadı olanlar gerekli,

Bir kalbi daha olanlar gerekli”.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	i
TEŞEKKÜR	ii
ÖZET.....	vi
ABSTRACT	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
SİMGELER DİZİNİ	xi
KISALTMALAR DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ	4
2.1. Boyar Maddeler.....	4
2.1.1. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması	4
2.1.1.1. Çözünürlüklerine göre boyar maddeler	4
2.1.1.2. Boyama özelliklerine göre boyar maddeler.....	6
2.1.1.3. Kimyasal yapılarına göre boyar maddeler	8
2.1.2. Reaktif Boyarmaddeler.....	11
2.1.2.1. Reaktif boyar maddelerin kimyasal ve fiziksel özellikleri	11
2.1.2.2. Reaktif boyar maddelerin avantajları	12
2.1.2.3. Reaktif boyar maddelerin dezavantajları	13
2.2. Mikroorganizmalar.....	13
2.2.1. Mikroorganizmaların genel özellikleri	13
2.2.2. Ürolitik mikroorganizmalar.....	13
2.3. Boyar Madde İçeren Atıksular ve Özellikleri	14
2.4. Boyar Madde İçeren Atıksuların Arıtım Yöntemleri.....	15
2.4.1. Kimyasal yöntemler	16
2.4.1.1. Oksidasyon	17
2.4.1.2. H ₂ O ₂ -Fe(II) tuzları (fenton ayırıcı)	17
2.4.1.3. Ozon	17
2.4.1.4. Fotokimyasal yöntem	18
2.4.1.5. Sodyum hipoklorit (NaOCl)	19
2.4.1.6. Elektrokimyasal yöntem	19
2.4.1.7. Kimyasal flokleştirme ve çöktürme yöntemi	20

2.4.1.8. Cucurbituril ile arıtım	21
2.4.2. Biyolojik yöntemler	21
2.4.2.1. Aerobik yöntem.....	22
2.4.2.2. Anaerobik yöntem	23
2.4.3. Fiziksel yöntemler	24
2.4.3.1. İyon değişimi.....	24
2.4.3.2. Membran filtrasyonu	24
2.4.3.3. Adsorpsiyon	25
2.6. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	26
2.6.1. Yüzey alanı.....	26
2.6.2. Çözünen maddenin cinsi ve özellikleri	27
2.6.3. Yabancı çözünenlerin etkisi	27
2.6.4. Ortam pH'ının etkisi.....	27
2.6.5. Sıcaklık.....	27
2.6.6. Adsorbent cinsi.....	27
2.7. Adsorpsiyon Türleri.....	27
2.7.1. Fiziksel adsorpsiyon	28
2.7.2. Kimyasal adsorpsiyon	28
2.7.3. İyonik adsorpsiyon	29
2.7.4. Biyolojik adsorpsiyon (biyosorpsiyon)	29
2.7.4.1. Biyosorpsiyon mekanizması	30
2.8. Adsorpsiyon Dengesi ve İzotermiler	33
2.8.1. Langmuir izotermi	33
2.8.2. Freundlich izotermi.....	34
2.8.3. Adsorpsiyonun hız sınırlayıcı basamakları	35
2.9. Boyar Madde Giderimi İçin Yapılan Önceki Biyosorpsiyon Çalışmaları	35
3. MATERYAL -METOT	41
3.1. Materyal ve Deneye Hazırlık.....	41
3.1.1. Boyar madde temini ve boyarmaddelerin deneye hazırlanması	41
3.1.2. Boyar maddelerin kalibrasyonu	42
3.1.3. Deneysel çalışmalarda kullanılan cihaz ve kimyasal malzemeler	43
3.1.4. Ürolitik karışık mikroorganizma (UMC) üretimi için ortam şartlarının hazırlanması	43
3.1.5. Biyosorbentin hazırlanması	45

3.2. Metot.....	48
3.2.1. Deneylerin yapılışı.....	48
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	50
4.1. Boyar Madde Konsantrasyonu ve Biyokütle Miktarının Biyosorpsiyon	
Verimine Etkisi.....	50
4.1.1. Reaktif mavi 19 konsantrasyonunun biyosorpsiyon verimine etkisi.....	50
4.1.2. Reaktif mavi 19 biyokütle miktarının biyosorpsiyon verimine etkisi	51
4.1.3. Reaktif sarı 145 konsantrasyonunun biyosorpsiyon verimine etkisi.....	52
4.1.4. Reaktif sarı 145 biyokütle miktarının biyosorpsiyon verimine etkisi	52
4.1.5. Reaktif kırmızı 198 konsantrasyonunun biyosorpsiyon verimine etkisi.....	53
4.1.6. Reaktif kırmızı 198 biyokütle miktarının biyosorpsiyon verimine etkisi	54
4.2. Ürolitik Karışık Mikroorganizma Kültürü (UMC) Biyokütlesi ile Boyar	
Madde Biyosorpsiyonunda Ph Etkisi	54
4.3. Ürolitik Karışık Mikroorganizma Kültürü (UMC) Biyokütlesi İle Boyar	
Madde Biyosorpsiyonunda Sıcaklık Etkisi	57
4.4. Ürolitik Karışık Mikroorganizma Kültürü (UMC) Biyokütlesi ile Boyar	
Madde Biyosorpsiyonunda Temas Süresinin Etkisi	59
4.4.1. Reaktif mavi 19 biyosorpsiyonunda temas süresinin etkisi	59
4.4.2. Reaktif kırmızı 198 biyosorpsiyonunda temas süresinin etkisi	59
4.4.3. Reaktif mavi 19 biyosorpsiyonunda temas süresinin etkisi	60
4.5. Biyosorpsiyon Kinetiği.....	61
4.5.1. Boyarmadde biyosorpsiyonunda reaksiyon kinetiğinin belirlenmesi	61
4.5.1.1. Reaktif mavi 19 boyarmaddesinin reaksiyon kinetiği çalışması.....	61
4.5.1.2. Reaktif sarı 145 boyarmaddesinin reaksiyon kinetiği çalışması.....	64
4.5.1.3. Reaktif kırmızı 198 boyarmaddesinin reaksiyon kinetiği çalışması.....	67
4.6. Biyosorpsiyon İzotermi.....	69
4.6.1. Reaktif mavi 19 boyarmaddesinin biyosorpsiyon izotermi.....	70
4.6.2. Reaktif sarı 145 boyarmaddesinin biyosorpsiyon izotermi.....	72
4.6.3. Reaktif kırmızı 198 boyarmaddesinin biyosorpsiyon izotermi.....	73
5. SONUÇLAR	76
KAYNAKLAR	79
EKLER	
ÖZGEÇMİŞ	

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ÜROLİTİK KARIŞIK MİKROORGANİZMA KÜLTÜRÜ İLE REAKTİF BOYAR MADDELERİN BİYOSORPSİYONU

Esra MANAV

T.C.

Aksaray Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Hasan KOÇYİĞİT

Reaktif boyar maddeler; parlak renk sağlaması, mükemmel renk sabitlenmesi ve uygulanabilirliğinin kolay olmasından dolayı birçok endüstri kolunda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu boyaların kimyasal kararlılık ve düşük biyolojik bozunabilirliklerinden dolayı, konvansiyonel biyolojik işlem sistemleri boyar madde atıklarının işlenmesinde verimsizdir (Aksu,2004). Son yıllarda, birçok çalışma atık sularındaki azotlu boyalarda biyolojik bozunma ve biyobirikim yapabilen mikroorganizmalara yoğunlaştı. Canlı ve ölü biyokütleler zararlı organikleri uzaklaştırmak için kullanılabilir, fakat biyokütlelerin adsorpsiyon esnasında canlılığını devam ettirmesi zordur. Çünkü sürekli besleyici desteği ve mikroorganizmaların organik toksikliğinden kaçınmayı gerektirir. Biyosorpsiyonda ölü mikrobiyal hücreler toksik atıklarından etkilenmediği için kullanımı su arıtımı için daha avantajlıdır, sürekli besin desteğine ihtiyaç duymaz ve yenilenebilir ve birçok çevrimde yeniden kullanılır. İnaktif biyokütle tarafından bağlama mekanizması kirleticinin kimyasal doğasına(türü, boyutu, iyon yükü), biyokütle türüne, hazırlanışına ve özel yüzey özelliklerine ve çevre şartlarına (pH, sıcaklık, iyon gücü, solüsyondaki rakip organik ya da inorganik bağlayıcıların varlığı) bağlıdır (Banat vd., 1996).Bu çalışmada; evsel atıksularda ve çeşitli endüstri atıksularında bulunan, Ürolitik Karışık Mikroorganizma Kültürünün (UMC) kuru biyokütlesi ile Reaktif Mavi (RM19), Reaktif Kırmızı 198 (RK 198), Reaktif Sarı 145 (RS145) boyar maddelerinin biyosorpsiyon yöntemiyle giderimi ve optimum koşulları araştırılmıştır. Bu amaçla başlangıç boyar madde konsantrasyonu (30-50-75-100-150 mg/l), biyokütle miktarı (0,2 - 0,5 - 1,0 -2,0 g),sıcaklık (20-35-50 °C), pH(2-3-5-7-9) ve temas süresinin(1-5-10-20-30-60-120 dk) renk giderim kapasitesi üzerinde çalışmalar yürütülmüştür. Deneysel veriler kullanılarak reaksiyon kinetiği ve izoterm çalışmaları yapılmıştır.

2013, 86 Sayfa

Anahtar Kelimeler: Reaktif boyar madde, Biyosorpsiyon, Ürolitik mikroorganizma, Kinetik.

ABSTRACT

Master of Science Thesis

BIOSORPTION OF REACTIVE DYESTUFFS BY UREOLYTIC MIXED MICROORGANISM CULTURE

Esra MANAV

T.R.

Aksaray University Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Environmental Engineering

Supervisor: Asst. Prof. Hasan KOÇYİĞİT

Reactive dyes out of the provide to shine color,fixing excellent color and easy aplication are used at various industry arms. Due to the chemical stability and low biodegradability of these dyes, conventional biological wastewater treatment systems are inefficient in treating dye wastewater (Aksu,2004). In recent years, a number of studies have focused on some microorganisms which are able to biodegrade or to bioaccumulate azo dyes in wastewaters. Both living and dead (heat killed, dried, acid and/or otherwise chemically treated) biomass can be used to remove hazardous organics, but maintaining a viable biomass during adsorption is difficult, because it requires a continuous supply of nutrients and avoidance of organic toxicity to the microorganisms. The use of dead microbial cells in biosorption is more advantageous for water treatment in that dead organisms are not affected by toxic wastes, they do not require a continuous supply of nutrients and they can be regenerated and reused for many cycles. The mechanism of binding by inactivated biomass may depend on the chemical nature of pollutant (species, size, ionic charge), type of biomass, its preparation and its specific surface properties and environmental conditions (pH, temperature, ionic strength, existence of competing organic or inorganic ligands in solution) (Banat vd., 1996). In this study; were carried researched on the way of biosorption method and optimum condition that dyestuffs are Reactive Blue 19 (RB19), Reactive Red 198 (RR198), Reactive Yellow 145 (RY145) with dried biomass of Ureolytic Mixed Microorganism Culture (UMC) that in domestic wastewater and various industries wastewater. With this purpose; initial dyestuff concentration (30-50-75-100-150 mg/l), amount of biomass (0,2 - 0,5 - 1,0 -2,0 g), temperature (20-35-50 °C), pH (2-3-5-7-9) and operation time (1-5-10-20-30-60-120 dk) effect on capacity of dye removal. Reaction kinetics and isotherm studies were realized used to the experimental data.

2013, 86 Pages

Keywords: Reactive dyestuffs, Biosorption, Urolytic microorganism, Kinetic.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil.2.1.Antrakinon yapı.....	10
Şekil.2.2.Reaktif boyaların kimyasal yapısı	12
Şekil.2.3.Hücre metabolizmasına bağlı biyosorpsiyon mekanizması	32
Şekil.2.4.Kirletici uzaklaştırılan bölgeye göre biyosorpsiyon mekanizması.....	32
Şekil.2.5.Tipik bir Freundlich izoterm grafiği	35
Şekil.3.1. RM 19'un kimyasal yapısı	41
Şekil.3.2.RK 198 'in kimyasal yapısı	41
Şekil.3.3.RS 145'in kimyasal yapısı	42
Şekil.3.4.Pilot UMC reaktörü ve tam karışımli reaktör	44
Şekil.3.5.UMC üretimi yapılan tam karışımli aerobik reaktör	44
Şekil.3.6.Biyosorpsiyon çalışmalarında kullanılmak üzere üretilen UMC	46
Şekil.3.7.Granül ve toz haline getirilmiş UMC biyokütle.....	46
Şekil.3.8.Biyosorpsiyon deneylerinin şematik olarak gösterimi	47
Şekil.3.9.Biyosorpsiyon öncesi sulu çözelti ile pH çalışması.....	49
Şekil.3.10. Biyosorpsiyon öncesi sulu çözeltilerde farklı pH değerlerinin sağlanması.....	49
Şekil.4.1.RM 19 biyosorpsiyonunda boyar madde konsantrasyonunun etkisi	50
Şekil.4.2.RM 19 biyosorpsiyonunda biyokütle miktarının etkisi.....	51
Şekil.4.3.RS 145 biyosorpsiyonunda boyar madde konsantrasyonunun etkisi	52
Şekil.4.4.RS 145 biyosorpsiyonunda biyokütle miktarının etkisi	52
Şekil.4.5.RK198 biyosorpsiyonunda boyar madde konsantrasyonunun etkisi	53
Şekil.4.6.RK 198 biyosorpsiyonunda biyokütle miktarının etkisi	54
Şekil.4.7. T=20 °C' de boyar maddelerin pH değişimleri	55
Şekil.4.8. T=35 °C' de boyar maddelerin pH değişimleri	55
Şekil.4.9. T= 50 °C' de boyar maddelerin pH değişimleri	56
Şekil.4.10.UMC ile boyar madde biyosorpsiyonunda sıcaklık etkisi	58
Şekil.4.11. RM 19 biyosorpsiyonunda temas süresinin etkisi	59
Şekil.4.12. RK 198 biyosorpsiyonunda temas süresinin etkisi	60
Şekil.4.13. RS 145 biyosorpsiyonunda temas süresinin etkisi	61
Şekil.4.14. RM 19 sıfırıncı dereceden reaksiyon grafiği	63
Şekil.4.15. RM 19 birinci dereceden reaksiyon grafiği	63
Şekil.4.16. RM 19 ikinci dereceden reaksiyon grafiği.....	64

Şekil.4.17. RS 145 sıfırcı dereceden reaksiyon grafiği.....	65
Şekil.4.18. RS 145 birinci dereceden reaksiyon grafiği.....	65
Şekil.4.19. RS 145 ikinci dereceden reaksiyon grafiği	66
Şekil.4.20. RK 198 sıfırcı dereceden reaksiyon grafiği.....	68
Şekil.4.21. RK 198 birinci dereceden reaksiyon grafiği.....	68
Şekil.4.22. RK 198 ikinci dereceden reaksiyon grafiği	69
Şekil.4.23. RM 19 boyar maddesi başlangıç konsantrasyonunun biyosorpsiyon kapasitesine etkisi.....	70
Şekil.4.24. RM 19 Freundlich izotermi grafiği	71
Şekil.4.25. RM 19 Langmuir izotermi grafiği.....	71
Şekil.4.26. RS 145 Boyar maddesi başlangıç konsantrasyonunun biyosorpsiyon kapasitesine etkisi.....	72
Şekil.4.27. RS 145 Freundlich izotermi grafiği.....	72
Şekil.4.28. RS 145 Langmuir izotermi grafiği	73
Şekil.4.29. RK 198 Boyar maddesi başlangıç konsantrasyonunun biyosorpsiyon kapasitesine etkisi.....	73
Şekil.4.30. RK 198 Freundlich izotermi grafiği.....	74
Şekil.4.31. RK 198 Langmuir izotermi grafiği	74
Şekil.EK.1.RM 19 kalibrasyon eğrisi grafiği	86
Şekil.EK.2.RS 145 kalibrasyon eğrisi grafiği	86
Şekil.EK.3.RK 198 kalibrasyon eğrisi grafiği.....	86

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge.2.1.Atıksulardan boyar madde gideriminde kullanılan çeşitli yöntemlerin birbiri ile karşılaştırılması.....	16
Çizelge.2.2.İşletme koşulları verilen; biyosorpsiyon çalışmalarına ait deneysel veriler	40
Çizelge.3.1.Biyosorpsiyon deneylerinde kullanılan boyar maddelerin özellikleri ..	42
Çizelge.3.2.Sentetik atıksu bileşenleri	45
Çizelge.3.3. Sentetik atıksuda bulunan iz elementler.....	45
Çizelge.4.1. Deneylerin birinci aşamasından elde edilen veriler.....	54
Çizelge.4.2. Deneylerin ikinci aşamasında elde edilen veriler.....	61
Çizelge.4.3. RM19 için zamanla konsantrasyon değişim değerleri	62
Çizelge.4.4. RM 19 için reaksiyon kinetiği çalışması sonuç değerleri	64
Çizelge.4.5. RS 145 zamanla konsantrasyon değişim değerleri	64
Çizelge.4.6. RS 145 reaksiyon kinetiği çalışması sonuç değerleri.....	66
Çizelge.4.7. RK 198 zamanla konsantrasyon değişim değerleri.	67
Çizelge.4.8. RK 198 reaksiyon kinetiği çalışması sonuç değerleri	69
Çizelge.4.9.Deneylerde kullanılan boyar maddelerin Freundlich ve Langmuir izoterm sabitleri.....	75

SİMGELER DİZİNİ

qe (mg/g)	Biyokütlenin (g) absorblayabildiği kirletici miktarı (mg)
C₀ (mg/L)	Boyar madde çözeltisinin başlangıç konsantrasyonu
C_{son}(mg/L)	Boyar madde çözeltisinin son konsantrasyonu
V (L)	Çözelti hacmi
m (g)	Biyokütle miktarı

KISALTMALAR DİZİNİ

RM 19	Reaktif Mavi 19
RS 145	Reaktif Sarı 145
RK 198	Reaktif Kırmızı 198
UMC	Ürolitik Karışık Mikroorganizma Kültürü (Ureolytic Mixed Microorganism Culture)

1. GİRİŞ

Gelişen dünya ekonomisi ile üretim faaliyetlerinin artması, çevre problemlerini de beraberinde getirmektedir. Farklı endüstri kollarının, üretim türüne göre proses çıkışlarında çeşitli türde atıksular oluşmaktadır. Atıksular; endüstrilerin üretim aşamasından kaynaklı organik ve inorganik türde kirleticiler içermektedir. Organik kirleticilere pestisitler, fenolik maddeler ve boyar maddeler örnek verilebilir. Boyar maddeler genellikle sentetik kaynaklıdır ve daha kararlı ve daha zor bioayırışma uğrayan kompleks aromatik moleküler yapılardan oluşur.

Boyar maddeler, anyonik-direkt, asit ve reaktif boyar maddeler; katyonik- temel boyar maddeler; non-iyonik- dağılmış boyar maddeler olarak sınıflandırılabilir. Reaktif boyar maddeler genellikle farklı reaktif gruplar ile bileşik azot bazlı kromoforlardan oluşur. Diğer tüm boyar madde sınıflarından, pamuk gibi tekstil dokularına kovalent bağ ile bağlanmasından dolayı farklıdırlar. Uygun parlaklık, su geçirmezlik, düşük enerji harcaması ile birlikte basit uygulama teknikleri sağladığından tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılır (Aksu, 2004).

Suda çözünen reaktif ve asidik boyar maddeler doğal konvansiyonel işlem sistemlerine nüfuz etme eğiliminde olduklarından alıcı ortamlarda çok problemlidirler. Bu yüzden, giderilmeleri de önemlidir. Boyar maddeler genellikle çok yoğun ve parlak renklere sahiptirler ve çok az yoğunlukta bile olsalar gözle görünürler. Alıcı ortamda estetik görüntüyü bozarlar, suyun ışık geçirgenliğini ve gazların çözünürlüklerini etkilerler (Banat vd., 1996).

Sentetik boyar maddeler benzen, naftalin, antrasen, toluen, ksilen gibi hidrokarbonlardan elde edilmekte ve kullanım kolaylıkları, düşük maliyetle sentezlenebilmesi, kimyasal kararlılıkları ve doğal boyar maddelere oranla renk çeşitliliğinin fazla olması nedeniyle tekstil, kağıt, plastik, kozmetik, ilaç ve gıda endüstrilerinde kullanımı hızla yaygınlaşmaktadır. Bu endüstriler arasında büyük miktarlarda kimyasal ve su kullanan tekstil endüstrisi boyar madde kullanımında ilk sıradadır (Aksu, 2004). Boyar maddeler, azalan ışık geçiriminden dolayı suda yaşayan canlıların hayatını fotosentetik faaliyeti önemli şekilde etkiler ve içerdiği aromatikler, metaller ve kloridleri gibi bileşenlerin varlığından ötürü bazı suda yaşayan canlıların hayatı için toksik olabilir (Aksu, 2004).

Boyar maddelerin kimyasal kararlılık ve düşük biyolojik bozunabilirliklerinden dolayı, konvansiyonel biyolojik işlem sistemleri boyar madde atıklarının işlenmesinde tek başına yeterli olmamaktadır.

Renkli atıksular genellikle fiziksel ya da kimyasal işlem süreçleriyle işlenir ve genellikle koagülasyon/flokulasyon, ozonasyon, oksidasyon, iyon değişimi, ışınlama, çöktürme ve adsorpsiyon işlemlerini içerir.

Adsorpsiyon atıksulardan biyolojik bozunumu zor olan veya bozunmayan organiklerin uzaklaştırılmasında en umut verici alternatiflerden biridir. Aktif karbon ise verimliliği ve çok yönlülüğünden dolayı adsorpsiyonda en çok kullanılan adsorbenttir. Aktif karbonlar genellikle yüksek karbon içerikli maddelerden elde edilir ve esas olarak gözenekli yapısıyla belirlenen büyük adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Aktif karbonun granüllü ya da tozlu yapısı iyi organik molekül adsorpsiyon kapasitesine sahip olmasına rağmen, birçok dezavantajı vardır.

Aktif karbon diğer adsorbent maddelere göre pahalıdır ve kalitesi arttıkça fiyatı da artmaktadır. Harcanan karbonun hem kimyasal hem de termal yenilenmesi pahalıdır, büyük ölçülerde pratik değildir ve ek atıklar üretir ve büyük oranda tutucu kaybına neden olur (Aksu, 2004). Bu durum çoğu araştırmacıları pancar posası özü, karbonize ağaç kabuğu, turba kömürü, toprak, ağaç ve okaliptüs kabuğu, kitin, pirinç kabuğu, ahşap, uçucu kül ve karbonize aktif çamur gibi ucuz ve verimli alternatif madde aramaya yönlendirmiştir. Ancak, düşük maliyetli bu adsorbentlerin genellikle düşük adsorpsiyon kapasitesine sahip olmalarından dolayı fazla miktarlarda adsorbana ihtiyaç vardır (Aksu, 2004). Bu da arıtım sonrası atık miktarının artması gibi bir sonuç ortaya çıkarmaktadır.

Son yıllarda, birçok araştırmacı atıksulardaki reaktif boyaların giderimi için biyolojik bozunma ve biyobirikim yapabilen mikroorganizmalarla yapılan çalışmalara yoğunlaşmıştır. Bakteri, mantar ve algleri içeren mikroorganizma türleri boyar maddelerden renk giderimi için araştırmalarda kullanılmaktadır. Mikroorganizmaların renk gideriminde kullanılabilirliği ile ilgili bilimsel literatürde iki farklı yaklaşım dikkati çekmektedir.

Birincisi fungus, maya, alg ve bakteri türü mikroorganizmaların canlı hücreleri ile boyanın biyolojik olarak parçalanması, ikincisi ise inaktif (ölü) mikrobiyal kütle ile boyanın adsorpsiyonla giderimi yani biyosorpsiyonudur. Canlı hücrelerle boya gideriminde önemli kısıtlamalar vardır.

Bunlar, mikroorganizmanın üreme ve sürekliliğinin sağlandığı çevresel koşulların, giderim koşulları ile aynı olmaması, mikroorganizma üremesinin sürekliliği için besi ihtiyacı, yüksek boya derişimlerinde mikroorganizma üremesinin inhibe oluşu ve tam giderim için uzun zaman istemi gibi faktörleri içerirler.

İnaktif (ölü) hücreler canlı hücrelerine göre daha yüksek biyosorpsiyon kapasitesine sahiptirler; depolanma ve rejenerasyon özelliklerinin yanısıra oldukça kısa sürede tam giderim sağlayabilirler. Ayrıca ölü biyokütle, herhangi bir fermentasyon prosesinin atığı olarak endüstriyel bir kaynaktan da sağlanabilir(Aksu, 2004).

Bu çalışmada; *Ürolitik Karışık Mikroorganizma Kültürü* ile Reaktif Mavi 19 (Remozol Brilliant Blue / RM 19), Reaktif Kırmızı 198 (RK 198) ve Reaktif Sarı 145 (RS 145) boyar maddelerinin biyosorpsiyonunda; başlangıç boyar madde konsantrasyonu, biyosorbent miktarı, pH, sıcaklık ve temas süresinin etkisi araştırılmıştır. Çalışmalar sonucunda, en iyi biyosorpsiyon verimini sağlayan optimum koşullar belirlenmiştir. Ayrıca çalışma içeriğinde; deneysel veriler kullanılarak oluşturulan, kinetik ve denge çalışmaları sunulmuştur.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1. Boyar Maddeler

Sentetik organik boyalar yapısında benzen, naftalin, antrasen olan mürekkep içerikli bileşiklerdir. Bu boyaların eldesi için kullanılan ara maddeler; aromatik hidrokarbonların; benzen, tolüen, naftalinin türevleridir. Örneğin; anilin, benzidin, toluidin, fenoller, antrakinin, vb. maddeler kullanılmaktadır.

Boyar maddeler, genellikle moleküllerinde suda çözünmeyi sağlayan gruplar içerirler. Suda çözünmeyi sağlayan gruplar içermediği durumlarda da boyama işlemi sırasında çözünmeyi sağlayan gruplar oluşabilir. Anyonik boyar maddelerde çözünmeyi sağlayan; $-\text{SO}_3\text{H}$ (SO_3Na), OS_3H (OS_3Na), COOH (COONa) ve $-\text{OH}$ (ONa) gruplarıdır. Katyonik boyar maddelerde ise çözünmeyi amino ve süstitüe olmuş amino grupları sağlamaktadır. Bunlar; amonyum veya amonyum tuzları halinde bulunurlar. Boyar maddelerin çözünürlüğüne, boyar madde molekülünün büyüklüğünün etkisi fazladır. Molekül ne kadar büyük olursa çözünürlüğü de o kadar azalır (Cengiz, 2001).

Boyar maddeler sudaveya sulu ortamlarda iyonlarına ayrılmış halde bulunurlar. Boyar madde iyonu karşıtı olan iyonla birlikte boyar madde tuzunu oluşturur. Boyar madde iyonunun cinsine göre katyonik boyar maddeler ve anyonik boyar maddeler olmak üzere iki grup boyar maddeden söz edilebilir. Çoğunlukla boyar madde molekülleri veya iyonları çözelti içerisinde yalnız tek baslarına olmayıp, kısmen de birkaç molekülün bir araya gelmesiyle oluşan topaklar halinde bulunmaktadır.

2.1.1. Boyar maddelerin sınıflandırılması

Boyar maddeler; çözünürlük, boyama özellikleri, kimyasal yapı ve kullanım alanları gibi çeşitli karakteristikler baz alınarak farklı şekilde sınıflandırılabilirler.

2.1.1.1. Çözünürlüklerine göre boyar maddeler

Çözünürlüklerine göre boyar maddeler; suda çözünenler ve suda çözünmeyenler olmak üzere ikiye ayrılırlar.

Birincisi, suda çözünen boyar maddelerdir. Suda çözünen boyar madde molekülü az bir tane tuz oluşturabilen grup taşır. Boyar maddenin sentezi sırasında kullanılan başlangıç maddeleri suda çözünen grup içermiyorsa, bu grubu boyar madde molekülüne sonradan ekleyerek de çözünürlük sağlanabilir. Ancak tercih edilen yöntem, boyar madde sentezinde başlangıç maddelerinin iyonik grup içermesidir.

Suda çözünebilen boyar maddeler tuz oluşturabilen grubun karakterine göre üç gruba ayrılır.

Birinci grubu, anyonik suda çözünen boyar maddeler oluşturur. Suda çözünen grup olarak en çok sülfonik ($-\text{SO}_3^-$), kısmen de karboksilik ($-\text{COO}^-$) asitlerin sodyum tuzlarını içerirler ($-\text{SO}_3\text{Na}$ ve $-\text{COONa}$). Boyama özelliklerine göre, asit ve direkt boyar maddeler bu grupta yer almaktadır.

İkinci grubu katyonik suda çözünen boyar maddeler oluşturur. Moleküldeki çözünürlüğü sağlayan bazik grup (Örneğin; $-\text{NH}_2$), asitlerle tuz teşkil etmiş halde bulunur. Asit olarak anorganik asitler (HCl) veya $(\text{COOH})_2$ gibi organik asitler kullanılır.

Üçüncü grubu ise zwitter (çift) iyon karakterli boyar maddelerdir. Bunlar; molekülünde hem asidik, hem de bazik gruplar bulunur ve bir iç tuz oluştururlar. Boyama sırasında bazik veya nötral durumda anyonik boyar madde gibi davranış gösterirler (Kurbanova vd., 1998).

Suda çözünmeyen boyar maddeleri de tekstil ve diğer alanlarda kullanılan ve suda çözünmeyen boyar maddeleri çeşitli gruplara ayırmak mümkündür.

Substratta çözünen boyar maddeler: Suda çok ince süspansiyonları halinde dağıtılarak, özellikle sentetik elyaf üzerine uygulanan dispersiyon boyar maddeleri bu sınıfa girer.

Organik çözücülerde çözünen boyar maddeler: Bu sınıfta olan boyar maddeler her çeşit organik çözücüde çözünürler. Solvent boyar maddeleri de denilen bu boyar maddeler sprey veya lak halinde uygulanabilirler. Matbaa mürekkebi, vaks ve petrol ürünlerinin renklendirilmesinde kullanılırlar.

Geçici çözünürlüğü olan boyar maddeler: Çeşitli indirgenme maddeleri ile suda çözünebilir hale getirildikten sonra elyafa uygulanabilirler. Daha sonra elyaf içinde iken yükseltgenerek suda çözünmez hale getirilirler. Küpe ve kükürt boyar maddeleri bu prensibe göre uygulanırlar.

Polikondenzasyon boyar maddeleri: Son yıllarda geliştirilen ve elyaf üzerine uygulanırken veya uygulandıktan sonra birbiriyle veya başka moleküllerle birleşik büyük moleküller oluşturan boyar maddelerdir.

Elyaf içinde oluşturulan boyar maddeler: İki ayrı bileşenden elyaf içinde kimyasal bir reaksiyonla oluşturulan boyar maddeler bu sınıfa girer. Bunlar suda çözünmeyen pigmentlerdir. Azoik boyar maddeler ve ftalosiyaninler bu sınıfa girer.

Pigmentler: Elyafa ve diğer substratlara karşı afinitesi olmayan, boyar maddelerden farklı yapıdaki bileşiklerdir. Pigmentler süspansiyon halinde kuruyan yağlar ve reçineler içinde uygulanırlar(Kurbanova vd., 1998).

2.1.1.2. Boyama özelliklerine göre boyar maddeler

Genellikle boyama uygulayıcıları, boyar maddenin kimyasal yapısı ile değil, onun hangi yöntemlerle elyafı boyayabildiklerine bakarlar. Bu nedenle bu yöntemlere göre boyar maddeleri; bazik, asit, direkt, mordan, küpe, inkişaf, metal-kompleks, dispers, pigment ve reaktif boyar maddeleri şeklinde sınıflandırmak mümkündür (Kurbanova vd., 1998).

2.1.1.2.1. Bazik boyar maddeler

Organik bazların hidrürleri şeklinde olup, katyonik grubu renkli kısımda taşır. Pozitif yük taşıyıcı olarak N veya S atomu içerirler. Yapılarından dolayı bazik olarak etki ettiklerinden anyonik grup içeren liflerle bağlanırlar. Başlıca poliakrilonitril, kısmen de yün ve pamuk elyafın boyanmasında kullanılırlar. Elyaf-boyar madde ilişkisi iyoniktir; boyar madde katyonu, elyafın anyonik grupları ile tuz oluşturur (Kurbanova vd., 1998).

2.1.1.2.2. Asit boyar maddeler

Genel formülleri $Bm-SO_3^-Na^+$ (Bm: boyar madde, renkli kısım) şeklinde yazılabilen asit boyar maddeleri, molekülde bir veya birden fazla sülfonik asit grubu ($-SO_3H$) veya karboksilik asit grubu ($-COOH$) içerirler. Bu boyar maddeler, öncelikle yün, ipek, poliamid, katyonik modifiye akrilonitril elyafı ile kâğıt, deri ve besin maddelerinin boyanmasında kullanılır. Bu boyar maddelere asit boyar maddeler ismi verilmesinin sebebi uygulamanın asidik banyolarda yapılması ve hemen hemen hepsinin organik asitlerin tuzları oluşudur (Kurbanova vd., 1998).

2.1.1.2.3. Direkt boyar maddeler

Genellikle sülfonik, bazen de karboksilik asitlerin sodyum tuzlarıdır. Selülozik lifler için yüksek boyama özelliğine sahiptirler ve Van der Waals kuvveti ile liflere bağlanırlar (Van der Zee, 2002).

Direkt boyar maddeler önceden bir işlem yapılmaksızın (mordanlama) boyar madde çözeltisinden selüloz veya yüne doğrudan doğruya çekilirler. Elyafın iç misellerinde hiçbir kimyasal bağ meydana getirmeksizin depo edilirler. Renkli kısımda bazik grup içeren direkt boyar maddeler, sulu çözeltide zwitter iyon şeklinde bulunurlar.

Ayrıca, suya karşı dayanıklılığı sınırlıdır (Kurbanova vd., 1998).

2.1.1.2.4.Mordan boyar maddeler

Mordan sözcüğü, boyar maddeyi elyafa uygulayan madde veya bileşim anlamını taşır. Birçok doğal ve sentetik boyar madde bu sınıfa girer.

Bunlar asidik veya bazik fonksiyonel gruplar içerirler, bitkisel ve hayvansal elyaf ile kararsız bileşikler oluştururlar.

Bu nedenle hem elyaf hem de boyar maddeye karşı aynı kimyasal ilgiyi gösteren bir madde (mordan), önce elyafa yerleştirilir.

Daha sonra elyaf ile boyar madde suda çözünmeyen bir bileşik vermek üzere reaksiyona sokulur. Böylece boyar maddenin elyaf üzerinde tutunması sağlanır (Kurbanova vd., 1998).

2.1.1.2.5. Küpe boyar maddeler

Karbonil grubu içeren ve suda çözünmeyen boyar maddelerdir. Bunlar indirgeme ile suda çözünür hale getirilirler ve bu halde iken elyafa çektirilirler. İndirgeme aracı olarak sodyum ditiyonit, ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), oksidasyon için hava oksijeni kullanılır (Kurbanova vd, 1998).

2.1.1.2.6. İnkişaf boyar maddeleri

Elyaf üzerinde oluşturularak son şekline dönüştürülebilen bütün boyar maddeler bu sınıfa girer. Azoik boyar maddeler de denilen Naftol-AS boyar maddeleri ile ftalosiyanın boyar maddeleri bu sınıftandır. Bunlarda elyafa afinitesi olan bileşen önce elyafa emdirilir. Daha sonra ikinci bileşenle reaksiyona sokularak suda çözünmeyen boyar maddeye dönüştürülür. Bu işlemle bütün renk çeşitleri elde edilebilir (Kurbanova vd., 1998).

2.1.1.2.7. Metal-Kompleks boyar maddeleri

Belirli gruplara sahip bazı azo boyar maddeleri ile metal iyonlarının kompleks oluşumu ile meydana getirdikleri boyar maddelerdir. Kompleks oluşumunda azo grubu rol oynar. Metal katyonu olarak Co, Cr ve Ni iyonları kullanılır. Krom kompleksleri daha çok yün, poliamid; bakır kompleksleri ise pamuk ve deri boyacılığında kullanılır. Işık ve yıkama haslıkları yüksektir (Kurbanova vd., 1998).

2.1.1.2.8. Dispers boyar maddeler

Suda eser miktarda çözünebilen ve bu nedenle sudaki dispersiyonları halinde uygulanabilen boyar maddelerdir. Boyar madde, boyama işlemi sırasında dispersiyon ortamından hidrofobik elyaf üzerine difüzyon yolu ile çekilir. Boyama, boyar maddenin elyaf içinde çözünmesi şeklinde gerçekleşir. Dispersiyon boyar maddeleri başlıca poliester elyafın boyanmasında kullanılır(Kurbanova vd., 1998).

2.1.1.2.9. Pigment boyar maddeleri

Tekstil elyafı, organik ve anorganik pigmentlerle de boyanabilir. Daha çok organik olanları tercih edilir. Pigmentlerin elyaf afinitesi yoktur. Kimyasal bağ ve absorpsiyon yapmazlar. Bağlayıcı madde denilen sentetik reçineler ile elyaf yüzeyine bağlanırlar. Özellikle açık renklerde yıkama ve ışık haslıkları iyidir. Sürtünme haslığının yüksek olmayışı, koyu renklerin elde edilememesi, bağlayıcı filmin hava etkisiyle parçalanması ve bağlayıcının kumaşa sertlik vermesi olumsuz özellikleridir.

2.1.1.2.10. Reaktif boyar maddeler

Reaktif boyar maddeler; pamuk, rayon, viskon, keten ve yün üzerine parlak koyu nüanslarda geniş bir renk spektrumuna sahiptir. Reaktif boyar maddeler önce selüloz esaslı lifler için geliştirilmiş, ancak günümüzde yaygın olmasa da yün, ipek, naylon, akrilik ve karışımları için de kullanılmaktadır. Elyaf yapısındaki fonksiyonel gruplar ile gerçek kovalent bağ oluşturabilen reaktif gruplar içeren boyar maddelerdir. Gerçek kovalent bağ nedeni ile elyaf üzerine kuvvetle tutunurlar (Kurbanova vd., 1998).

2.1.1.3. Kimyasal yapılarına göre boyar maddeler

Boyar maddeleri yapısal olarak sınıflandırırken, molekülün temel yapısı dikkate alınabildiği gibi, molekülün kromojen ve renk verici özellikteki kısmı da esas kabul edilebilir.

2.1.1.3.1. Azo boyar maddeleri

Organik boyar maddelerin en önemli sınıfını oluşturan azo boyar maddelerinin sayısı, hemen hemen diğer bütün sınıflardakinin toplamına eşittir. Küpe ve kükürt boyar maddeleri dışında, diğer tüm boyama yöntemlerinde kullanılan boyar maddelerin yapısında azo grubuyla karşılaşılır. Bunlar yapılarındaki kromofor grup olan azo grubu ile karakterize edilir.

Bu gruptaki azot atomları, sp^2 hibritleşmesi ile karbon atomlarına bağlanır. Azo grubuna bağlanan karbon atomlarından biri aromatik (benzen, naftalen ve türevleri) veya heterosiklik halka, diğeri ise enolleşebilen alifatik zincire bağlı bir grup olabilir. Azo boyar maddelerin genel formülü; $Ar-N=N-R$ (R: Aril, heteroaril veya enolleşebilen alkil) şeklinde ifade edilir.

Alifatik grup içeren azo boyar maddelerinin renk şiddetleri düşüktür. Renk tonları geniş bir spektruma sahiptir. Haslık özellikleri de değişiktir. Doğal boyar maddelerin hiçbirinde azo grubuyla karşılaşmaz. Bu sınıf boyar maddelerin hepsi sentetik olarak elde edilebilir.

2.1.1.3.2. Nitro ve Nitrozo boyar maddeleri

Kimyasal yapılarında nitro veya nitrozo grubu ile birlikte $-OH$, $-NR_2$ gibi elektron verici grup içeren boyar maddelerdir.

2.1.1.3.3. Arilmetin boyar maddeleri

Genel formülleri $Ar-X=Ar$ şeklindedir. Burada X, $-CH$ veya $-N$ şeklinde olabilir. Burada; X grubu adsorpsiyon sisteminin temel parçasıdır. Arilmetin boyar maddelerin çok sayıdaki karakteristik reaksiyonları bu grubun elektrofilik özelliğine dayanmaktadır.

2.1.1.3.4. Polimetin boyar maddeleri

Polimetin boyar maddeleri renkli bileşikler içinde büyük bir grup oluşturur. Polimetin boyar maddeleri, optik özelliklerinin ve yapısal farklılıklarının çeşitliliği nedeniyle çok değişiklikler gösterir. Heterosiklik grupların geniş seçim olanakları, polimetin zincirinin uzunluğu ve substitüentlerin türleri nedeniyle, bu boyar maddelerin sentezinde ayrıntılı bir tanımlama olanaksızdır. Tekstil materyallerinin boyanmasında polimetin boyar maddelerinin kullanılması, çok zayıf ışık haslıkları dolayısıyla sınırlıdır (Başer ve İnanıcı, 1990).

2.1.1.3.5. Karbonil boyar maddeleri

Molekül yapısında konjuge çift bağlar ve bunlara konjuge durumda en az iki karbonil grubu içeren bileşiklere ‘karbonil boyar maddeleri’ adı verilir. İndigo ve antrakınon yapısında olmak üzere iki alt sınıfa ayrılır. Bütün indigo boyar maddeleri doğal kaynaklardan elde edilen mavi renkli indigo boyar maddesinden türemiştir.

Karbonil boyar maddelerinin temel yapısına sahip antrakinon hafif sarı renklidir. İyonik yapıdaki karbonil boyar maddeleri başlıca antrakinoid yapısındadır ve bir veya daha fazla suda çözünen iyonik grup taşırlar. Katyonik grup taşıyan karbonil boyar maddelerine örnek olarak da trialkilhidrazinyum bileşiği olan sandocryl boyar maddeleri gösterilebilir (Başer ve İnancı, 1990).

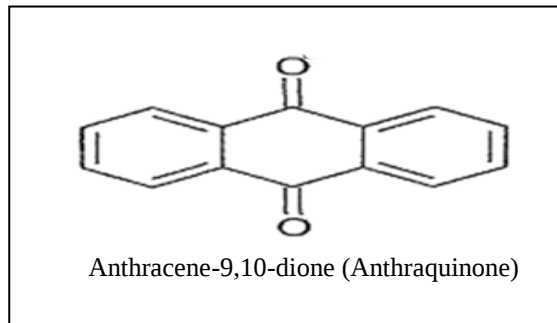
2.1.1.3.6. Kükürt boyar maddeleri

Aromatik aminlerin ve fenollerin; kükürt ve sodyum sülfür veya sodyum polisülfür ile reaksiyonundan meydana gelen, suda çözünmeyen, makromoleküler yapı ve renkli organik bileşikler “kükürt boyar maddeleri” olarak adlandırılır. Bm-S-S-Bm şeklinde sembolize edilebilir.

Bunlar bazik ortamda Na₂S ile kaynatılırsa, disülfür grupları, merkaptto gruplarına (-S-Na⁺) dönüşerek suda çözünen leuko bileşikler oluştururlar. Oluşan bileşiğin substantif karakteri yüksek olduğu için elyaf tarafından çekilebilir (Başer ve İnancı, 1990).

2.1.1.3.7. Antrakinon boyar maddeleri

Antrakinon boyar maddeleri, antrakinon yapı içerirler ve birleşik aromatik yapılarından dolayı, kolay kolay biyolojik olarak parçalanmazlar (Şekil 2.1). Antrakinon boyar maddeleri içeren atıksular uygun ve yeterli arıtım yapılmadığında çevrede uzun süre bozunmadan kalabilmektedir. Bu sınıfta en yaygın olarak kullanılan boyalardan biri de Remazol Brilliant Blue (Reaktif Mavi 19)’dur. Tekstil boyaları içinde antrakinon boyalar, azo boyalardan sonra ikinci önemli sınıfı oluşturmaktadır. Antrakinon boyalar, görünebilir spektrumlarda geniş bir renk aralığına sahiptir. Fakat menekşe rengi (violet), yeşil ve mavi renkler en yaygın olarak kullanılır.



Şekil.2.1. Antrakinon yapı

2.1.2. Reaktif boyar maddeler

2.1.2.1. Reaktif boyar maddelerin kimyasal ve fiziksel özellikleri

Reaktif grup molekülün renkli kısmına bağlıdır. Bütün reaktif boyar maddelerde ortak olan özellik hepsinin kromofor taşıyan renkli grup yanında bir reaktif, bir de moleküle çözünürlük sağlayan grup içermesidir. Reaktif boyar maddeler genel olarak reaktif grubun kimyasal yapısına göre veya bu grubun kimyasal reaktivitesinin derecesine göre sınıflandırılırlar.

En yaygın olarak kullanılan reaktif boyar madde grupları azalan aktiviteye göre; diklortriazin, diflorkloroprimidin, vinilsülfon, monoklortriazin, kloroprimidin, akrilolamino ve monoflorotriazin şeklinde sıralanır. Bir boyar madde yukarıdaki gruplardan yalnızca birine sahip olabileceği gibi birden fazla reaktif gruba da sahip olabilir. Bu tip boyar maddelere bifonksiyonel reaktif boyar maddeler denir.

Bu tip boyar maddelerin boyama verimleri monofonksiyonel yapılara göre daha iyidir. Reaktif boyar maddelerdeki kovalent bağın oluşumu bazik ortamda ve bazen de tersinir olabilir. Reaktif boyar maddeler, kovalent bağ oluşumu ile tekstil fiberleri üzerine reaktif gruplarının tutunma kapasitelerinden dolayı tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Weber ve Stickney, 1993). Bu karakteristik özellikler fiber etkileşimindeki enerji tüketimini azaltmaktadır (Camp ve Sturrock, 1990). Dünya çapında üretilen ticari sentetik pigmentlerin büyük bir kısmı (yaklaşık olarak %12'si) reaktif boyar maddelerdir (Gemeay vd., 2007).

Reaktif boyar maddeler, uygun koşullar altında lif ile kimyasal reaksiyona girerek, kovalent bağ özelliğine sahip tek boyar madde sınıfıdır. Selülozun -OH, poliamidin -NH₂, protein esaslı liflerin -NH² ve SH (merkaptan) grupları ile kovalent bağlar oluşturarak liflere bağlanırlar.

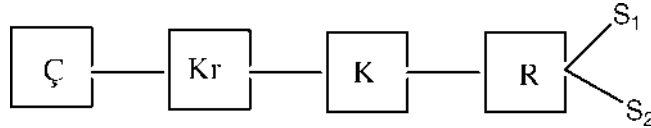
En önemli özellikleri küçük ve basit molekül yapılarına sahip olmalarıdır. Mol kütleleri genellikle 69-221 g mol⁻¹'dür. Küçük partikül özelliği life hızlı bir şekilde nüfuz etmelerini sağlar. Çok parlak renklere sahip reaktif boyar maddeler basit yapılarının sonucu olarak spektrumlarında çok dar ve yüksek pikler gösterirler.

En çok mavi, kırmızı, oranj ve sarı renklerin eldesi için kullanılırlar.

Reaktif boyar maddelerin ışık, yaş ve ter haslıkları yüksektir. Boya-lif bağları çok düşük ve yüksek pH'larda hidrolize uğradığı için asit ve alkali haslıkları orta seviyededir.

Klor haslıkları düşük olduğu için klor içermeyen ağartma maddeleri kullanılarak bu dezavantaj azaltılmaya çalışılmaktadır.

Kovalent bağ kuvveti, metal koordinasyon bağlarından daha kuvvetlidir. Elektrostatik bağlar, hidrojen köprüleri, Van der Waals kuvvetleriyle oluşan bağlar çok daha kuvvetlidir. Bunun sonucu olarak reaktif boyar maddeler çok iyi yıkama, sürtme ve ışık haslıkları verir. Reaktif boyar maddelerin kimyasal yapısı şematik olarak; Şekil 2.2. de gösterilmektedir.



Şekil.2.2. Reaktif boyaların kimyasal yapısı

Ç: Çözünürlük sağlayan grup,

Kr: Kromofor grup,

R: Reaktif grup,

S₁:Substitüsyon sırasında yer değiştiren substitüent

S₂: diğer substitüentlerdir.

Reaktif boyar maddeler direkt boyar maddelerin kompleks moleküllerinden daha basittir. Bunlar; asit klorürler, vinilsülfonlar, antrakinonların vinilsülfon ve triazin türevleridir. Renk verici kromofor grupları genellikle azo ve antrakinon türevidir. Reaktif boyar maddenin reaktif grupları; selülozun hidroksil grupları, yünün amino grupları ile reaksiyona girerler. Reaktif boyar maddelerin lifle reaksiyona girme koşulları ve mekanizması, boyar maddedeki grupların reaktiflik derecesine bağlı olarak değişiklik gösterir.

2.1.2.2. Reaktif boyar maddelerin avantajları

Yıkama ve ışık haslıkları çok iyidir.

Renkleri parlak ve canlıdır.

Reaktif gruplarına bağlı olarak basit ve çeşitli uygulama yöntemlerine uygundurlar.

Yüksek ölçüde tekrarlanabilirlik mümkündür.

Düzgün boyama kolaydır.

Reaktif boyar maddelerin fiyatları, direkt ve küp boyar maddeleri arasındadır.

Direkt boyar maddelerden daha pahalı olmasına karşın, bunlardan ışık haslıkları ve yaş haslıkları bakımından çok daha avantajlıdır.

2.1.2.3. Reaktif boyar maddelerin dezavantajları

Klor haslıkları ve bazik çözeltilere haslıkları iyi değildir.

Merserize, soda kaynatma, ağartma gibi işlemlere dayanıklı olmadıklarından terbiye görecekt ipliği boyalı kumaşlarda kullanılmazlar.

İyi ve çok iyi ışık haslıklarına karşın, yaş haslıkları reaktif gruba ve substantifliğine bağlı olarak orta derecede olabilmektedir. Gerekli durumlarda haslık arttırıcı maddelerle ard işlem yapılmakta, fakat bu zaman alıcıdır. Aynı zamanda bu işlem su tüketimini, atıksu miktarını ve sabun tüketimini arttırır.

Bazı işlemlerde özellikle sıcaklık yüksekse liflere kovalent olarak bağlanan boyar maddenin bir kısmı kopar ve lifle reaksiyona girme yeteneğini kaybetmesine yol açar.

İstenmeyen yan reaksiyon sonucu boyar madde %15-40'a kadar hidrolize olur. Ancak son gelişmeler, suya daha dayanıklı boyar madde üretimi sağlamıştır.

2.2. Mikroorganizmalar

2.2.1. Mikroorganizmaların genel özellikleri

Mikroorganizmalar ancak mikroskopla görülebilen, genellikle tek hücreli canlılardır. Aynı ayrı veya koloniler halinde yaşarlar. Doğada geniş alanlara yayılmış olup, hemen her yerde bulunurlar. Örneğin; toprakta, suda, havada, çeşitli gıda maddelerinde, insan ve hayvanların cilt, deri, ve bağırsaklarında, çürüten organik maddelerde çok sayıda mikroorganizmaya rastlanır. Mikroorganizmaları çeşitli şekillerde gruplandırabilmek mümkündür. Kullandıkları besin yönünden inorganik hammadde kullanarak çoğalan mikroorganizmalara litotrof, organik besin kullanarak çoğalanlara organotroflar denir. İhtiyacı olduğu karbonu organik bileşiklerden sağlıyorsa hetotrof, CO₂'den sağlıyorsa ototrof mikroorganizma denir. Enerji kaynağı olarak güneş ışığı kullananlara fototrof, enerjiyi kimyasal maddelerden sağlayan mikroorganizmalara kemotrof mikroorganizma denir. Ayrıca oksijen ihtiyacına göre de aerobik, anaerobik, fakültatif ve mikroarofilik olmak üzere dört guruba ayrılırlar (Çubukçu, 1998).

2.2.2. Ürolitik mikroorganizmalar

Ürolitik mikroorganizmalar; üreaz enzimi ile üreyi hidrolize eden bakteri grubudur. Evsel atıksularda ve çeşitli endüstrilerin çıkış suyunda bulunmaktadır. Üreaz enzimi ilk defa 1682' de Mucculus tarafından elde edilmiş ve enzimin genel karakterleri de 1890 da Miguel tarafından gösterilmiştir (Summer ve Somers, 1953).

Üreaze, tabiatta oldukça yaygın bulunan bir enzimdir. Yüksek bitkiler ve hayvanlara ilaveten birçok bakterive küf türleri de bu enzime sahiptirler (Gibbons ve Doetsch, 1959).

İlk "Ürobasilli"; Pasteur ve Miguel tarafından hava, toprak ve kanalizasyondan izole edilmiştir (Gibbons ve Goetsch 1959).

Araştırmacılar; ürenin bakteri üreazi yardımı ile amonyak ve karbondioksit ayrıldığını ve bu amonyakın bakteriyel proteinlerin yapılmasında azot ihtiyacını karşıladığını göstermişlerdir. Huet ve AJadame (1952)' e göre; zorunlu anaerob bakterilerden sadece *Neisseria vulvovaginitis*, *Catenabacteriumcantortum*, *Cillobacterium sylvestris* ve *Clostridium sordelli* olmak üzere dört çeşit ürolitiktir.

Birçok aerobik bakteri türü, aerobik koşullarda üreyi parçalama yeteneğine sahiptir; Proteus; Morganella; Serratia; Pseudomonas; Clostridium; Fusobacterium; Ureaplasma; Providencia; Sarcina örnek olarak verilebilir.

2.3. Boyar Madde İçeren Atıksular ve Özellikleri

Sentetik boya içeren atık sular genellikle tekstil, kağıt, gıda, kozmetik ve ilaç endüstrilerinden kaynaklanmaktadır (Waranusantigul vd., 2003; Knapp vd., 1999).

Tekstil endüstrisi boya kullanımında ilk sıralarda olup, üretilen boyanın %60'ı ipliklerin renklendirilmesinde kullanılır ve kullanılan boyanın yaklaşık %10-15'i atık sularla alıcı ortama verilir (Selvam vd., 2003; Daneshvar vd.,2004). Colour Index'de kayıtlı 9000 boya bulunmasına karşılık günümüzde 100 000' den fazla boyanın ticari olarak kullanılmakta bu da atık sulardan renk giderimini güçleştirmektedir (Ghoreishi ve Haghighi, 2003)

Boya içeren atıksular BOİ (Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı) değeri düşük, KOİ (Kimyasal Oksijen İhtiyacı) değeri yüksek, oldukça renkli, yüksek ya da düşük pH karakterli sulardır (Allen vd., 2003; Kaptan ve Kargı, 2000). Boya atıkları, alıcı suyun renginin değişmesine, boyalı hale gelmesine neden olurlar. Burada asıl tehlike boya renginin sudaki ışık geçirgenliğini ve sudaki gaz çözünürlüğünü azaltması sonucu fotosentezin engellenmesi ile ekolojik dengenin olumsuz yönde değişmesidir (Daneshvar vd., 2004;Gong vd., 2005; Aksu vd., 2011).

Ayrıca tekstil atıkları ile renklendirilmiş atıksular diğer sanayiler için (kağıt, bira gibi) su temininde kullanılamazlar.

Gerek üretim, gerekse kullanım sırasında arta kalan boya miktarı gözönünde bulundurulduğunda renkli atıksuların çevresel açıdan ne kadar önemli olduğu gerçeği ortaya çıkmaktadır. Renkli atıksuların doğrudan alıcı ortama deşarj edilmesinin kontrolsüz anaerobik şartlarda toksik-karsinojenik aromatik aminlerin oluşması gibi birincil çevresel etkilerinin yanısıra, estetik açıdan çevreye zarar vermesi gibi ikincil bir etkisi de vardır (Selvam vd., 2003; Namasivayam ve Kavitha, 2002).

Boyalar, sentetik kaynaklı ve kompleks aromatik moleküler yapıdan oluşmuş renklendiricileri içermesi ve özel olarak ışık, su, yükseltgeyici ajanlar ve ısıtmaya karşı dayanıklı olarak üretildiklerinden dolayı kalıcıdır ve bozunmaları zordur (Waranusantigul vd., 2003; Kargı ve Özmihçı, 2004).

Boyaların düşük derişimleri bile sucul yaşamı, dolayısıyla besin zinciri yoluyla insan sağlığını etkilediğinden, atıksulardan giderimi gerekmektedir (Walker vd., 2003; Wang vd., 2002).

2.4. Boyar Madde İçeren Atıksuların Arıtım Yöntemleri

Boyar maddeler, proste kullanılan boyanın rengine göre saat başı ya da günlük değışimler gösterebilir.

Atıksulardan boyar madde giderimi için çok farklı fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtım prosesleri kullanılabilir (Correia vd.,1994; Vandevivere vd., 1998; Hao ve Chang, 2000; Robinson vd., 2001).

Fizikokimyasal teknikler; membran filtreler, koagölasyon/flokölasyon, çökeltme, flotasyon, adsorpsiyon, iyon değıştirici, ultrafiltrasyon, ters osmoz, elektroliz, oksidasyon ve kimyasal redüksiyon olarak sayılabilir. Son yıllarda boyar maddeli atıksuları arıtmak için biyolojik sistemlere doğru hızlı bir eğilim görölmektedir (Razo-Flores vd., 1997; Van der Zee ve Villaverde, 2005). Biyolojik teknikler, bakteri ve mantar biosorpsiyonu, aerobik, anaerobik, anoksik ve anaerobik/aerobik parçalanma mekanizmalarını içermektedir (Van der Zee ve Villaverde, 2005).

Her bir boyanın giderim teknikleri ve ekonomik uygulanabilirliği ise;

Boyar maddenin tipi, Atıksu içeriğı, Gerekli kimyasal maddelerin dozu ve maliyeti, İşletme maliyeti (enerji ve malzeme), Üretilen atığın uzaklaştırılma maliyeti ve bu atığın çevresel etkisi gibi çeşitli faktörlere bağıdır (Van der Zee, 2002).

Çizelge.2.1. Atıksulardan boyar madde gideriminde kullanılan çeşitli yöntemlerin birbiriyle karşılaştırılması (Kocaer ve Alkan, 2002)

Yöntem	Avantaj	Dezavantaj
Ozonlama	Atık çamur oluşmaması ve atıksuyun arıtıldıktan sonra tekrar kullanılabilmesi.	Yüksek maliyet ve ozonun yarılanma süresinin kısa oluşu.
Fotokimyasal yöntem	Atık çamur oluşmaması.	Yan ürün oluşumu.
Sodyum hipoklorit (NaOCI) ile yükseltgenme	Azo bağının kırılmasını sağlar.	Klorün çevre üzerindeki olumsuz etkileri.
Elektrokimyasal yöntem	Atık çamur oluşmaması.	Elektrik enerjisinin fazla kullanımı.
Membranla ayırma	Sistemin sıcaklığa, beklenmedik bir kimyasala ve bakteriyel aktiviteye karşı dirençli olması.	Yüksek maliyet, membranın tıkanma olasılığı ve rejenerasyon gerekliliği.
İyon değişimi	Rejenerasyonla iyon değiştirici kaybının olmaması ve çözünebilir boyar maddelerin etkin şekilde giderilebilmesi.	İyon değiştiricilerle arıtılarak olumlu sonuç alınan boyar madde sınıfının kısıtlı olması ve yüksek maliyet.

2.4.1. Kimyasal yöntemler

Tekstil atıksularının kimyasal yöntemlerle arıtılması uzun yıllardan beri en çok kullanılan yöntem olmuştur. Bunun en büyük nedeni şüphesiz atıksu kalitesinde meydana gelen değişikliklerin kullanılan kimyasalda veya uygulanan dozda yapılan değişikliklerle kolayca tolere edilebilir olmasıdır (Socha, 1991).

Tekstil endüstrisi atıksularının arıtımında en yaygın olarak kullanılan kimyasal yöntemler; oksidasyon yöntemleri, kimyasal çöktürme ve flokülasyon yöntemi ve Cucurbituril ile arıtmadır (Çizelge 2.1).

2.4.1.1.Oksidasyon

Oksidasyon kimyasal yöntemler içinde en yaygın olarak kullanılan renk giderme yöntemlerinden biridir. Bunun en büyük nedeni uygulanmasının basit oluşudur. Kimyasal oksidasyon sonucu boya molekülündeki aromatik halka kırılarak atıksudaki boyar madde giderilir.

2.4.1.2. H₂O₂-Fe(II) tuzları (Fenton ayırıcı)

Fenton ayırıcı “Fe(II) tuzlarıyla aktive edilmiş hidrojen peroksit” biyolojik arıtmayı inhibe edici ya da toksik atıksuların oksidasyonu için çok uygundur. Fenton ayırıcı ile yapılan arıtım ön oksidasyon ve koagülasyon olmak üzere iki adımda gerçekleşir.

Fenton ayırıcıyla yapılan bir çalışmada, ön oksidasyon prosesinde renk giderim hızının KOİ giderim hızına göre daha yüksek olduğu ve renk ile KOİ gideriminin büyük bir kısmının ön oksidasyon basamağında gerçekleştiği belirlenmiştir (Kang ve Chang, 1997).

Atıksuların fenton ayırıcı ile arıtılmasında renk yok edildiği gibi adsorbe olabilir organohalidler de giderilebilmektedir. Ayrıca, metal-kompleks türündeki boyalardan kaynaklanan ağır metaller, demir oksitlerle birlikte nötralizasyon basamağında çöktürülebilmektedir. Fenton ayırıcı ile arıtma bu açıdan H₂O₂ kullanılan yöntemlere göre daha avantajlı konumdadır (Sewekow, 1993).

KOİ, renk ve toksisite giderimi gibi avantajlarının yanında prosesin bazı dezavantajları da mevcuttur: Proses floklaşma işlemini de içerdiği için atıksudaki kirleticiler çamura transfer olurlar ve çamur problemi ortaya çıkar (Robinson vd., 2001).

2.4.1.3. Ozon

Ozonlama ile dikkate değer boyutlarda renk giderimi sağlanabilmektedir. Ozonlama sonucu elde edilen renk giderimi boyanın cinsine göre farklılık göstermektedir. Strickland ve Perkins (1995) tarafından yapılan çalışmada 30 dakikalık bir zaman süresince ozonlanan azoik, dispers/sülfür ve reaktif boya içeren atıksularda başarılı bir renk giderimi sağlanırken, Vat boyar maddesi içeren atıksu için aynı başarıyı gösterememiş ve renk giderimi %50 ile sınırlı kalmıştır.

Boya banyosu çıkış sularının ozonlandıktan sonra tekrar kullanılabilmesi tesis için kimyasal madde ve su tasarrufu sağlamakta, atıksu arıtma tesisinin yükü azalmaktadır (Perkins vd., 1995). Yüksek kararsızlığına bağlı olarak oldukça iyi bir yükseltgen olan ozon aynı zamanda tekstil yaş proseslerinden kaynaklanan atıksularda bulunan yüzey aktif maddeler ve taşıyıcılar gibi diğer kirleticilerin giderilmesine de yardımcı olmaktadır. Ozonla oksidasyon, klorlu hidrokarbonların, fenollerin, pestisitlerin ve aromatik hidrokarbonların parçalanmasında da oldukça etkilidir. Boya içeren atıksulara uygulanan dozaj, toplam renge bağlıdır ve giderilecek KOİ bir kalıntı ya da çamur oluşumuna veya toksik ara ürünlerin oluşumuna neden olmaz.

Boya içeren atıksuların ozonlanmasında hız sınırlayıcı basamak ozonun gaz fazından atıksuya olan kütle transferidir. Azo boyar madde içeren atıksuların ozonlama yöntemiyle artırıldığı bir çalışmada ozon transfer hızının, başlangıç boya konsantrasyonuna, uygulanan ozon dozlaması ve sıcaklığa bağlı olarak arttığı belirtilmiştir.

Çalışmanın sonucunda ozonlamanın kimyasal oksijen ihtiyacını %27 ile %87 oranında düşürebildiği ve atıksuyun biyolojik parçalanabilirliğini 11 ila 66 kez arttırabildiği vurgulanmıştır (Wu ve Wang, 2001). Diğer önemli bir avantaj ise ozonun gaz durumunda uygulanabilir olması ve dolayısıyla diğer bazı yöntemlerin aksine atık çamur oluşmamasıdır.

Boyalardaki kromofor grupları genellikle konjuge çift bağlı organik bileşiklerdir. Bu bağlar kırılarak daha küçük moleküller oluşturabilir ve renkte azalmaya neden olabilirler. Bu küçük moleküller atıksuyun kanserojenik ya da toksik özelliklerini arttırabilmektedir. Bu durumun önlenmesinde ozonlama ilave bir arıtım metodu olarak da uygulanabilmektedir. Yarı ömrünün kısa oluşu (tipik olarak 20 dakika) ozonlamanın en büyük dezavantajıdır.

Alkali şartlarda ozonun bozunması hız kazandığı için atıksuyun pH'ı dikkatle izlenmelidir. Ozonlama yönteminin diğer bir dezavantajı kısa yarı ömrüne bağlı olarak ozonlamanın sürekli olması gerekliliği ve yüksek maliyetidir (Robinson vd., 2001).

2.4.1.4. Fotokimyasal yöntem

Bu yöntem boya moleküllerini, hidrojen peroksit varlığında UV radyasyonu ile CO₂ ve H₂O'a dönüştürür. Parçalanma yüksek konsantrasyonlardaki hidroksil radikallerinin oluşmasıyla meydana gelir. Yani, UV ışığı hidrojen peroksiti aktive ederek iki hidroksil radikale parçalanmasını sağlar ($H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2OH^\cdot$).

Böylece organik maddenin kimyasal oksidasyonu gerçekleşir. Fotokimyasal yöntemlerde UV radyasyonu genellikle civa ark lambalarıyla sağlanmaktadır. Unkroth vd. (1997) tarafından yapılan bir çalışmada civa lambalarının kullanılmasına alternatif olarak lazer destekli fotokimyasal arıtım önerilmiştir. Ancak yapılan çalışma sonucunda yöntemin enerji verimliliği açısından iyi sonuçlar vermediği görülmüş, yeni ve daha etkili bir radyasyon kaynağının geliştirilmesi gerekliliği vurgulanmıştır.

Fotokimyasal yöntemlerde, boyar maddenin giderim hızı, UV radyasyonunun şiddetine, pH'a, boyar maddenin yapısına ve boya banyosunun kompozisyonuna bağlıdır (Robinson vd., 2001). Genellikle, pH 7 ve UV radyasyon şiddeti yüksek olduğunda, farklı boya sınıfları için farklı değerler alan optimum miktarda hidrojen peroksit uygulandığında ve boya banyosu yükseltgenme potansiyeli peroksitten büyük olan oksitleyici maddeler içermediğinde etkili bir renk giderimi söz konusudur (Slokar ve Marechal, 1998). Boya içeren atıksuların fotokimyasal yöntemlerle arıtılmasının en önemli avantajı atık çamur oluşmaması ve organiklerin önemli derecede azaltılmasıdır.

2.4.1.5. Sodyum Hipoklorit (NaOCl)

Renkli atıksuların kimyasal oksidasyonu klorlu bileşiklerle de mümkündür. Bu metodda, Cl^+ ile boya molekülünün amino grubuna etki eder ve azo bağının kırılmasını sağlar. Klor konsantrasyonundaki artışla birlikte renk giderimi de artar.

Sodyum hipoklorit ile renk giderimi asit ve direkt boyalar için tatmin edici sonuçlar vermektedir. Reaktif boyaların arıtımı için ise daha uzun zamana ihtiyaç vardır.

Metal-kompleks boya çözeltileri arıtmadan sonra kısmen renkli kalırken dispers boya çözeltilerinde NaOCl ile renk giderimi gerçekleşmez (Slokar ve Marechal, 1998). Son yıllarda alıcı ortamlardaki olumsuz etkilerinden dolayı boya madde giderimi için klor kullanımı azalmıştır.

2.4.1.6. Elektrokimyasal yöntem

Bu yöntem 1990'ların ortalarında geliştirilen yeni bir yöntemdir. Elektrokimyasal bir reaksiyonda yük, elektrod ile iletken sıvı içindeki reaktif türler arasındaki arayüzeyde transfer olur. Elektrokimyasal reaktör bir anot, bir katot, bir iletken elektrolit ve güç kaynağından oluşmaktadır. Katotta yük reaksiyona giren türlere geçerek oksidasyon durumunda azalmaya neden olur. Anotta ise yük reaktif türlerden elektroda geçerek oksidasyon durumunu artırır. Oksidasyon durumundaki değişimler türlerin kimyasal özelliklerinin ve formlarının değişmesine yol açar.

Boya gideriminde etkili bir şekilde kullanılabilirliği açısından yöntem bazı önemli avantajlara sahiptir. Kimyasal madde tüketimi çok azdır veya yoktur ve çamur oluşumu söz konusu değildir. Oldukça etkili ve ekonomik bir boya giderimi sağlar, renk gideriminde ve dirençli kirleticilerin parçalanmasında yüksek verim gösterir.

Organik bileşiklerin elektrokimyasal yöntemlerle arıtımında söz konusu bileşikler anot üzerinde su ve karbondioksite okside olmaktadır. Önceleri anot olarak grafit sıklıkla kullanılmakta idi ancak son yıllarda yapılan çalışmalar elektro-oksidasyon için ince tabaka halinde soy metallerle (Platin, rutenyum, vs) kaplanmış titanyum elektrodlarının kullanımı üzerinde yoğunlaşmıştır.

Tekstil boyar maddesi içeren atıksularının elektrokimyasal olarak arıtıldığı bir çalışmada titanyum/platin anodu kullanılmış ve 18 dakikalık bir aktif arıtım sresinden sonra KOİ, BOİ ve renkteki azalmanın % 80’leri aştığı belirlenmiştir .(Vlyssides vd., 2000).

Pelegrini vd. (1999) tarafından yapılan diğer bir çalışmada fotokimyasal yöntemin ardından uygulanan elektrokimyasal yöntemin verimi belirgin olarak arttırdığı belirlenmiştir. Bu kombine prosesin kullanılmasıyla 120 dakikalık bir reaksiyon süresinde antrakinon yapıda Reaktif Blue 19 boyar maddesinin rengi tamamen giderilmiş ve %50 oranında mineralizasyon sağlanmıştır. Yöntemin en büyük dezavantajı tehlikeli bileşiklerin oluşma olasılığıdır.

Naumczyk vd. (1996) tarafından yapılan çalışmada tekstil atıksularının elektrokimyasal arıtımı sürecinde oluşan kloroorganik bileşik miktarlarının oldukça yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Yüksek akım hızlarının renk gideriminde doğrudan bir azalmaya neden olması diğer bir dezavantajdır. Kullanılan elektrik maliyeti diğer yöntemlerdeki kimyasal madde giderleriyle kıyaslanabilir niteliktedir.

2.4.1.7. Kimyasal floklaştırma ve çöktürme yöntemi

Bu yöntemde floklaşma ve çökelme kimyasal maddeler yardımıyla sağlanır. Atıksuya katılan kimyasal maddeler yardımıyla meydana gelen floklaşma ile çözünmüş maddeler ve kolloidler giderilirler. En çok kullanılan kimyasallar arasında, $Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$, $FeSO_4$ ve kireç sayılabilir.

Tünay vd. (1996) tarafından yapılan çalışmada asit boya içeren bir atıksuda kimyasal çöktürme, kimyasal oksidasyon ve adsorpsiyon yöntemleri denenmiş ve yöntemler renk giderim verimlilikleri açısından incelenmiştir.

Kimyasal çöktürme deneylerinde makul kimyasal dozlarıyla orta dereceden yüksek dereceye kadar renk giderimi sağlandığı ve kullanılan kimyasallar içinde alümin nispeten daha etkili olduğu görülmüştür.

Kimyasal çöktürme yönteminde inşaat masraflarından ziyade işletme masrafları önem taşımaktadır. Özellikle flokleştirme maddeleri ve meydana gelen çamurun bertaraf edilmesi, giderlerin önemli bir kısmını teşkil etmektedir.

2.4.1.8. Cucurbituril ile arıtım

Cucurbituril glikoluril ve formaldehitten oluşan bir polimerdir. Şeklinin, Cucurbitaceae bitki sınıfının bir üyesi olan balkabağına benzemesinden dolayı bu şekilde isimlendirilmiştir. İsimdeki uril, bu bileşiğin üre monomerini de içerdiğini ifade etmektedir. Yapılan çalışmalar bileşiğin çeşitli tipteki tekstil boyaları için oldukça iyi bir sorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu göstermiştir.

Cucurbiturilin aromatik bileşiklerle kompleks oluşturduğu bilinmektedir ve reaktif boyaların adsorpsiyonu için bu mekanizmanın geçerli olabileceği düşünülmektedir. Diğer bir yaklaşım ise giderim mekanizmasının hidrofobik etkileşimlere ve ya çözünemez cucurbituril-boya-kasyon agregatlarının oluşumuna dayandığı doğrultusundadır (Robinson vd., 2001).

Endüstriyel açıdan uygulanabilir bir proses için sabit yataklı sorpsiyon filtrelerine ihtiyaç vardır. Böylece adsorbanın fiziksel kuvvetlerle yıkanması ve cucurbiturilin kasyonların varlığıyla bozunması engellenebilir.

Son yıllarda yapılan çalışmalar kimyasal mekanizmaların anlaşılması üzerinde yoğunlaşmakta ve proses üzerine pH, sıcaklık ve hidrolizin etkileri araştırılmaktadır (Karcher vd., 1999). Çoğu kimyasal yöntem gibi bu yöntemde de en büyük dezavantajı maliyettir.

2.4.2. Biyolojik Yöntemler

Biyolojik arıtım, endüstriyel proseslerden alıcı sistemlere transfer olan organikler için en önemli ve en yaygın kullanılan arıtım prosesidir.

Tekstil endüstrisi atıksuları için önerilen fiziksel ve kimyasal yöntemlerin yüksek maliyet gerektirmeleri ve her boya için kullanılamıyor olmaları, uygulanmalarının sınırlı olmasına neden olmuştur. Son zamanlarda yapılan çalışmalar birçok boya türünü atıksudan giderebilme yeteneğine sahip yaygın mikroorganizma türlerinin mevcudiyetini vurgulamış ve biyoteknolojik metodları ön plana çıkarmıştır.

Yani, teorik olarak biyolojik arıtma sistemleri kimyasal ve fiziksel arıtma yöntemlerine göre daha az çamur üretmesi, maliyetinin daha düşük olması veya alıcı ortamlar için zararlı yan ürünlerin oluşmaması gibi özelliklerinden dolayı tekstil endüstrisi atıksularının arıtımı için ideal çözüm olarak kabul edilmektedir.

2.4.2.1. Aerobik yöntemler

Tekstil endüstrisi atıksuları, pH değişimlerine duyarlılığı yüksek olan konvansiyonel biyolojik arıtma tesislerinde önemli zorluklara sebep olmaktadır. Endüstriyel atıksuların arıtılmasında yaygın olarak kullanılan konvansiyonel aktif çamur sistemleri için tekstil endüstrisindeki birçok boya bileşiği ya biyolojik olarak çok zor indirgenebilmekte ya da inert kalmaktadır.

Suda iyi çözünen bazik, direkt ve bazı azo boya atıklarının olması durumunda mikroorganizmalar bu tür bileşikler biyolojik olarak indirgeyememekle birlikte boyanın bir kısmını adsorbe ederek atıksuyun rengini almakta ve renk giderimi sağlanabilmektedir.

Antrakinin ve azo boyar maddeler gibi sentetik boyaların aerobik şartlar altında mikrobiyal parçalanmaya karşı dirençli olmasının nedeni boya malzemelerinin, kimyasal ve ışık kaynaklı oksidatif etkiler sonucu renklerinin solmamasını sağlayacak şekilde sentezlenmeleridir. Boyar maddelerin aerobik biyodegradasyonunu zorlaştıran diğer bir faktör ise moleküler ağırlıklarının yüksek olması nedeniyle biyolojik hücre zarından geçişlerinin zor olmasıdır (Willmott vd., 1998).

Azo, diazo ve reaktif boyar madde içeren tekstil atıksuyu renginin mikrobiyal proseslerle giderilmesinin araştırıldığı bir çalışmada aerobik kolonlardan izole edilmiş saf bakteri kültürlerinin renk giderimini gerçekleştiremediği belirlenmiştir (Nigam vd., 1996). O'Neill vd. (2000) atıksudaki azo boyar maddeler gibi reaktif boyaların ortalama %10'unun aerobik biyokütleyle adsorbe olduğunu, geri kalanının ise aktif çamur tesisinden herhangi bir değişime uğramadan geçtiğini belirtmişler.

Azo boyar madde içeren tekstil atıksularının renginin giderilmesinde aerobik arıtmanın yetersizliğini vurgulamışlardır. Ancak bazı boyar maddelerin aerobik olarak parçalanabileceği doğrultusunda çalışmalar da mevcuttur (Coughlin vd., 1997).

Odunsu bitkilerde bulunan, yapısal polimer lignini parçalayabilen ve ksenobiyotik maddelerin parçalanması amaçlı çalışmalarda en yaygın olarak kullanılan beyaz çürükçül küf *Phanerochaete chrysosporium*'un, lignin peroksidaz, manganaze bağlı peroksidaz gibi enzimleri kullanarak boyar maddeleri parçalayabildiği bilinmektedir

(Robinson vd., 2001, Palma vd., 1999). Ancak beyaz küflerin, ligninolitik enzimlerin düşük pH değerlerinde (pH=4.5-5) aktif olması ve atıksularda bulunma ihtimali düşük olan tiamin ile veratrıl alkol maddelerine ihtiyaç duyması gibi dezavantajları vardır (Kapdan ve Kargı, 2000).

2.4.2.2. Anaerobik yöntem

Anaerobik arıtımın ilk basamağında asidojenik bakteriler karbonhidratlar, yağlar veya proteinler gibi organikleri düşük moleküler ağırlıklı ara ürünlere dönüştürürler. Bu fermentasyon ürünleri daha sonra asetojenik bakteri tarafından kullanılır ve asetat, karbon dioksit ve moleküler hidrojen açığa çıkar. Son olarak metanojenik bakteriler asetat ve karbondioksiti metana indirgerler.

Metan ve karbondioksit içeren biyogaz, anaerobik parçalanma testlerinde parçalanmanın seviyesini belirleme amacıyla kullanılabilir.

Boyar maddelerle yapılan anaerobik parçalanma çalışmaları, özellikle aerobik ortamda parçalanamayan suda çözünabilir reaktif azo boyar maddeler üzerinde yoğunlaşmıştır. Çift bağlı azot halkasına bağlı bu boyaların aerobik proseslerle arıtılabilirliğinin mümkün olmaması anaerobik arıtmanın ön arıtma olarak kullanılmasını gerektirmektedir. Anaerobik olarak renk gideriminin gerçekleştirilmesi için ilave karbon kaynağına ihtiyaç vardır. İlave karbon metan ve karbondioksit dönüştürülmekte ve elektronlar açığa çıkmaktadır.

Bu elektronlar elektron taşıma zincirinden son elektron alıcısına yani azo-reaktif boyaya taşınmakta ve boyayla reaksiyona girerek azo bağını indirgemektedir.

Böylece anaerobik parçalanma sonucunda azo boyar maddelerdeki renkten sorumlu azo bağı kırılmakta ve renk giderimi sağlanmaktadır. Bu olay oksijen tarafından inhibe edilmektedir. Bu nedenle boya atıklarını renksizleştirmek için ilk adım azo köprüsünün indirgenerek parçalandığı anaerobik koşullar altında arıtım olmalıdır. (Robinson vd., 2001).

Yapılan bir çalışmada ilave karbon kaynağı olarak kullanılan optimum miktardaki tapioca nişastasının prosesin renk giderme kapasitesini arttırdığı vurgulanmıştır (Chinwetkitvanich vd., 2000).

Sponza vd. (2000) tarafından yapılan bir çalışmada Reaktif Black 5 ve Synozol Red boyalarının anaerobik arıtma ile renksizleştirebildikleri, kullanılan mikroorganizma kültürüne ve boya derişimine bağlı olarak %23 ile %78 arasında değişen KOİ giderme verimlerinin elde edilebileceği belirlenmiştir.

Rengin tamamının giderilmesi azo boyar maddelerin renk veren N=N yapısının anaerobik kültür tarafından parçalanması ile mümkün olmuştur. KOİ'nin tamamen giderilememesi, meydana gelen ara ürünlerin anaerobik kültür tarafından parçalanamamasından kaynaklandığı belirtilmektedir.

Azo bağının kırılmasıyla, anaerobik olarak parçalanamayan aromatik aminler oluşabilmektedir. Boyar maddeler normalde sitotoksik, mutajenik veya kanserojenik değilken, anaerobik parçalanma sonucu oluşan aminler bu özellikleri gösterebilmektedir. Bu nedenle anaerobik sistemler aerobik arıtmadan önce yer alan bir ön arıtım yöntemi olarak önerilmektedir.

Çünkü aromatik aminler, aromatik bileşiğin halkasının açılması ve hidroksilasyonla aerobik ortamda mineralize olabilmektedirler.

Böylece boyar madde içeren atıksuların kombine anaerobik-aerobik proseslerle arıtılması sonucu ilk basamakta etkili bir renk giderimi sağlanmakta ve anaerobik ortamda dirençli olan aromatik aminler aerobik basamakta giderilebilmektedir (O'Neill vd., 2000).

2.4.3. Fiziksel yöntemler

2.4.3.1. İyon değişimi

Boya içeren atıksuların arıtılmasında iyon değiştiricilerin kullanılması henüz yeterince yaygın değildir. Bunun ana nedeni, iyon değiştiricilerle arıtılarak olumlu sonuç alınan boya sınıfının kısıtlı olduğu düşüncesidir. Yöntemde, atıksu, mevcut değişim bölgeleri doygunluğa erişene kadar iyon değiştirici reçineler üzerinden geçer.

Bu şekilde, boyar madde içeren atıksulardaki hem katyonik hem de anyonik boyalar uzaklaştırılabilmektedir.

Yöntemin avantajları, rejenerasyonla adsorban kaybının bulunmaması, çözücünün kullanıldıktan sonra iyileştirilebilmesi ve çözünabilir boyaların etkin şekilde giderilebilmesidir.

En büyük dezavantaj ise kuşkusuz yöntemin yüksek olan maliyetidir. Ayrıca iyon değişimi metodu dispers boyalar için pek etkili değildir (Robinson vd., 2001).

2.4.3.2. Membran filtrasyonu

Bu yöntemle boyanın sürekli olarak arıtılması, konsantre edilmesi ve en önemlisi atıksudan ayrılması mümkün olmaktadır.

Diğer yöntemlere göre en önemli avantajı sistemin sıcaklığa, beklenmedik bir kimyasal çevreye ve mikrobiyal aktiviteye karşı dirençli olmasıdır.

Ters osmoz membranları çoğu iyonik türler için %90'nın üzerinde verim gösterir ve yüksek kalitede bir permeat eldesi sağlar.

Boya banyoları çıkış sularındaki boyalar ve yardımcı kimyasallar tek bir basamakta giderilmiş olur. Ancak yüksek ozmotik basınç farklılığı ters osmoz uygulamalarını sınırlandırmaktadır.

Nanofiltrasyon membranları negatif yüzeysel yüklerinden dolayı iyon seçicidirler. Yani, çok valanslı anyonlar tek valanslı anyonlara göre daha sıkı tutulurlar. Membranların bu karakteristiğine bağlı olarak boyalı atıksularda bulunan bir kısım yardımcı kimyasal membrandan geçebilmektedir (Machenbach, 1998).

Yapılan çalışmalar, membran filtrasyonu ile çıkış suyunda düşük konsantrasyonda boyar madde içeren tekstil endüstrilerinde suyun tesise geri kazandırılmasının mümkün olduğunu göstermektedir (Rozzi vd., 1999). Ancak yöntem, suyun yeniden kullanımı açısından önemli bir parametre olan çözünmüş katı madde içeriğini düşürmez. Membran teknolojileri, ayırmadan sonra kalan konsantre atığın bertaraf problemlerine neden olması, sermaye giderlerinin yüksek olması, membranın tıkanma olasılığı ve yenilenme gerekliliği gibi dezavantajlara da sahiptir (Robinson vd., 2001).

2.4.3.3.Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, sıvı ya da gaz fazında çözünmüş halde bulunan maddelerin katı bir yüzey üzerinde yüzey gerilimini düşürmek amacıyla kimyasal ve fiziksel kuvvetlerle tutulmaları işlemi olarak da tanımlanabilir.

Adsorpsiyon teknikleri konvansiyonel metodlar için fazla kararlı olan kirleticilerin giderimindeki verimlilikten dolayı son yıllarda ilgi görmektedir. Adsorpsiyon ekonomik açıdan makul bir yöntemdir. Adsorpsiyon prosesi, boya/sorbent etkileşimi, adsorbanın yüzey alanı, tanecik büyüklüğü, sıcaklık, pH ve temas süresi gibi pek çok fiziko-kimyasal faktörün etkisi altındadır.

Adsorpsiyon işlemi, klasik yöntemlerle arıtılması güç olan ve toksik, renk ve koku kirliliği yaratan kimyasal maddelerin adsorplayıcı bir katı madde (adsorban) yüzeyinde kimyasal ve fiziksel bağlarla tutunmasıdır.

Bir gaz veya buharın katı ile etkileştiğinde gaz moleküllerinin katı içine girmesi olayına “absorpsiyon (soğurma)”, katı yüzey üzerinde tutunması olayına ise “adsorpsiyon (yüze tutunma)” denir.

Absorpsiyon ve adsorpsiyon olayları aynı anda gerçekleşiyor ise bu kez “sorpsiyon” olayından söz edilir. Gaz veya buharı tutan katıya “adsorplayıcı (adsorbent)”, katının yüzeyine tutulan gaz veya buharına da “adsorplanan” adı verilir. Adsorplanan ve adsorbandan oluşan heterojen karışıma ise “adsorpsiyon sistemi” olarak adlandırılmaktadır.

Adsorplayıcının yüzeyine tutunan gaz veya buhar molekülerinin, adsorpsiyona yol açan etken ortadan kalkınca, yüzeyden ayrılması olayına da “desorpsiyon” denir (Özkırım, 2002; Toprak, 1999).

Adsorbsiyonla renk gideriminde en çok kullanılan yöntem aktif karbon yöntemidir. Aktif karbonla renk giderimi özellikle katyonik, mordant ve asit boyalar için etkiliyken, dispers, direkt, vat, pigment ve reaktif boyalar için daha az bir renk giderimi sözkonusudur.

Metodun performansı kullanılan karbonun tipine ve atıksuyun karakteristiğine bağlıdır. Rejenerasyon ve tekrar kullanım performansta azalmaya neden olurken bu dezavantaj aşırı miktarda aktif karbon kullanılmasıyla giderilebilir. Ancak aktif karbon pahalı bir malzem oluşu önemli bir dezavantajdır.

Adsorban olarak kullanılabilen diğer bir malzeme bataklık kömürüdür. Bataklık kömürü, boya içeren atıksulardaki polar organik bileşikleri ve geçiş metallerini adsorplayabilmektedir. Adsorban olarak bataklık kömürünün kullanımı özellikle bol bulunduğu İrlanda ve İngiltere gibi ülkelerde söz konusudur. Bataklık kömürü aktif karbona göre daha ucuzdur ancak aktif karbonun toz haldeki yapısından kaynaklanan geniş yüzey alanı daha yüksek bir adsorpsiyon kapasitesini ifade etmektedir.

Ağaç kırıntıları, uçucu kül+kömür karışımı, silika jeller, doğal killer, mısır koçanı gibi malzemeler de, boya gideriminde adsorban olarak kullanılabilir. Bunların ucuz ve elde edilebilir oluşu boyar madde giderimindeki kullanımını ekonomik açıdan cazip kılmaktadır (Robinson vd., 2001).

2.6. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

2.6.1. Yüzey alanı

Adsorbsiyon bir yüzey olayıdır. Dolayısıyla spesifik yüzey alanıyla orantılıdır. Spesifik yüzey alanı, toplam yüzeyin adsorbsiyona uygun olan kısmı şeklinde tanımlanır.

2.6.2. Çözünen maddenin cinsi ve özellikleri

Çözünen maddenin çözünürlüğü, adsorbsiyon dengesi için kontrol edici bir faktördür. Genel olarak, çözünen maddenin adsorbsiyon hızı ile sıvı fazdaki çözünürlüğü arasında ters bir ilişki vardır. Çözünürlük arttıkça, çözünen-çözücü bağı kuvvetlenir, adsorbsiyon derecesi azalır. Çoğu zaman, herhangi bir organik bileşiğin zincir uzunluğu arttıkça, suda çözünürlüğü azalır. Çünkü, karbon sayısı arttıkça, bileşik hidrokarbona daha çok benzer. Hidrokarbon yapı ağır bastıkça da çözünenin hidrofob özelliği artar. Hidrofob maddeler tercihli olarak adsorblanır. İyonlaşma arttıkça, adsorbsiyon azalır. Yüklü türler için adsorbsiyon minimum, nötral olanlar için maksimumdur.

Çözücü polaritesinin adsorbsiyon üzerindeki etkisine ait genel kural şudur: Polar çözünen, polar adsorbent tarafından, nonpolar çözücünden kuvvetli bir şekilde adsorblanır. Fakat polar çözücüyü nonpolar adsorbentte tercih eder (Yalçuk, 1999).

2.6.3. Yabancı çözünenlerin etkisi

Genellikle bir bileşen adsorbsiyonu, ortama katılan diğer çözünen maddelerin etkisiyle azalır.

2.6.4. Ortam pH'nın etkisi

Adsorbsiyon olayının gerçekleştiği ortamın pH'ı, adsorbsiyonu etkiler. Çünkü hidrojen ve hidronyum iyonları, oldukça kuvvetli adsorblanır.

2.6.5. Sıcaklık

Adsorpsiyon tepkimeleri ekzotermik tepkimelerdir. Bu nedenle, sıcaklık azaldıkça, adsorpsiyon artar. Fakat sıcaklıktaki küçük değişimler adsorpsiyon prosesini önemli ölçüde etkilemez.

2.6.6. Adsorbent cinsi

Adsorbentin fizikokimyasal yapısının, adsorbsiyon hızı ve kapasitesi üzerinde büyük etkisi olabilir (Yalçuk, 1999).

2.7. Adsorpsiyon Türleri

Çözünmüş parçacıklar ile adsorbent madde yüzeyi arasındaki çekim kuvvetlerinin türüne bağlı olarak dört tip adsorpsiyon tanımlanmaktadır. Bunlar; fiziksel, kimyasal, iyonik ve biyolojik adsorpsiyondur.

2.7.1. Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, düşük adsorpsiyon ısısı ile karakterize edilmekte ve denge çok kolay bir şekilde kurulmaktadır. Yeni kimyasal bağların oluşumundan daha çok sürekli dipol, zorlanmış dipol ve kuadrupol etkileşmelerini içeren moleküller arası kuvvetler yardımıyla olan fiziksel adsorpsiyon, Van der Waals kuvvetlerini içermektedir. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyona “Van der Waals adsorpsiyonu” da denilmektedir(Toprak,1999).

Fiziksel adsorpsiyon kendiliğinden gerçekleşmekte ve adsorplanan madde adsorban yüzeyini işgal etme eğilimindedir. Ancak bu eğilim desorpsiyon ile engellenmektedir. Her adsorplanan madde miktarı için, çevredeki buharlaşma ve yoğunlaşma arasındaki dengeye benzer bir adsorpsiyon denge durumundan söz etmek mümkündür. Her sıcaklık için bir adsorpsiyon denge durumu vardır ve sıcaklık artışı ile adsorpsiyon azalmaktadır. Öyle ki, kritik sıcaklığın üstündeki sıcaklıklarda fiziksel adsorpsiyon önemini yitirmektedir.

Fiziksel adsorpsiyon, karışımlardaki bileşenlerin bir fazdan diğer faza aktarılmasında; adsorbanların yüzey alanını, gözenek büyüklüğünü, gözeneklerin dağılımını belirlemede ve heterojen katalizli reaksiyonlarda önem kazanmaktadır. Fiziksel adsorpsiyon ısısı düşük olup, çoğu gazlarda sıvılaşma ısısı düzeyindedir. Bu tür adsorpsiyonda, adsorplanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığında olabilmektedir.

Fiziksel adsorpsiyon çok hızlı gerçekleştiğinden hız, moleküllerin yüzeye aktarım hızı ile denetlenmektedir (Toprak,1999).

2.7.2. Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, adsorban ile adsorplanan arasındaki elektron aktarımıyla gerçekleşen ve adsorban-adsorplanan arasında kimyasal bağların olduğu adsorpsiyondur. Bu sırada açığa çıkan aktivasyon enerjisi $40-200 \text{ kJ mol}^{-1}$ 'dir. Ayrıca bu tip adsorpsiyon genellikle oldukça yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Kimyasal adsorpsiyonun gerçekleştiği yaklaşık 200°C 'nin üstündeki sıcaklıklarda aktivasyon enerjisi, kimyasal bağları kırabilecek veya yeni bağ oluşturabilecek büyüklüktedir.

Kimyasal adsorpsiyon “aktiflenmiş adsorpsiyon” olarak da adlandırılmaktadır. Kimyasal adsorpsiyon ekzotermik (ısıveren) bir süreç olarak bilinmektedir. Buna karşın, kimyasal desorpsiyonda bir molekül ayrıştığında ve molekülün ayrışma enerjisi yüzeyde olan bağların oluşum enerjisinden büyük olduğunda süreç endotermik olabilmektedir.

Kimyasal adsorpsiyonda aktivasyon enerjisi, kimyasal reaksiyon ısısı düzeyindedir. Adsorplanmış tabaka monomoleküller kalınlıktadır.

Kimyasal adsorpsiyon hızı fiziksel adsorpsiyona göre daha düşüktür. Çünkü kimyasal adsorpsiyon süreçleri belirli bir aktivasyon enerjisi ile karakterize edilmekte ve bu yüzden ancak belirli bir minimum sıcaklık üzerindeki sıcaklıklarda reaksiyon hızla olmaktadır. Kimyasal adsorpsiyon maddenin kaynama noktasının hatta kritik sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda da gerçekleşebilmektedir (Toprak,1999).

Kimyasal adsorpsiyon yalnızca bir tabakalı yani monomoleküler olabildiği halde, fiziksel adsorpsiyon bir tabakalı ya da çok tabakalı yani multimoleküler olabilmektedir. Diğer taraftan çoğu fiziksel adsorpsiyonlar tersinir olarak yürütülebildiği halde, kimyasal adsorpsiyonlar ise genellikle tersinmez bir süreçte ilerlemektedir.

Kimyasal adsorpsiyonda adsorplanan moleküller adsorbana büyük kimyasal bağlarla çok sıkı bir şekilde bağlanmakta ve adsorbanın yüzeyinde hareket edememektedirler. Buna “lokalize adsorpsiyon” denilmektedir. Fiziksel adsorpsiyon hem lokalize hem de lokalize olmayan adsorpsiyon şeklinde gerçekleşebilmektedir.

Ancak fiziksel adsorpsiyonda, adsorplanan moleküllerin adsorban yüzeyinde hareket etmesi için belirli bir potansiyel engelini aşması gerekmektedir.

2.7.3. İyonik adsorpsiyon

Seçimli olarak bir iyonun katı yüzeyine tutunması, elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkin olması ile açıklanabilir. Belirli katılar ve elektrolit bir çözelti arasındaki iyonların tersinir değişimine “iyon değişimi” adı verilir. İyon değişimi olayı adsorpsiyondan daha kompleks olsa da genel yöntemler ve elde edilen sonuçlar çok benzerdir (Çalık,1999)

2.7.4. Biyolojik adsorpsiyon (Biyosorpsiyon)

Suda bulunan maddelerin mikrobiyal kütle tarafından adsorpsiyonu veya kütlede birikimi biyolojik adsorpsiyon yani ‘*biyosorpsiyon*’ olarak ifade edilmektedir. Ölü bakteriler, maya ve mantarlar boyar madde içeren atıksuların renginin giderilmesinde kullanılabilir. Tekstil boyalarının kimyası geniş bir yelpazede değişiklik gösterdiği için mikroorganizmalarla olan etkileşimler boyanın kimyasal yapısına ve mikrobiyal kütlenin spesifik kimyasına dayanmaktadır. Bu nedenle kullanılan mikroorganizmanın cinsine ve boyaya bağlı olarak farklı bağlanma hızları ve kapasiteleri söz konusudur. Boyar madde içeren atıksu çok toksik olduğunda biyosorpsiyon avantajlı olmaktadır. (Robinson vd., 2001).

Atıksudan metal iyonları arıtımı için mikroorganizma kullanımı önceden beri uygulanan yöntemler arasındadır.

Atıksu işlemlerinde bakteri tarafından ağır metal arıtımında, fizikokimyasal adsorpsiyon, kompleks oluşumu, çökme ve biyolojik aktivasyon gibi dört mekanizmanın geçerli olduğu Kasan ve Stegmann (1988) tarafından ileri sürülmüştür. Son yıllarda önem kazanan biyolojik adsorpsiyon işleminin mekanizması tam olarak açıklanamamıştır. Biyolojik adsorpsiyonda, bir inert madde üzerinde mikroorganizmanın taşınmasına bağlı olarak hem fiziksel adsorpsiyon hem de biyolojik degradasyon birlikte gerçekleşmektedir.

İnert madde üzerinde mikroorganizmanın taşınması adsorpsiyonu hızlandırmakta ve işlemin sürekliliğini sağlamaktadır.

İnert maddeler, adsorplama sırasında taşınan mikroorganizmayı toksik maddelerin etkisinden korurken, ayrıca toksik maddenin biyodegradasyonu için gerekli ortamı da sağlamaktadır.

Biyolojik desorpsiyon için mikroorganizmayı taşıyan özel katılar adsorban, çözünmüş maddeler adsorplanan olarak tanımlanabilirken sıcaklık sınırı ve adsorpsiyon ısısı mikroorganizmaya bağlı olarak değişmektedir.

Bu yöntemde mikroorganizma cinsine göre değişmekle birlikte olaylar düşük aktivasyon enerjili olmakta ve biyolojik adsorpsiyonun gerçekleştiği tabaka sayısı ve geri dönüşüm konusunda ise yeterli çalışma bulunmamaktadır (Çalık,1999).

2.7.4.1. Biyosorpsiyon mekanizması

Mikroorganizma yapısının karmaşıklığı değişik yollardan metalin hücre tarafından tutulmasını etkiler. Biyosorpsiyon mekanizması değişik ve bazı durumlarda da kolay anlaşılır değildir. Aşağıda verilen kriterlere göre mekanizmayı tanımlamak mümkündür (Şekil 2.3.;Şekil.2.4; Veglio ve Beolchini, 1997; Çubukçu, 1998).

Hücre metabolizmasına göre;

- Metabolizmaya bağlı
- Metabolizmadan bağımsız, olabilir.

Kirleticinin çözeltiden uzaklaştırıldığı bölgeye göre;

- Hücre dışı birikim/çöktürme,
- Hücre yüzeyi biyosorpsiyon / çöktürme,
- Hücre içi birikim gerçekleşir.

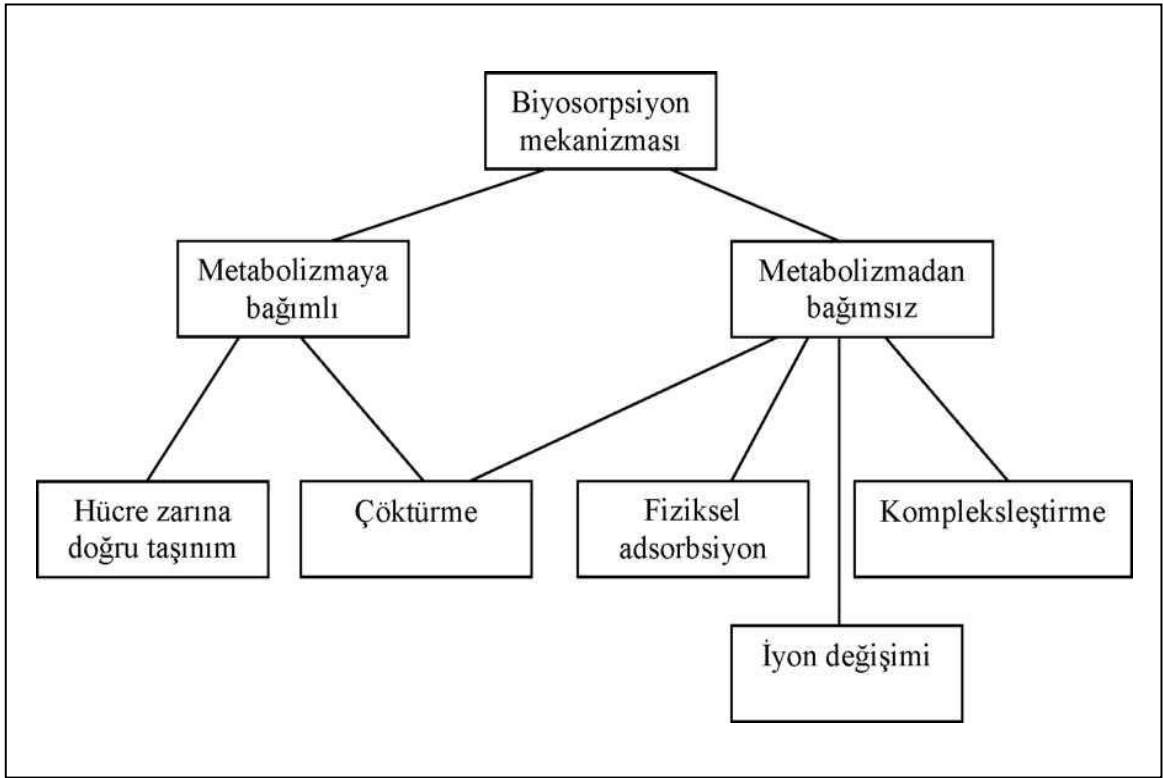
Şekil.2.3 ve Şekil.2.4 şematik olarak değişik biyosorpsiyon mekanizmalarını göstermektedir.

Hücre zarına doğru metalin taşınımı sonucu hücre içinde birikim meydana gelir. Bu da hücrenin metabolik yapısına bağlı bir durumdur.

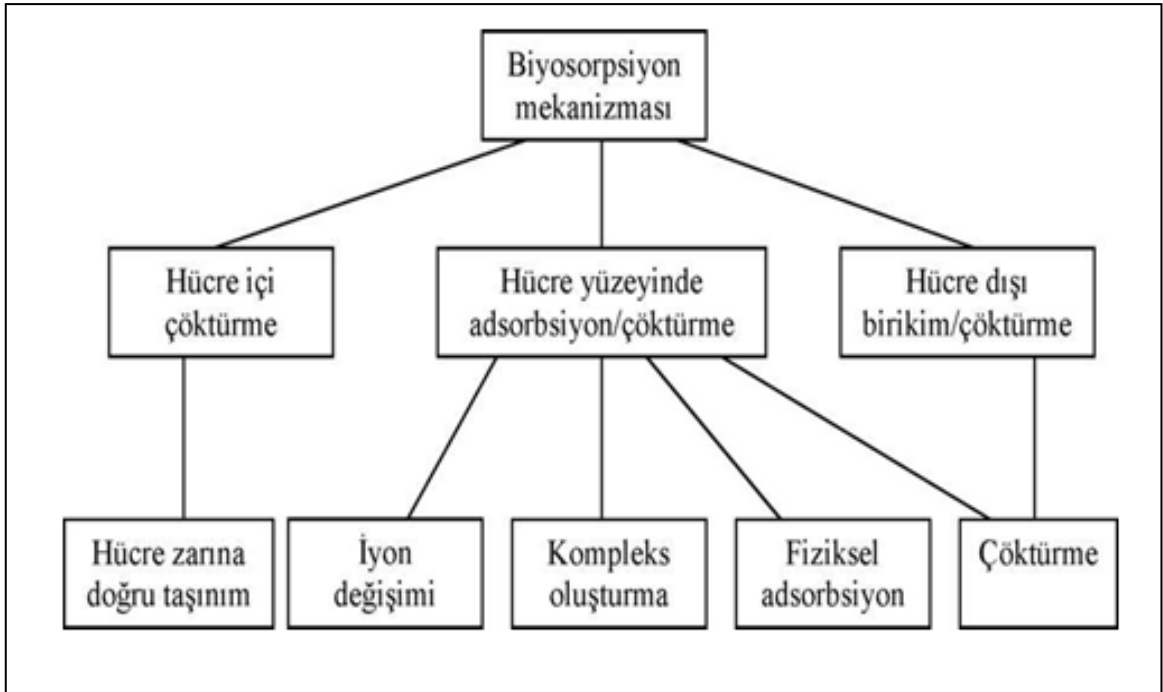
Bu tip biyosorpsiyon sadece yaşayan metabolizmada gerçekleşir. Açıkça, bu biyosorpsiyon türü oldukça yavaş gerçekleşmektedir.

Mikrobiyal biyokütlelerin hücre duvarı, genel olarak polisakkarit, protein ve lipidler metal bağlayıcı fonksiyonel gruplar karboksilat, hidroksil, sülfat, fosfat ve amino grupları gibi yapılardan oluşur.

Değişik mekanizmaların varlığı da, iyon değiştirici reçineler veya aktif karbon gibi, biyosorpsiyonu etkileyen faktörlerdir. Biyosorpsiyonun endüstriyel uygulamalarında karakteristik olarak bu iki maddenin kullanılması en çok karşılaşılan yöntemlerdir (Veglio ve Beolchini, 1997).



Şekil.2.3. Hücre metabolizmasına bağlı biyosorpsiyon mekanizması (Veglio ve Beolchini, 1997)



Şekil. 2.4. Kirlenici uzaklaştırılan bölgeye göre biyosorpsiyon mekanizması (Çubukçu, 1998; Yalçuk, 1999)

2.8. Adsorpsiyon Dengesi ve İzotermeler

Adsorpsiyon bir denge olayıdır. Adsorpsiyon, çözeltide kalan çözünen konsantrasyonu, yüzeyde tutunan çözünen konsantrasyonu ile dinamik bir dengeye ulaşmaya kadar sürer. Bu denge durumunda, çözünenin katı ve sıvı fazları arasında belirgin bir dağılım söz konusudur. Bu dağılım oranı, adsorpsiyon işleminde denge durumunun bir ölçüsüdür. Adsorpsiyon dengesini belirtmek için sabit sıcaklıkta, dengede çözeltide kalan çözünen konsantrasyonuna karşı, adsorbentin birim ağırlığı başına adsorbe olan çözünen miktarı grafiğe geçirilerek, *adsorpsiyon izotermi* adı verilen eğriler elde edilir. Genel olarak, adsorbentin birim ağırlığında adsorbe olan madde miktarı artan konsantrasyonla artar. Fakat bu artış doğrusal değildir (Yalçuk, 1999).

Adsorpsiyon izotermeleri, adsorbanlarla giderilmesi istenilen maddelerin (adsorbat) aralarındaki ilişkileri tanımladığı için adsorban kullanımını yorumlamak için önemlidir. Langmuir ve Freundlich izotermeleri literatürde en yaygın olarak kullanılan adsorbsiyon izotermeleridir (Allen v.d., 2003).

2.8.1. Langmuir izotermi

Langmuir izotermi adsorbatın adsorban yüzeyine homojen olarak tek bir tabaka halinde tutunduğunu varsaymaktadır. Bu nedenle adsorban yüzeyinde bir molekül tarafından işgal edilen bir noktaya başka bir molekül adsorblanamaz (Allen v.d., 2003).

Langmuir izoterm denkleminin Eşitlik 1’de verilmiştir (Büyükgüngör, 2003)

$$q_e = \frac{X}{M} = \frac{a \cdot b \cdot c}{1 + b \cdot c} \quad (2.1)$$

Burada;

$q_e = X/M$: Birim adsorbent ağırlığı başına adsorblanan kirletici miktarı (mg/g),

M : Adsorblayıcı madde ağırlığı (g),

X : Adsorblanan kirletici miktarı (mg),

a : Birim adsorblayıcı ağırlığı başına tek sıralı filmde tutulan mol sayısı,

b : Sabit,

C : Adsorbsiyondan sonra çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu(mg/L)

ifade etmektedir.

Katı yüzeyine adsorblanan ilk ve son adsorbat konsantrasyonları arasındaki fark olan “ q_e ” değeri Eşitlik 2’den hesaplanabilir.

$$q = \frac{V(C_0 - C)}{m} \quad (2.2)$$

Burada;

V : Çözelti hacmi (L),

C₀ : Çözeltideki başlangıç kirletici konsantrasyonu (mg/L),

C : Çözeltideki son kirletici konsantrasyonu (mg/L),

m : Adsorblayıcı madde miktarı (g)

Eşitlik 2'nin doğrusallaştırılması ile Eşitlik 3 elde edilir.

$$\frac{C}{q} = \frac{C}{X/M} = \frac{1}{a.b} + \frac{C}{a} \quad (2.3)$$

Eşitlik 3'e göre C'ye karşı C/q değerleri grafiğe geçirilerek a ve b adsorbsiyon sabitleri hesaplanabilir.

2.8.2. Freundlich izotermi

Freundlich izotermi ise çözeltideki adsorbat konsantrasyonu arttıkça adsorblanan madde miktarının da arttığını varsayar (Duygulu, Y.B. ve Atımtay, A., 2004). Freundlich izoterm denklemi Eşitlik 4'te verilmiştir (Büyükgüngör, 2003).

$$q = \frac{X}{M} = K_f . C^{1/n} \quad (2.4)$$

Burada;

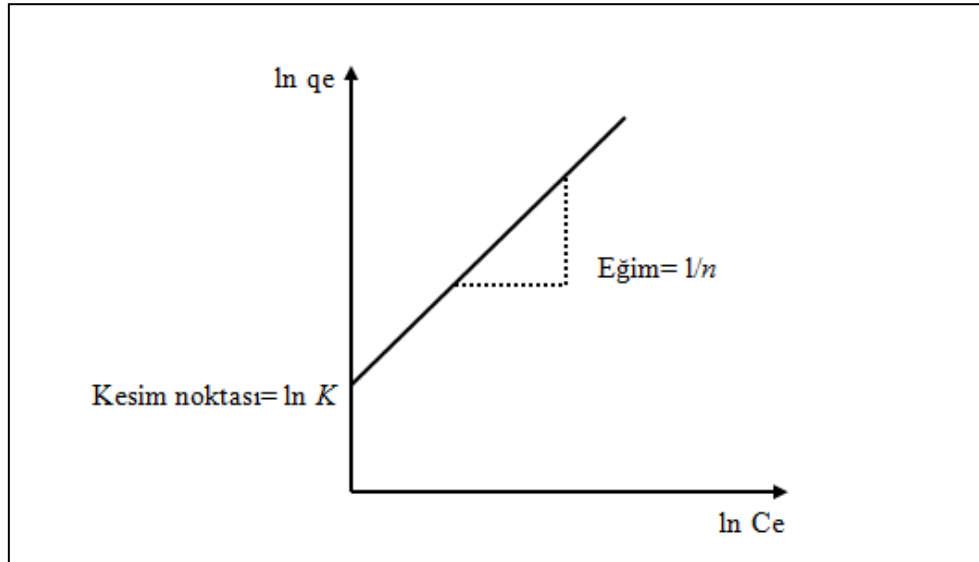
K_f : Freundlich sabiti, n : Sabit (>1)

C : Adsorbsiyondan sonra çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)

Sabitlerin bulunması için Eşitlik 4 doğrusallaştırılarak Eşitlik 5 elde edilir.

$$\log q = \log \frac{X}{M} = \log K_f + \frac{1}{n} \log C \quad (2.5)$$

Freundlich bağıntısının doğrusallaştırılmış hali olan Eşitlik 5 dikkate alınarak log(X/M)'i logC 'nin fonksiyonu olarak çizmek suretiyle izoterm sabitleri K_f ve n hesaplanabilir.



Şekil.2.5. Tipik bir Freundlich izoterm grafiği

2.8.3. Adsorpsiyonun hız sınırlayıcı basamakları

Çözültiden adsorpsiyon işleminde, esas olarak üç ardışık hız basamağı vardır. Birincisi; çözünenin adsorbentın dış yüzeyine bir yüzey sıvı filmi boyunca taşınımıdır (film difüzyonu). İkincisi; adsorbent gözenekleri içinde difüzyondur (partikül ve gözenek difüzyonu), son basamakta ise; adsorbentın kapiler boşlukları ve gözeneklerini sınırlayan iç yüzeylerinde adsorbsiyon hızıdır. Genellikle üçüncü basamak çok hızlıdır. Çalışma koşullarına göre film ve gözenek difüzyonu hız sınırlayıcı basamaklardır. Çoğu zaman, sıvı fazın yüksek akış hızlarında ve derişik çözültilerden adsorbsiyonda sıvı faz filminin etkisi ortadan kalkar, gözenek difüzyonu hız sınırlayıcı basamak olur (Yalçuk, 1999)

2.9. Boyar Madde Giderimi İçin Yapılan Önceki Biyosorpsiyon Çalışmaları

Aksu (2001), Reaktif boyaların (RB2, RY2) kuru aktif çamur üzerinde biyosorpsiyonu araştırmıştır. Çalışmada, biyosorbentın boya bağlama kapasitesi, başlangıç pH'ı, başlangıç boya konsantrasyonu ve boyanın tipinin bir fonksiyonu olarak göstermiştir. Denge verileri Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerinin her ikisine de uygunluk sağlanmıştır. Sonuçlarda her iki boyanın da adsorpsiyon süreçlerinin ikinci dereceden reaksiyon kinetiğine uygun olduğunu göstermiştir.

Güngörmedi (2009), Reaktif Red 198 boyar maddesinin *Trametes versicolor* ATCC 200801'in kuru biyokütlesi ile biyosorpsiyonu çalışmış ve en uygun koşulları belirlemişlerdir.

Yapılan çalışma sonucunda pH 2.0, biyokütle miktarı 0.4 g, başlangıç boyar madde konsantrasyonu 75 mg/L, temas süresi 20 dk, çalkalama hızı 100 rpm, sıcaklık 35°C’de çalışılmıştır.

Optimum koşullarda en yüksek giderim verimi %92.57 elde edilmiştir. Ayrıca yapılan FTIR analizleri ile *T. versicolor* fungal biyokütlesinin sahip olduğu ve Reaktif Red 198 biyosorpsiyonunda etkili olabilecek fonksiyonel grupları belirlenmiştir.

Hu (1992), tekstil endüstrisinin aktifleştirilmiş tortu sürecinden izole edilmiş bakteri hücrelerinin ve Reaktif Mavi, Reaktif Kırmızı, Reaktif Mor, Reaktif Sarı ve Procion Kırmızı G boyar maddelerini içeren 11 reaktif boyar maddeyi adsorbe eden toprağın yeteneğini gösterdiğini tespit etmişlerdir. *Aeromonas sp.*’nin hücre duvarı kısımlarının bütün hücrelerden hücre duvarlarındaki geniş yüzey alanından dolayı daha yüksek bir adsorpsiyon kapasitesi olduğu fikrini ortaya koymuşlardır. 100 mg/L boyar madde konsantrasyonunda pH 3.0’ te Procion Kırmızı G için renk giderme verimlilikleri %12.9- 94.43 ve *Aeromonas sp.*’nin maksimum özel adsorpsiyon kapasitesi 27.4 mg boya/g.hücre’de olduğunu belirtmişlerdir.

Brahimi-Horn vd. (1992) renk gidermede hücre içi bölümlerinin olağan rolünü araştırmak için 3 asidik boyar maddenin giderilmesinde tüm ve bozulmuş *Myrothecium verrucaria* ile çalışılmıştır.

Zhou ve Zimmerman (1993), antrakinin, fitlosiyanin ve azotlu boyar madde içeren atık suların renklerinin giderilmesi için *Streptomyces BW130* kullanılmıştır.

Hu (1992) başka bir çalışmasında, 3 gram-negatif bakteri (*Aeromonas sp.*, *Pseudomonas luteola* and *Escherichia coli*), 2 gram-pozitif bakteri (*Bacillus subtilis* and *S. aureus*) ve aktifleştirilmiş atığı (gram-negatif ve gram-pozitif bakterileri içeren) Reaktif Mavi, Reaktif Kırmızı, Reaktif Mor ve Reaktif Sarı’nın giderilmesinde biyosorbent olarak kullanmıştır. Test türlerinin ölü hücrelerinin artırılmış yüzey alanından dolayı canlı hücrelere göre daha yüksek salınım gösterdikleri ve gram-negatif bakterileri hücre duvarı kısımlarındaki yüksek yağ içeriklerinden dolayı gram-pozitif bakterilere göre yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu belirlemişlerdir. Bu mikroorganizmalar arasında, *Aeromonas sp.*’nin özel adsorpsiyon kapasitesi 114–146 mg/g’nın 200 mg/l başlangıç boya yoğunluğunda maksimum olduğunu tespit etmişlerdir.

Polman ve Breckenridge (1996); 30 çeşit iplik şeklinde mantar, maya ve bakteriyi taklit işletme atık sularından reaktiflerin (Reaktif Siyah 5, Reaktif Mavi 19) ve sülfürün (Sülfür Siyah 1) giderilmesinde test etmişlerdir.

Bu türlerinin hepsinin canlı ve ölü formlarını kullanmışlar ve 28 mikrobiyal tür arasında, ölü formların %64'ü Reaktif Siyah 5'in boya atığında yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu; Reaktif Mavi 19 atığını bağlama yeteneğine sahip 21 tür arasında, ölü formların %71'i boya bağlayıcı olarak canlılardan daha iyi olduğunu gözlemlemişlerdir.

Bu durumun ölümden dolayı hücre parçalanmasından yüzey alanında adsorpsiyonu artırmasından olabileceğini belirtmişlerdir. Ancak Sülfür Siyah 1 boya atığının bağlaması yeteneğine sahip 26 tür arasında canlıların %54 ü daha verimli olduğu bulunmuştur. Bu durumun boyaların kimyasal farklılıklarından olabileceğini belirtmişlerdir.

Gallagher vd. (1997), heterojen yüzeylerde birleşik mekanizmalarla birleşik oluşan adsorpsiyonu sağlayan reaktif bir boyar madde olan Reaktif Parlak Kırmızı'yı gidermek için *Laminaria digitata*, *Rhizopus oryzae* ve *Aspergillus niger*'i içeren üç mantar tipini incelemişlerdir.

Tatarko ve Bumpus (1998); otoklav *P. chrysosporium*, ve ajite yığın sistemlerde ahşap çürüten basidiomycete üzerindeki katyonik azotlu boyar madde olan Kongo Kırmızı'nın biyosorpsiyonunu incelemişler ve yüksek oranda renk giderici (%90) olduğunu tespit etmişlerdir.

Bustard vd. (1998); Remazol Black B, Remazol Turquoise Blue, Remazol Red, Remazol Golden Yellow and Cibacron Orange'yi içeren tekstil boyalarının giderilmesinde ısıya dayanıklı etanol üreten maya suşu *Kluyveromyces marxianus* IMB3 türetilen biyo kütle olarak kullanmışlardır. Remazol Turquoise Blue'da bulunan Cu atomunun boya ile biyosorbent arasında, maya tarafından bu boyar maddenin maksimum alınımından dolayı, etkileşimde rol oynadığını rapor etmişlerdir.

Aksu ve Tezer (2000) sulu solüsyonlarda reaktif aniyonik reaktif boyar madde olan Remazol Black B'nin giderilmesi için kullanılan kurutulmuş *R. arrhizus* ile çalışılmıştır. Biyosorpsiyonun sitin, asidik polisakaritler, yağlar, amino asitler ve mikroorganizmaların hücresel bileşimleri gibi mantar hücre yüzeylerindeki aktif grupların ve genellikle azot bazlı kromofor bileşimli vinilsülfon reaktif grupları olan boyar madde anyonlarının etkileşimi sonucu olduğunu belirlemişlerdir.

O'Mahony vd. (2000); fırında kurutulmuş *R. arrhizus* biyokütlesinin yaygın olarak kullanılan reaktif boyar maddeleri, yığın sistemlerdeki sulu solüsyonlardan, Cibacron Brilliant Red 3B-A (Reactive Red), Remazol Brilliant Blue R (Reactive Blue 19), Remazol Brilliant Orange3WR (Reactive Orange 16) biyosorpsiyon yeteneğini göstermiştir.

Aksu (2001); esas olarak bakteri ve protozoadan oluşan kurutulmuş aktifleştirilmiş atık üzerindeki iki reaktif boyar maddenin (Reactive Blue 2 and Reactive Yellow 2) biyosorpsiyonunu incelemişlerdir.

Aktifleştirilmiş atıklar, asidik polisakkaritler, yağlar, amino asitler ve bakteri hücre duvarında bulunan diğer hücresel bileşenlerden dolayı geniş organik kirletici alım kapasitesine sahip olduğunu tespit etmişlerdir .

Aksu ve Dönmez (2003); sulu solüsyonlardaki reaktif boyar madde olan Remazol Blue için dokuz mayanın (*Saccharomyces cerevisiae*, *Schizosaccharomyces pombe*, *K. marxianus*, *Candida sp.*, *Candida tropicalis*, *Candida lipolytica*, *Candida utilis*, *Candida quilliermendii* ve *Candida membranaefaciens*) biyosorpsiyon değer ve kapasitesini tespiti çalışması yapmışlardır. Üzerinde çalışılan mayalar boyar madde yoğunluğuna bağlı olarak farklı kapasitelerde Remazol Blue boyar maddesinin yoğunlaştırılmasında yüksek etkin değere sahip olduğunu belirlemişlerdir.

Mayalar arasındaki bu farklılığı mayaların özelliği (yapı, işlevsel gruplar, yüzey alanı ve mayanın sınıfına, cinsine, türüne bağlı olan morfolojik farklılıklar) açısından bağlama kapasitesi ile açıklanmıştır. Mayaların hücre duvarlarının iyon değişim özelliklerine sahip bazik yapı taşları olarak polisakkarit ve aynı zamanda proteinler ve yağlar içerdiğini ve böylelikle boyar madde moleküllerini bağlama yeteneğine sahip işlevsel grupları tutmayı sağlayabildikleri önermesini yapmışlardır. Amino, karboksilik, sülfidril, fosfat ve tiol grupları gibi bu işlevsel gruplar, boya alma ve boyar madde bağlama özelliklerinde farklılıklarını göstermişlerdir.

Fu ve Virarahavan (2001; 2002) Basic Blue 9 (katyonik), Acid Blue 29 (anyonik), Congo Red (anyonik) ve Disperse Red 1 (non-iyonik) boyar maddelerin sulu solüsyonlardan ölü ve ön işlem görmüş *Aspergillus niger* mantar üzerinde biyosorpsiyon ile giderilmesini incelemişlerdir. *Aspergillus niger* sulu solüsyonlardan boyar maddelerin giderilmesinde yetenekli olduğunu keşfetmişler ve 3 ana fonksiyonel grubu: karboksil, amino ve fosfat ve *A. niger* biyolojik kütledeki yağ yıkımı bu boyaların biyosorpsiyonunda önemli rol aldığını belirlemişlerdir.

Başıbüyük ve Forster (2003) canlı aktif atık üzerinde bir asidik boyar maddenin (Acid Yellow 17) ve bir bazik boyar maddenin (Maxilon Red BL-N) biyosorpsiyonu üzerinde çalışmasını yapmışlardır. Canlı aktifleştirilmiş atığı seçmelerinin nedeni olarak boyar madde-aktifleştirilmiş atık sitemlerinin adsorpsiyon kapasitelerini belirlemek olduğunu bunun sebebi olarak da sorpsiyon yaygın olarak tekstil atık sularının işlenmesinde kullanılan aktifleştirilmiş atık süreçlerinde biyolojik bozunuma neden olan birincil mekanizma olduğunu belirtmişlerdir.

Boya grubu anyonik olduğunda Acid Yellow 17'nin bağlanması umut verici olmazken, boyayıcı grubun katyonik olduğu Maxilon Red BL-N aktifleştirilmiş atık tarafından iyi adsorbe edildiği sonucuna varmışlardır.

Asidik boyar maddelerin zayıf adsorpsiyon kapasitesinin temel nedenlerini normal pH şartlarında aktifleştirilmiş atığın negatif yükü olmasına bağlamışlardır. Yani negatif yüklü sorbat iyonları ve negatif yüklü sorbent yüzey arasındaki itme ve asidik boyar madde içindeki boyar madde sorpsiyonunu azaltan sülfü gruplarının olduğunu tespit etmişlerdir.

Çizelge.2.2. İşletme koşulları verilen; biyosorpsiyon çalışmalarına ait deneysel veriler (Aksu, 2004)

Biosorbent	Dye	Operation conditions				Biosorption capacity
		pH	T(°C)	C ₀ (mg l ⁻¹)	t _{eq}	q _{eq} (mg g ⁻¹)
Laminariadigitata	Reactive Brilliant Red	—	—	250	4w	20.5
Pichiacarsonii	ReactiveBlue19	—	—	—	—	5(3)
Pseudomonasluteola	ReactiveBlue5	3	28	200	1h	102.5
	ReactiveRed22	3	28	200	1h	105.3
	ReactiveViolet2	3	28	200	1h	96.4
	ReactiveYellow2	3	28	200	1h	102.6
Rhizopusarrhizus	ReactiveBlue19	2	RT	250	20h	90
Rhizopusoryzae	Reactive Brilliant Red	—	—	250	4w	102.6
Rhizopusoryzae	Reactive Brilliant Red	—	—	250	4w	37.2
Saccharomycescerevisiae	Remazol Blue	2	25	300	4h	162
Saccharomycescerevisiae	ReactiveBlue19	—	—	—	—	69(52)
Saccharomycespombe	Remazol Blue	2	25	300	4h	152

3. MATERİYAL – METOT

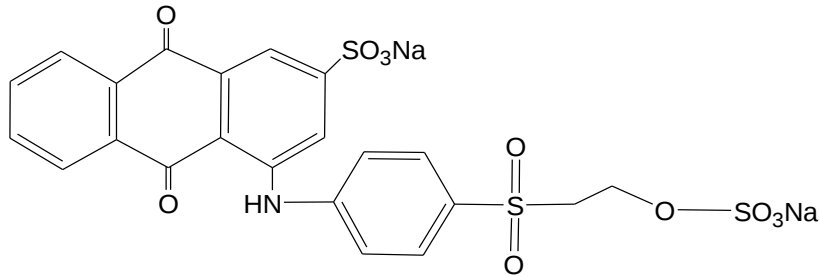
3.1. Materyal ve Deneye Hazırlık

3.1.1. Boyar madde temini ve boyar maddelerin deneye hazırlanması

Reaktif Mavi 19 Boyar maddesi (Remazol Brilliant Blue-SIGMA) Aksaray Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü ÇANARGE Laboratuvarından; Reaktif Sarı 145 ve Reaktif Kırmızı 198 Boyar maddeleri ise EKSOY Kimya Sanayi'nden temin edildi.

3.1.1.1. Reaktif Mavi 19

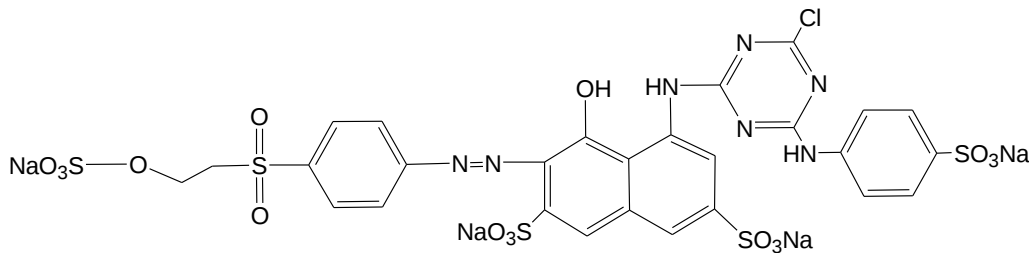
Reaktif Mavi 19 boyar maddesi tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ticari ismi Remazol Brilliant Blue R olarak adlandırılan bu boyar maddenin, yarılanma ömrü pH 7'de ve 25°C'da yaklaşık 46 yıldır (Santos et al., 2007). Parlak renk sağlaması ve kumaşa etkin bir şekilde uygulanabildiği için tercih edilmektedir. Kimyasal yapısı Şekil.3.1.'de verilen antrakinon yapıya sahip RM 19' un molekül formülü $C_{22}H_{15}NNa_2O_{11}S_3$ ve molekül ağırlığı 611.53 gr' dır.



Şekil.3.1. Reaktif Mavi 19'un kimyasal yapısı

3.1.1.2. Reaktif Kırmızı 198

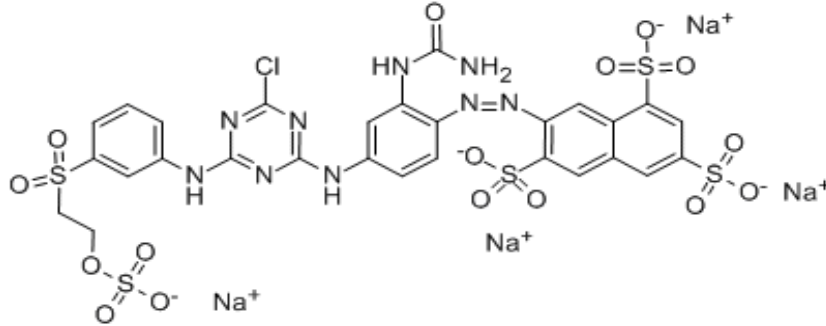
Reaktif Kırmızı 198 boyar maddesi tekstil endüstrisinde parlak renk sağlaması ve kumaşa etkin bir şekilde uygulanabildiği için tercih edilmektedir. Kimyasal yapısı Şekil.3.2.'de verilen azo yapıya sahip Reaktif Kırmızı 198' in molekül formülü $C_{27}H_{18}ClN_7Na_4O_{16}S_5$ ve molekül ağırlığı 984,21 gr' dır.



Şekil.3.2. Reaktif Kırmızı 198 'in Kimyasal Yapısı

3.1.1.3. Reaktif Sari 145

Reaktif Sarı 145 boyar maddesi tekstil endüstrisinde tercih edilen boyalardan biridir. Kimyasal yapısı Şekil.3.3’de verilen organik yapıya sahip Reaktif Sarı 145’in molekül formülü $C_{28}H_{20}ClN_9Na_4O_{16}S_5$ ve molekül ağırlığı 1026,26 gr’ dır.



Şekil.3.3. Reaktif Sarı 145'in kimyasal yapısı

Deneylerde kullanılan boyar maddelerin fiziksel ve kimyasal yapılarına ilişkin bilgiler ve hazırlanan çözeltilerinin absorpsiyon spektrumu taraması sonucu maksimum absorbands verdiği dalga boyları Çizelge.3.1’ de verilmiştir.

Çizelge.3.1. Deneylerde Kullanılan Boyar maddelerin Özellikleri

Boyar madde Adı	Boyar madde Kodu	Kimyasal Formülü	Molekül Ağırlığı (g/mol)	λ_{max}
Reaktif Mavi 19	RM 19	$\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_{11}\text{N}_2\text{S}_3\text{Na}_2$	611.53	580nm
Reaktif Sarı 145	RS 145	$\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{ClN}_9\text{Na}_4\text{O}_{16}\text{S}_5$	1026,26	420nm
Reaktif Kırmızı 198	RK 198	$\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{ClN}_7\text{Na}_4\text{O}_{16}\text{S}_5$	984,21	508nm

3.1.2. Boyar maddelerin kalibrasyonu

RM 19, RK 198, RS 145, boyar maddelerinin her birinden hassas terazide 1g tartıldı. Daha sonra balon jojelerde saf su ile çözülerek 1000 ml 'ye tamamlandı. Bu şekilde, 1 L hacminde (1000 mg/L) stok boyar madde çözeltileri hazırlandı. RM19, RK198, RY145 stok çözeltilerinden farklı konsantrasyonlarda (1 mg/L, 5 mg/L, 10 mg/L, 25 mg/L, 50 mg/L, 75 mg/L, 100 mg/L, 125 mg/L, 150 mg/L) boyar madde çözeltileri hazırlanarak dalga boyu taraması ve kalibrasyon eğrisi çalışmaları yapıldı.

RM 19, RK 198 ve RS 145 absorpsiyon spektrumu taraması sonucu maksimum absorbans verdiği dalga boyları sırasıyla; 580, 508 ve 420 nm bulundu. Elde edilen bu dalga boylarında ölçümler yapılarak boyar maddenin kalibrasyonu çizildi.

(RM 19, RK 198 ve RS 145 boyar maddelerine ait Kalibrasyon Eğrileri grafiği EK, Şekil EK-1, Şekil EK-2, ve Şekil EK-3'te verilmiştir.)

3.1.3. Deneysel çalışmalarda kullanılan cihaz ve kimyasal malzemeler

3.1.3.1. Cihaz listesi

WiseStir MSH-20A (Korea) Manyetik karıştırıcı, Portatif pH 330/SET ve pH 330i/SET (ORP ve pH problu), Santrüfuj Cihazı Sigma 1-6- Germany, Hassas Terazî GR-200 (Japan), Vortex mixer, T80+ UV/ VIS Spectrofotometer- PG Instruments , Memmert Etüv, Allegra X-12 Centrifuge- Beckman Coulter, ZHWY – 111D Incubator- Shaker / Zhichang.

3.1.3.2. Kimyasal madde listesi

CO(NH₂)₂ (Üre), C₆H₁₂O₆ (Glukoz), C₆H₁₀O₅ (Nişasta), NH₄C₂H₃O₂ (Amonyum Asetat), Maya, NH₄Cl, KH₂PO₄, NaHCO₃, MnSO₄H₂O, CuCl₂2H₂O, NiSO₄6H₂O, MnSO₄H₂O, ZnCl₂, Cr(NO₃)₃ 9H₂O, PbCl₂.

3.1.4. Ürolitik Karışık Mikroorganizma Kültürü (UMC) üretimi için ortam şartlarının hazırlanması

Ürolitik bakteriler üzerine daha önce birtakım araştırmalar yapılmış olmasına karşın, atıksulardan boyar madde gideriminde daha önce yapılmış herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu çalışmada; boyar madde biyosorpsiyonu için *Ürolitik Karışık Mikroorganizma Kültürü* kullanılmıştır.

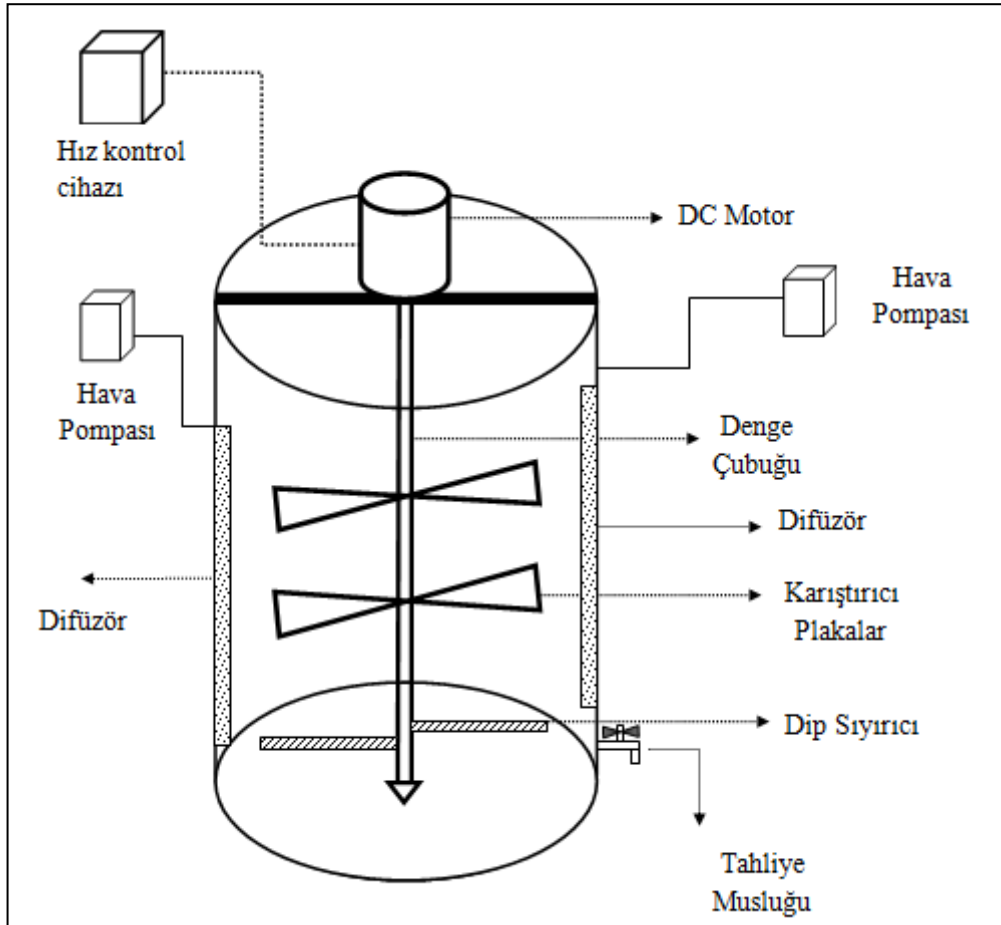
Tam Karışımli Reaktör içerisine, kompresör ile hava verilerek aerobik koşullar sağlanmıştır (Şekil 3.4.).

Ürolitik Karışık Mikroorganizma Kültürü(UMC) aerobik şartlarda; içeriğinde üre bulunan, mineral bileşim ile zenginleştirilmiş sentetik atıksu ortamında yetiştirildi.

Karıştırıcının hızı; hız kontrol cihazı yardımıyla, 40 devir/dk olarak ayarlandı. Ortamda Çözünmüş Oksijen konsantrasyonu 2 mg/L olacak şekilde; hava pompaları ile sürekli, kompresör ile belli aralıklarla hava verilerek sağlandı. Ürolitik Karışık Mikroorganizma Kültürü için üreme sıcaklığı T= 20-30 °C, pH = 6-9 aralığında değişmektedir. Ortam sıcaklığı oda koşullarında yaklaşık 25 °C 'de, pH= 6-7 arasında çalışıldı. UMC reaktörün şematik gösterimi Şekil 3.5' de verilmiştir.



Şekil. 3.4. Pilot UMC Reaktörü ve Tam Karışımli Reaktör



Şekil.3.5. UMC üretimi yapılan tam karışımli aeorobik reaktör

3.1.5. Biyosorbentin hazırlanması

Ürolitik Karışık Mikroorganizma Kültürü sürekli karışım ve havalandırma sağlanan, zenginleştirilmiş içerikli bir ortamda yetiştirildi. Hazırlanan sentetik ortamdaki besin maddesi içeriği, (her 10 L için); 9,4 g glikoz , 0,6 g nişasta, 1,6g Amonyum asetat, 0,8 g maya özü, 3,06 g NH_4Cl , 8,56 g üre , 1,12 g KH_2PO_4 , 6,0 g NaHCO_3 ‘dan oluşmaktadır. Karışık kültürün gelişimini sağlayan, mineral ortam için kullanılan iz elementler ise Çizelge 3.2‘ de verildi.

Çizelge 3.2‘ den 10 L ‘lik sentetik atıksu ortamı için gerekli iz element miktarları hesaplandı ve ortama ilave edildi. Sentetik atıksu bileşiminde mikroorganizma kültürünün çoğalmasını hızlandırmak için ilk hazırlanan sentetik atıksu ortamına, 1L (1/10 oranında) evsel atıksu eklendi. Karışık kültürün yetiştirildiği sentetik atıksu ortamı Çizelge 3.2‘ den yararlanılarak C:N:P oranı 100:32:1 olacak şekilde hazırlandı.

Çizelge.3.2. Sentetik atıksu bileşenleri (Boeije,1999)

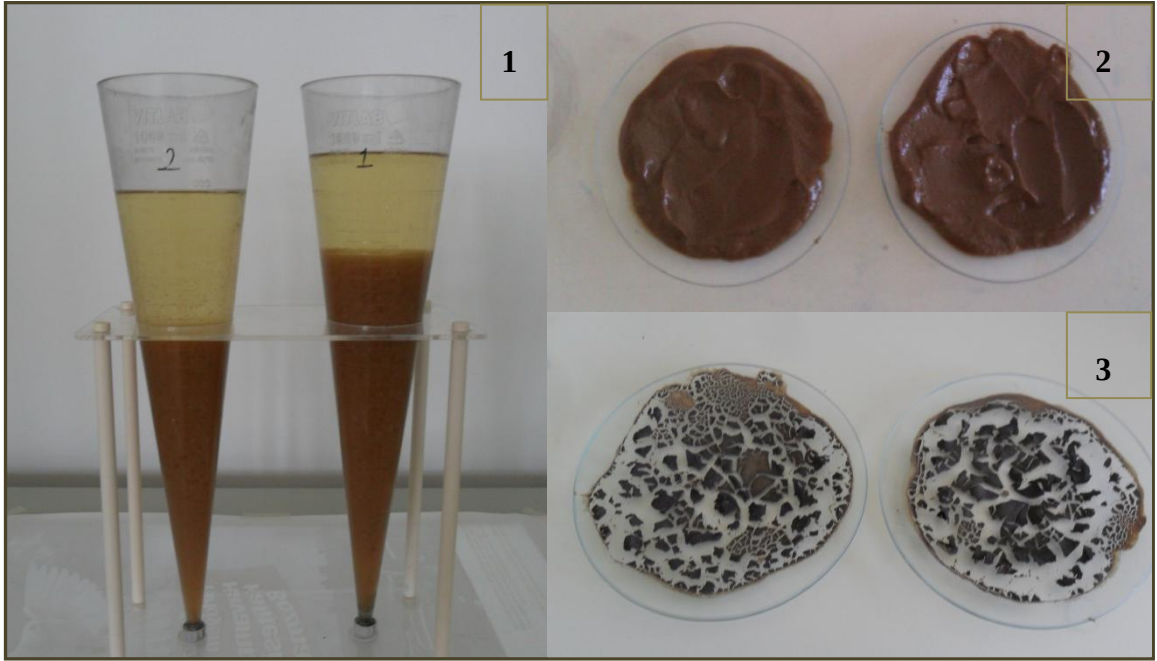
	mg/L	KOİ mg/L	N	P	CaCO_3
Glukoz	235	250			
Nişasta	120	120			
Asetat	80	80			
Maya	40	40			
NH_4Cl	76,4		20		
Üre	42,8	10	20		
KH_2PO_4	74,5				
NaHCO_3	600				300
C:N:P		500	40	10	

Çizelge.3.3. Sentetik atıksuda bulunan iz elementler (Boeije,1999)

Eser Elementler	mg/L	mg metal/L
$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	0,770	0,100
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,536	0,200
$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,108	0,035
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,336	0,075
PbCl_2	0,100	0,075
ZnCl_2	0,208	0,100

Sentetik atıksu ortamında mikroorganizma büyümesinin 5-6 günü sonunda, 30 dk süresince imhoff hunilerinde çöktürülerek süzülen biokütle 3750 devir hızda 2 dk santrifüjlendi.

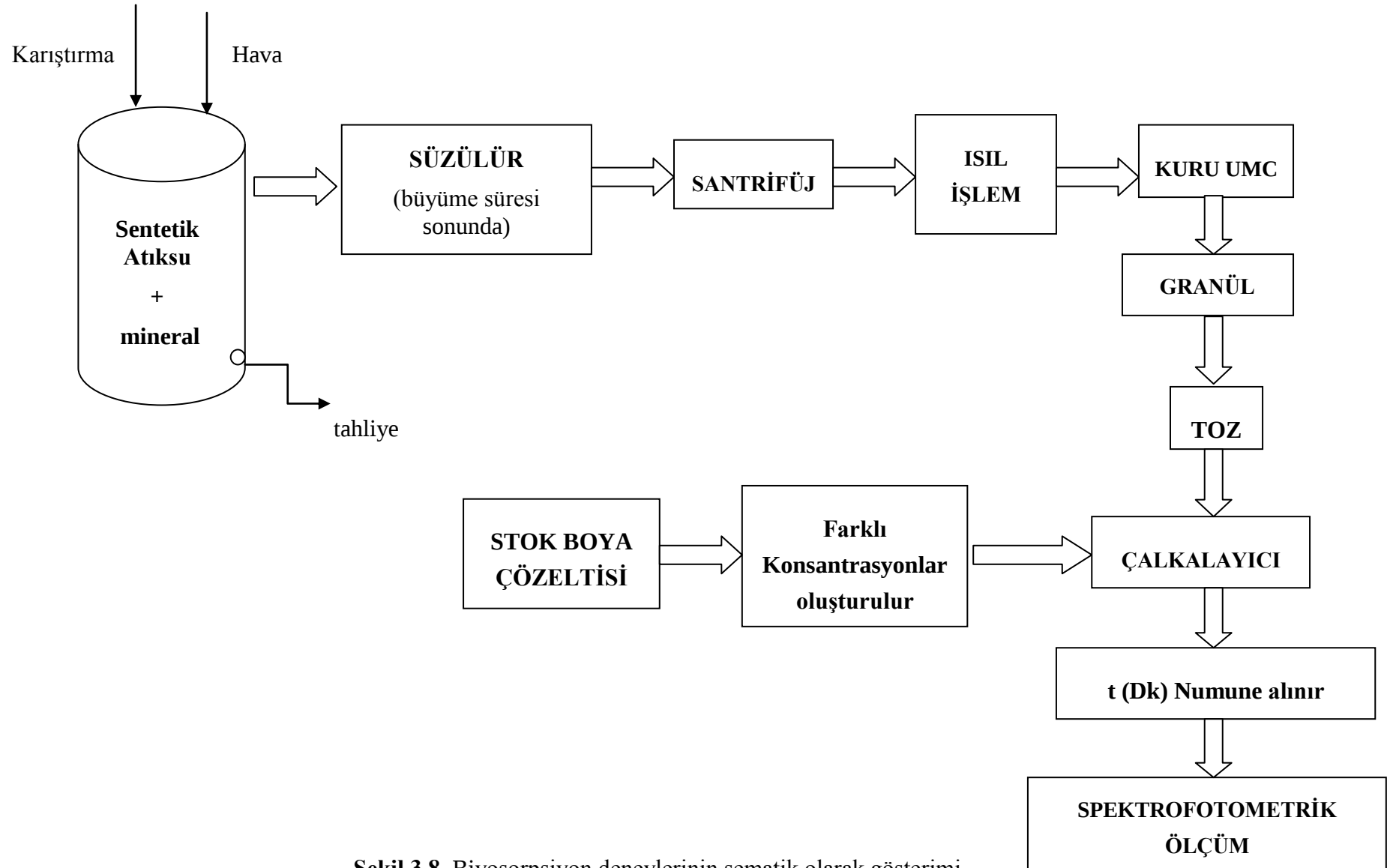
Daha sonra ultra saf su ile yıkandı ve etüvde 60 °C ‘de 24 saat kurutuldu (Şekil 3.6.). Kurutulan biyokütle; önce granül sonra toz haline getirildi (Şekil 3.6.). Biyosorpsiyon deneylerinin şematik olarak gösterimi ise Şekil 3.7’de verilmiştir.



Şekil.3.6. Biyosorpsiyon çalışmalarında kullanılmak üzere üretilen Ürolitik Mikroorganizma Kültürü (1. İmhoff hunilerine süzülen UMC; 2. Santrifüjlenen sıvı kısmı atılmış UMC; 3. Etüvde kurutulmuş UMC)



Şekil.3.7. Granül ve toz haline getirilmiş UMC biyokütle



3.2.Metot

3.2.1. Deneylerin Yapılışı

Deneyler; 1000 ml 'lik erlenlerde, 500 ml toplam hacimde gerçekleştirildi. RM 19, RK 198, RS 145 için; 30mg/L, 50mg/L, 75mg/L, 100mg/L, 150mg/L farklı başlangıç boyar madde konsantrasyonlarında sulu çözeltiler hazırlandı. Sulu çözeltilere sırasıyla; 0,2 g, 0,5 g, 1,0 g, 2,0 g biyosorbent ilavesi ile; 1.dk, 5.dk, 10.dk, 20.dk, 30.dk, 60.dk, 120.dk temas sürelerinde numuneler alınarak 150rpm hızda çalkalayıcıda yürütüldü.

Çalışma iki aşamada gerçekleştirildi. Çalışmanın ilk aşaması; farklı derişimlerde boyaramadde çözeltilerine, farklı biyokütle miktarları için 4 seri şeklinde yapıldı. İlk aşama sonunda elde edilen sonuçlara göre; hesaplanan qe değerlerinden, en fazla biyosorpsiyon verimi sağlanan boyar madde konsantrasyonu ve biyokütle miktarı belirlendi.

İkinci aşamada ise; daha önce belirlenen boyar madde derişiminde sulu çözeltiye belirlenen miktarda biyokütle ilavesi ile pH – sıcaklık çalışması yapıldı. Buradan en uygun pH - sıcaklık ve temas süresi belirlendi.

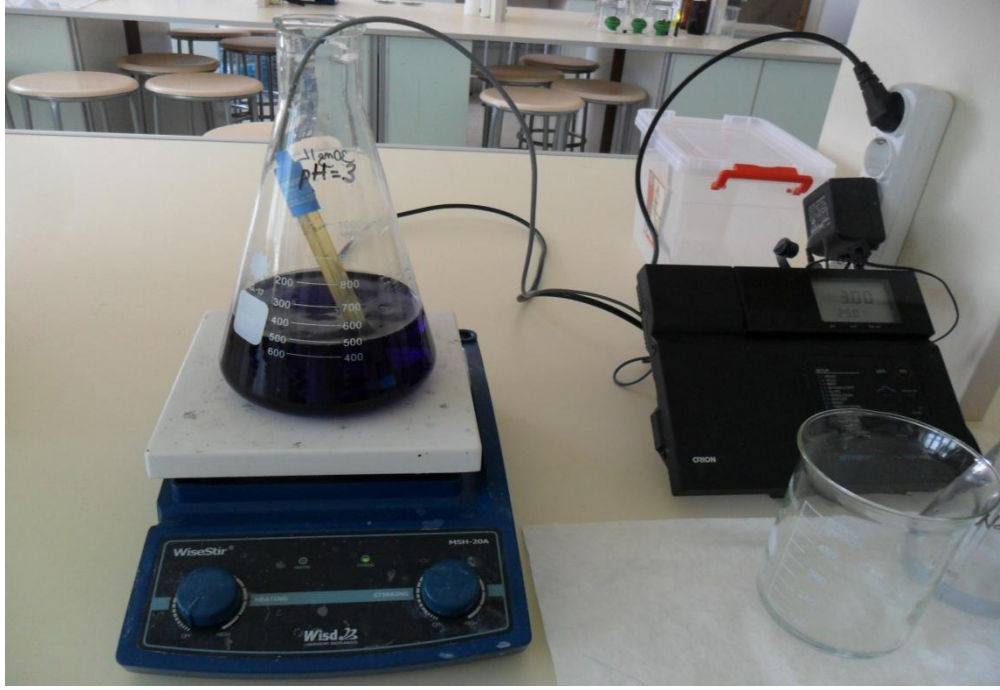
3.2.1.1. Deneyler 1. Aşama

1000 ml 'lik erlenlere, toplam hacim 500 ml olacak şekilde 5 farklı boyar madde konsantrasyonunda (30mg/L, 50mg/L, 75mg/L, 100mg/L, 150mg/L) sulu çözeltiler oluşturuldu. Sıcaklık T=20 °C 'de ve 150 rpm hızda çalkalayıcıya yerleştirildi. Erlenlere öncelikle 0,1 g (0,2 g/L) biyokütle ilave edildi ve 1.dk, 5.dk, 10.dk, 20.dk, 30.dk, 60.dk, 120.dk temas sürelerinde numuneler alındı. Alınan numuneler 5 dk boyunca 3500 rpm hızda santrifüj edildi. Sonra filtre kağıdından geçirilen numunelerin son konsantrasyonları; RM 19, RS 145, RK 198 için sırasıyla; 580nm, 420 nm, 508 nm dalga boylarında spektrofotometrik olarak ölçüldü.

Deneyler 0,5 g/l, 1,0 g/l, 2,0 g/l biyokütle konsantrasyonları için de aynı şekilde sürdürüldü. Buradan, elde edilen sonuçlara göre; hesaplanan qe değerlerinden, en fazla verim sağlanan boyar madde konsantrasyonu ve biyokütle miktarı belirlendi.

3.2.1.2. Deneyler 2. Aşama

Önceki aşamada belirlenen boyar madde konsantrasyonunda; 5 adet 500ml 'lik boyar madde çözeltisi hazırlandı. Bu çözeltilerin pH'ı sırasıyla; 2, 3, 5, 7 ve 9 olarak ayarlandı. pH ayarlaması HCl ve NaOH çözeltileri kullanılarak yapıldı.



Şekil.3.9. Biyosorpsiyon öncesi sulu çözelti ile pH çalışması

Birinci aşamada belirlenen miktarda biyokütle ilave edilerek, sırasıyla; $T=20^{\circ}\text{C}$, $T=35^{\circ}\text{C}$, $T=50^{\circ}\text{C}$ sıcaklıklarda, 1.dk, 5.dk, 10.dk, 20.dk, 30.dk, 60.dk, 120.dk temas sürelerinde numuneler alınarak çalışıldı. Buradan boyar madde biyosorpsiyonu için en uygun pH, en iyi sıcaklık şartları ve gerekli temas süreleri belirlendi.



Şekil.3.10. Biyosorpsiyon öncesi sulu çözeltilerde farklı pH değerlerinin sağlanması

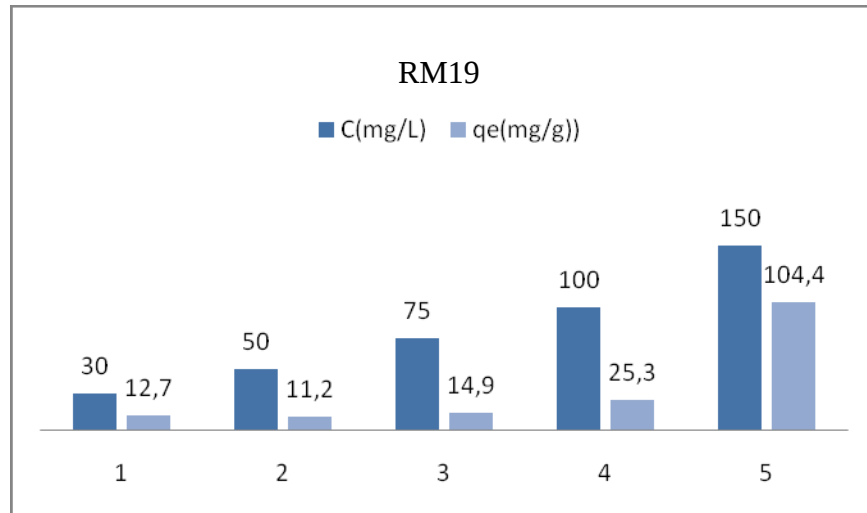
4. BULGULAR VE TARTIŞMA:

4.1. Boyar Madde Konsantrasyonunun ve Biyokütle Miktarının Biyosorpsiyon Verimine Etkisi

Boyar madde konsantrasyonu renk giderme verimliliğini etkiler. Başlangıç konsantrasyonu sıvı ve katı fazlar arasındaki boyar maddenin tüm kütle transfer direncini yenecek itici bir güç sağlar. Bunun için, yüksek başlangıç boyar madde konsantrasyonu adsorpsiyon sürecini artırabilir. (Aksu, 2004)

4.1.1. Reaktif mavi 19 konsantrasyonunun biyosorpsiyon verimine etkisi

Aksu (2001); 200 mg/L değerine kadar hem Reactive Blue ve Reactive Yellow boyar maddeleri için başlangıç boyar madde konsantrasyonunun artmasıyla kurutulmuş aktif atıkların denge sorpsiyon kapasitesini artırdığını rapor etti. Dönmez ve Aksu (2003); aynı zamanda başlangıçtaki Remazol Blue konsantrasyonunun sorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisini ve başlangıçta pH 2,0 de 100 ile 400 mg/L arasında bulunan her dokuz maya türünün verimliliğini incelediler. Türlerle ve başlangıç boyar madde konsantrasyonuna bağlı olarak farklı bağlama kapasiteleri ve verimlilikler buldular. Bununla birlikte tüm maya türlerinin 100 mg/L başlangıç boyar madde konsantrasyonunda renklendirici maddelerin %90'dan fazla giderilmesinde etkilidir.



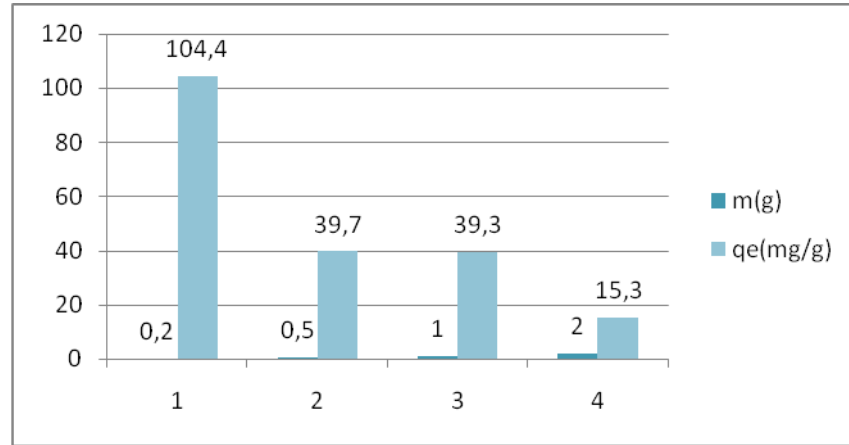
Şekil.4.1. RM 19 Biyosorpsiyonunda boyar madde konsantrasyonunun etkisi (RM19 farklı (30mg/L, 50mg/L, 75mg/L, 100mg/L, 150mg/L) başlangıç boyar madde konsantrasyonlarında sulu çözeltiler için qe değerleri (biyokütle miktarı m:0,2 g, temas süresi t: 120.dk, T:20 °C)

Şekil.4.1. incelendiğinde; RM 19 için qe değerlerinden en iyi sonuç alınan başlangıç boyar madde konsantrasyonu belirlendi.

Burada; q_e (mg/g) değerinin anlamı; biyokütle ağırlığı (g) başına adsorplanan boyar madde (mg) miktarıdır. 150 mg/L başlangıç boyar madde konsantrasyonunda; en yüksek q_e (mg/g) değeri elde edildi. 150 mg/L boyar madde konsantrasyonundaki sulu çözeltilerle; 0,2 g, 0,5 g, 1,0 g, 2,0 g miktarlarda biyokütle ile yapılan biyosorpsiyon çalışmalarından elde edilen sonuçlara ait q_e değerleri Şekil 4.2’de verildi.

4.1.2. Reaktif mavi 19 biyosorpsiyonunda biyokütle miktarının etkisi

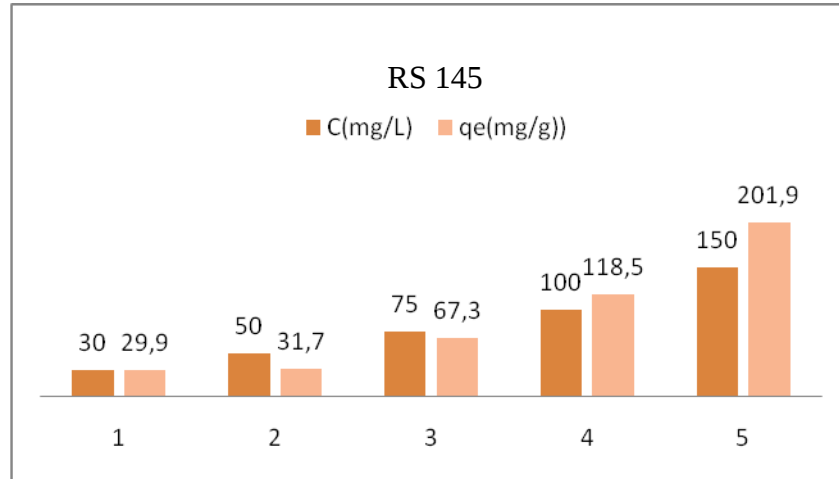
Biyosorpsiyon sistemine eklenen fazla miktarda biyokütle ortam konsantrasyonunu değiştirebilir. Sisteme ilave edilen biyokütle miktarının artmasıyla birlikte boyar madde son konsantrasyonu (C_{son}) yükselebilmektedir. Biyokütle miktarının boyar madde biyosorpsiyonu üzerinde etkisini incelemek için farklı biyokütle miktarları 0,2 g, 0,5 g, 1,0 g, 2,0 g ile çalışıldı.



Şekil.4.2. RM 19 Biyosorpsiyonunda biyokütle miktarının etkisi (150 mg/L başlangıç konsantrasyonunda RM19; 0,2 g, 0,5 g, 1,0 g, 2,0 g biyosorbent miktarları için q_e değerleri, temas süresi t: 120.dk ,T:20 °C)

150 mg/L başlangıç konsantrasyonunda RM 19 için; 0,2 g biyokütle uygun miktar olarak seçildi. Biyosorpsiyon sistemine eklenen fazla miktarda biyokütle ortam konsantrasyonunu değiştirebilir. pH – sıcaklık çalışması 150 mg/ L boyar madde derişiminde sulu çözeltilerle, 0,2 g biyosorbent ilavesiyle gerçekleştirildi.

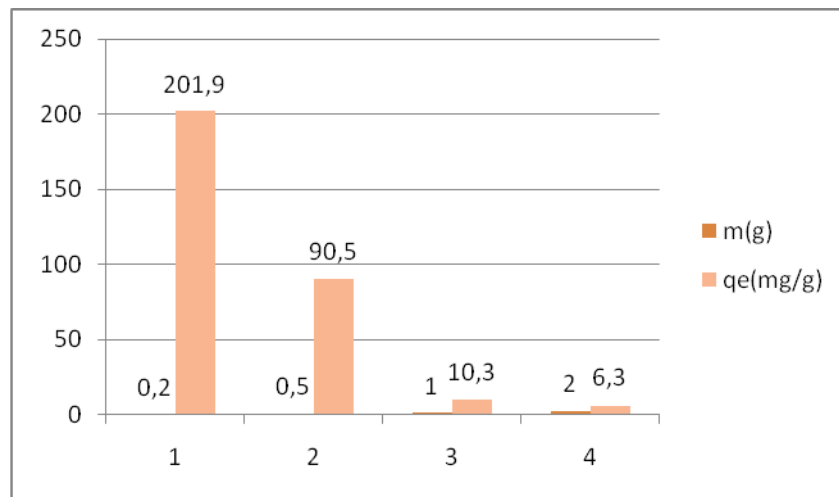
4.1.3.Reaktif sarı 145 biyosorpsiyonunda boyar madde konsantrasyonunun etkisi



Şekil.4.3. RS 145 Biyosorpsiyonunda boyar madde konsantrasyonunun etkisi (RS 145 30mg/L, 50mg/L, 75mg/L, 100mg/L, 150mg/L başlangıç boyar madde konsantrasyonlarında sulu çözeltiler için qe değerleri, biyokütle miktarı m:0,2 g, temas süresi t: 5.dk, T:20 °C)

Şekil. 4.3’ ten RS 145 için en iyi sonuç alınan başlangıç boyar madde konsantrasyonu 150 mg/L ‘dir. 150 mg/L başlangıç boyar madde konsantrasyonunda 0,2 g, 0,5 g, 1,0 g, 2,0 g biyokütle miktarları ile yapılan çalışma sonuçlarına ait qe değerleri Şekil. 4.4’ de verildi.

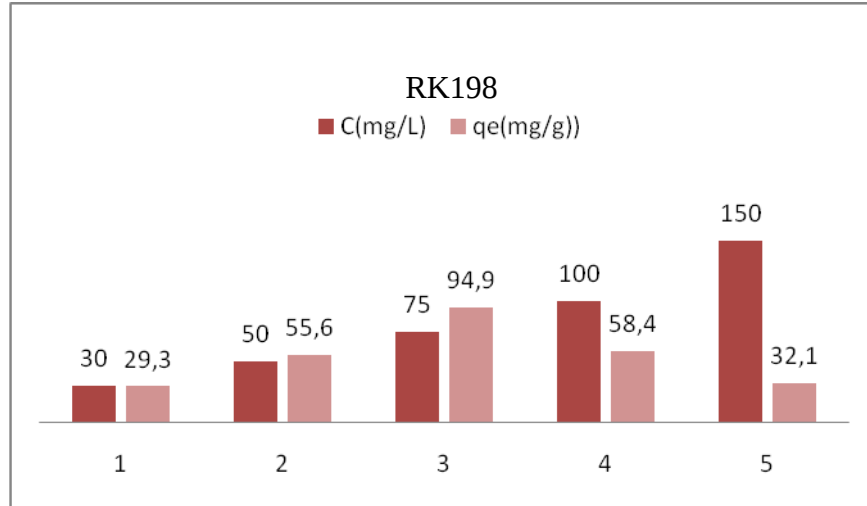
4.1.4. Reaktif sarı 145 biyosorpsiyonunda biyokütle miktarının etkisi



Şekil. 4.4. RS 145 Biyosorpsiyonunda biyokütle miktarının etkisi (150 mg/L başlangıç konsantrasyonunda RS 145; 0,2 g, 0,5 g, 1,0 g, 2,0 g biyosorbent miktarları için qe değerleri, temas süresi t: 5.dk, T:20 °C)

150 mg/L başlangıç konsantrasyonunda RS 145 için; 0,2 g biyokütle miktarı uygun seçildi. pH – sıcaklık çalışması 150 mg/ L boyar madde derişiminde sulu çözeltilerle, 0,2 g biyosorbent ilavesiyle gerçekleştirildi.

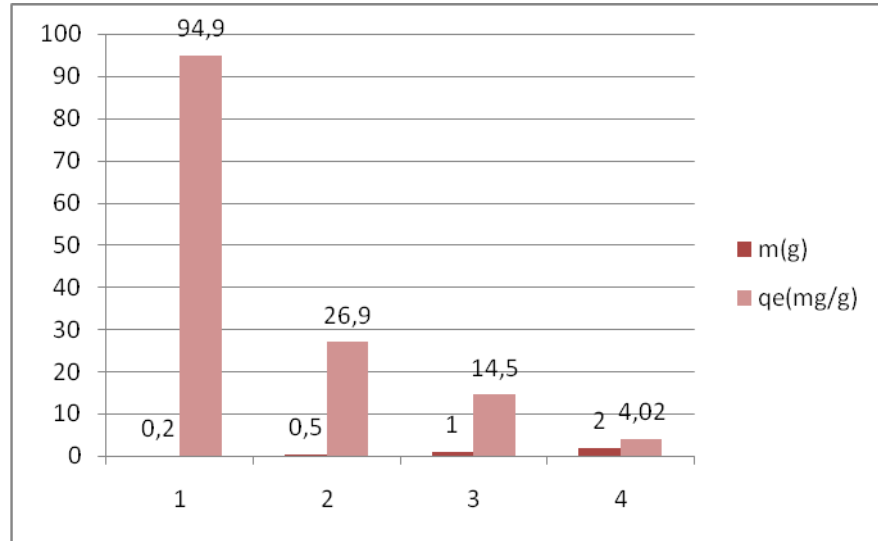
4.1.5. Reaktif kırmızı 198 biyosorpsiyonunda boyar madde konsantrasyonunun etkisi



Şekil.4.5. RK198 Biyosorpsiyonunda boyar madde konsantrasyonunun etkisi (30mg/L, 50mg/L, 75mg/L, 100mg/L, 150mg/L RK198 başlangıç boyar madde konsantrasyonlarında sulu çözeltiler, biyokütle miktarı m:0,2 g, temas süresi t: 20.dk, T:20 °C)

Şekil.4.5 ‘ten RK 198 için en iyi sonuç alınan başlangıç boyar madde konsantrasyonu 75 mg/L ‘dir. 75 mg/L başlangıç boyar madde konsantrasyonunda 0,2 g, 0,5 g, 1,0 g, 2,0 g biyokütle miktarları ile yapılan çalışma sonuçlarına ait qe değerleri Şekil.4.6’ da verildi.

4.1.6. Reaktif kırmızı 198 biyosorpsiyonunda biyokütle miktarının etkisi



Şekil.4.6. RK 198 Biyosorpsiyonunda biyokütle miktarının etkisi (75 mg/L başlangıç konsantrasyonunda RK198; 0,2 g, 0,5 g, 1,0 g, 2,0 g biyosorbent miktarları için qe değerleri, temas süresi t: 20.dk, T:20 °C)

75 mg/L başlangıç konsantrasyonunda RK198 için; 0,2 g uygun biyokütle miktarı olarak seçildi. pH – sıcaklık çalışması 75 mg/L boyar madde derişiminde sulu çözeltilerle, 0,2 g biyosorbent ilavesiyle gerçekleştirildi. Çalışmanın ilk aşamasında belirlenen başlangıç boyar madde konsantrasyonları ve biyokütle miktarları Çizelge 4.1’ de verildi.

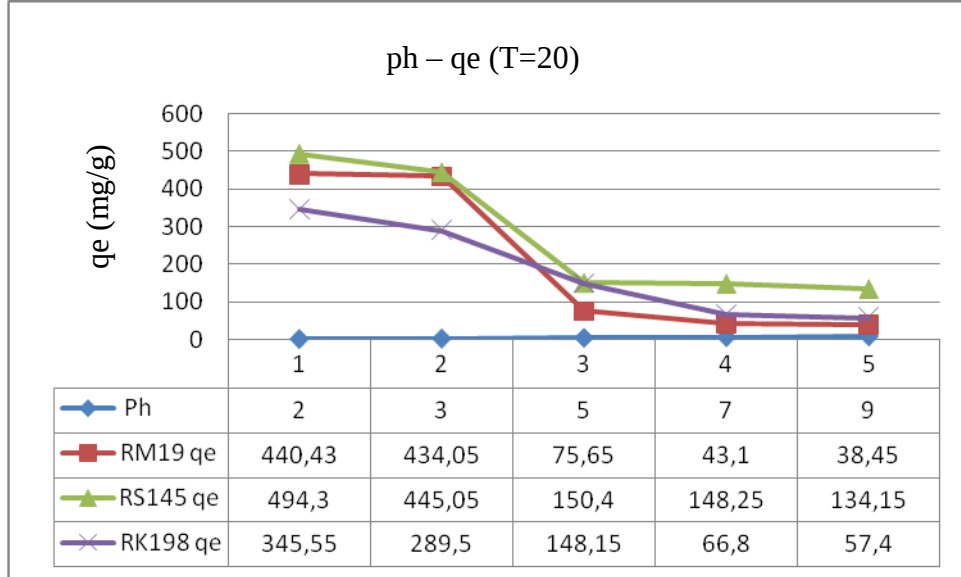
Çizelge. 4.1. Deneylerin birinci aşamasından elde edilen veriler

Boyar madde renk/no	Başlangıç Boyar madde Konsantrasyonu(mg/L)	Biyosorbent miktarı (g)	Sıcaklık °C	pH orjinal
RM 19	150	0,2	20	5,76
RS 145	150	0,2	20	5,72
RK 198	75	0,2	20	5,83

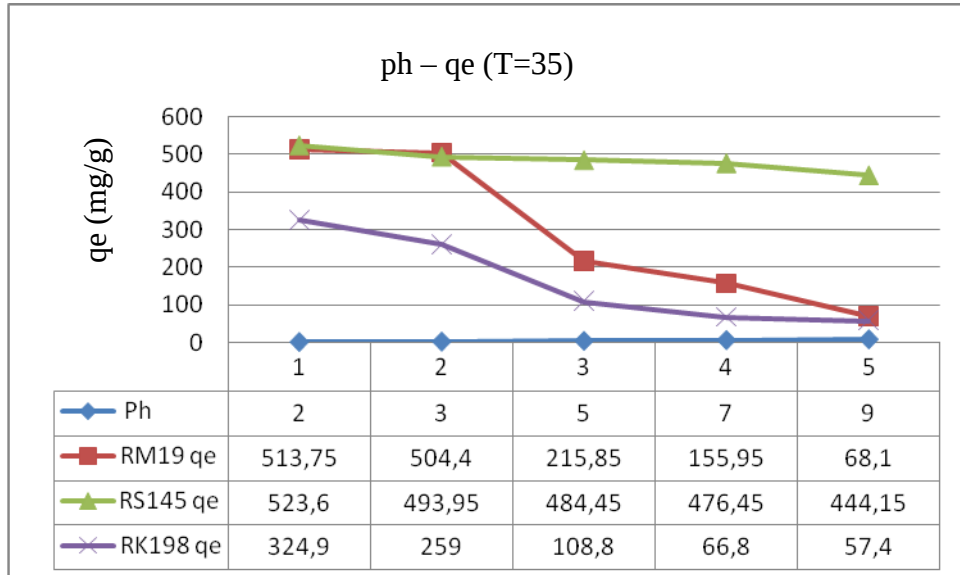
4.2. Ürolitik Karışık Mikroorganizma Kültürü (UMC) Biyokütlesi ile Boyar Madde Biyosorpsiyonunda pH Etkisi

Biyosorpsiyon sistemlerinde; pH sadece biyosorpsiyon kapasitesini değil aynı zamanda boyar madde çözeltisinin rengini ve bazı boyar maddelerin çözünürlüğünü etkileyen en önemli parametre olduğu için, birçok araştırmacı renk gidermede pH’ın etkisini incelemiştir.

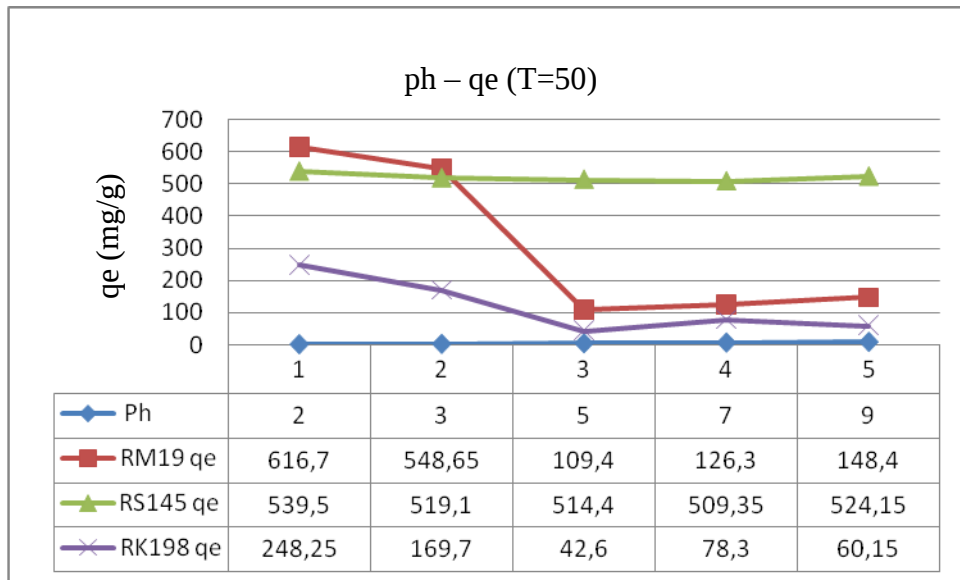
Birinci aşamada belirlenen başlangıç boyar madde derişimi ve biyokütle miktarları ile pH-sıcaklık çalışması yapıldı. Sulu boyar madde çözeltilerinde pH ayarlaması yapılarak; 2, 3, 5, 7 ve 9 için sıcaklık değışken olarak kabul edilerek; 20°C, 35°C, 50°C sıcaklıklarda 1.dk, 5.dk, 10.dk, 20.dk, 30.dk, 60.dk ve 120.dk temas sürelerinde numuneler alınarak 150 rpm hızda çalkalayıcıda yürütüldü.



Şekil.4.7. T=20 °C de boyar maddelerin pH değışimleri; m=0,2 g, t= 20.dk
(RM19 =150 mg/L, RK198 =75 mg/L, RS145=150 mg/L)



Şekil.4.8. T=35 °C de boyar maddelerin pH değışimleri; m=0,2 g, t= 20.dk
(RM19 =150 mg/L, RK198 =75 mg/L, RS145=150 mg/L)



Şekil.4.9. T= 50 °C de boyar maddelerin pH değışimleri; m=0,2 g, t= 20.dk
(RM19 =150 mg/L, RK198 =75 mg/L, RS145=150 mg/L)

RM 19, RK 198, RS 145 boyar maddeleri için artan pH değeriyle birlikte qe (mg/g) değeri azalmaktadır. Ortam pH'ının yükselmesi biyosorbentin sulu çözeltiden boyar madde tutma kapasitesini düşürmektedir. Her üç boyar madde için; pH:2 de yani asidik ortam koşullarında boyar madde giderim verimi en yüksek değeri vermektedir.

Sulu çözeltilerde gerçekleştirilen adsorpsiyon proseslerinde pH'a bağlı olarak ortamın iyonik yükü ve adsorbentin yüzey özellikleri değışmektedir. Kuvvetli asidik ortamlarda kullanılan adsorbentlerin yüzeyleri H_3O^+ bakımından daha yoğundur. Böylece pozitif yüklü adsorbent yüzeyi ile $-SO_3$, $-OH$, $-Cl$, $-COOH$ gibi negatif yüklü grupları içeren anyonik karakterli reaktif boyar maddeler arasındaki elektrostatik etkileşimlere bağlı olarak düşük pH değeriinde yüksek giderim gözlenmiştir. Çözelti pH'ının artırılmasıyla yüzeydeki pozitif yük yoğunluğu azalırken negatif yük yoğunluğu (OH^- iyonlarından dolayı) artmaktadır (Müjde, vd; 2003). Bu nedenle OH^- iyonları ile aynı yüke sahip boyar madde anyonlarının adsorbentin yüzeyine tutunma ihtimali azalmaktadır ve adsorpsiyon kapasitesi düşmektedir (Ömeroğlu; 2007). Farklı adsorbentlerle ve biyosorbentlerle anyonik karakterdeki tekstil boyar maddelerinin giderilmesinin incelendiği birçok çalışmada, optimum giderimin 2 ve 2'den düşük pH değeriinde gerçekleştiği belirtilmiştir.

Örneğin Özcan vd. (2005) anyonik bazlı bir boyar madde olan Acid Blue 193 boyar maddesinin biyosorpsiyonunda adsorbent olarak; BTMA-bentonit'i kullanarak optimum pH'ı 1,5 olarak belirlemişlerdir.

Kuru aktif çamur ile Reactive Black 5 boyar maddesinin adsorpsiyonunun incelendiği bir çalışmada maksimum gidermenin pH 2’de gerçekleştiği belirtilmiştir (Gülnaz vd., 2006). Mittal (2006), tavuk tüyünü belirli işlemlere tabi tuttuktan sonra adsorbent olarak kullandığı çalışmasında Brilliant Blue FCF’nin adsorpsiyonunu araştırmıştır.

Adsorpsiyon çalışmalarında pH, sıcaklık, adsorbent miktarı, temas süresi ve boyar madde konsantrasyonu gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir. pH’ın azalmasıyla giderme veriminin arttığı ve optimum pH’ın 2 olduğu ifade edilmiştir. Asidik pH’larda boyar maddedeki 3 sülfonik asit (SO_3^-) grubu ile pozitif yüklenmiş adsorbent arasında elektrostatik çekimin meydana geldiği belirtilmiştir. *Rhizopus arrhizus* biyoması (O’Mahony vd., 2002) ve chitosan boncukları (Cestari vd., 2004) ile sulu çözeltilerden reaktif boyar maddelerin adsorpsiyonunda da maksimum gidermenin pH 2’de gerçekleştiği ifade edilmiştir. Namasivayam ve Arasi (1997) boksit endüstrisinin bir yan ürünü olan atık kırmızı çamur ile Congo Red boyar maddesinin adsorpsiyonunu inceledikleri çalışmalarında en etkin gidermenin pH 2’de gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Arami vd. (2005), portakal kabuğu ile Direct Red 23 ve Direct Red 80 boyar maddelerini gidermeye çalışmışlardır. Bu çalışmada optimum pH:2 olarak tespit edilmiştir.

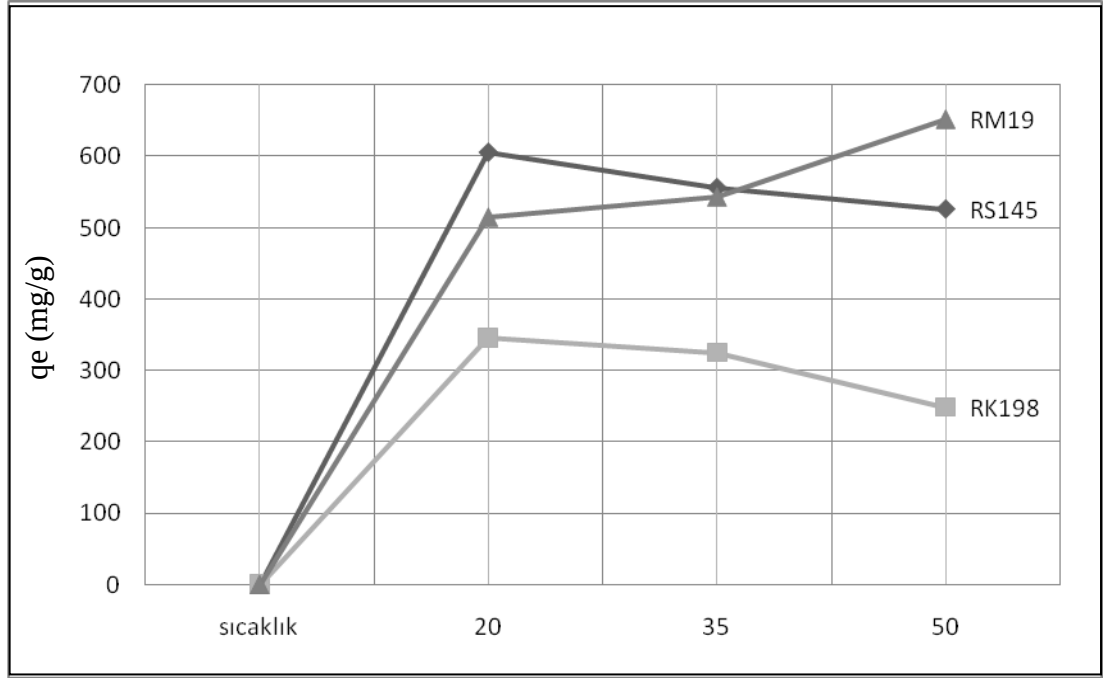
Mittal(2006), tavuk tüyünü belirli işlemlere tabi tuttuktan sonra adsorbent olarak kullandığı çalışmasında Brilliant Blue FCF’nin adsorpsiyonunu araştırmıştır. Adsorpsiyon çalışmalarında pH, sıcaklık, adsorbent miktarı, temas süresi ve boyar madde konsantrasyonu gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir.

pH’ın azalmasıyla giderme veriminin arttığı ve optimum pH’ın 2 olduğu ifade edilmiştir. Asidik pH’larda boyar maddedeki 3 sülfonik asit (SO_3^-) grubu ile pozitif yüklenmiş adsorbent arasında elektrostatik çekimin meydana geldiği belirtilmiştir.

4.3. Ürolitik Karışık Mikroorganizma Kültürü (UMC) Biyokütlesi ile Boyar Madde Biyosorpsiyonunda Sıcaklık Etkisi

Farklı tekstil boyar madde atıkları nispeten yüksek sıcaklıklarda bırakıldığından, sıcaklık, gelecekte biyokütle tarafından gerçek biyosorpsiyon uygulamalarında biyosorpsiyon kapasitesini etkileyecek önemli bir tasarım parametresi olacaktır (Banat,1996; Fu, 2001).

Farklı pH değerleri kullanılarak ortam sıcaklığı değiştirilerek biyosorpsiyon verimine, sıcaklık etkisi araştırıldı. RM 19, RK 198, RS 145 için uygun bulunan pH:2 de 20 °C, 35 °C, 50 °C sıcaklıklarında elde edilen qe (mg/g) değerleri Şekil.4.10’da verildi.



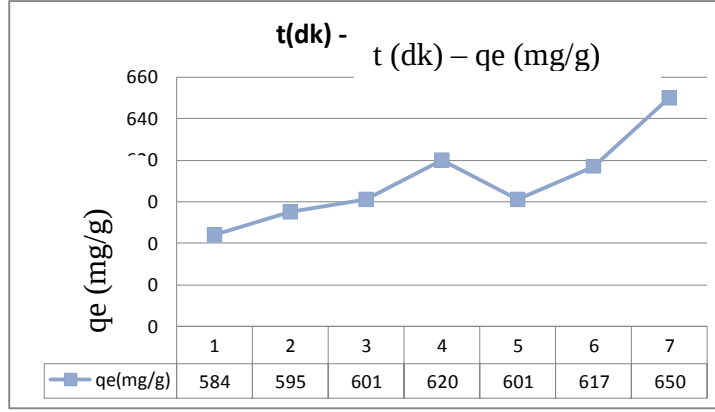
Şekil.4.10. UMC ile Boyar madde Biyosorpsiyonunda Sıcaklık Etkisi (pH:2, m=0,2 g) (RM19 =150 mg/L, RK198 =75 mg/L, RS145=150 mg/L)

Şekil.4.10. incelendiğinde; RK 198 ve RS 145 boyar maddeleri için, biyosorpsiyon ortam sıcaklığı yükseldikçe q_e (mg/g) değerleri düşmektedir. 20 °C’ de biyosorbent boyar madde biyosorpsiyon verimi artan sıcaklık değerlerine göre daha yüksektir. O halde yapılan çalışmaya göre; RK 198 ve RS 145 biyosorpsiyonunda; ortam sıcaklığı için 20 °C uygundur. Grafikten RM 19 boyar maddesinin değerlerine bakıldığında, ortam sıcaklığının yükselmesi RM 19 ‘un biyosorpsiyon verimini artırmaktadır. Yüksek sıcaklık değerlerinde RM 19 biyosorpsiyonu daha iyi sonuçlar vermektedir. RM 19 biyosorpsiyonu için 50 °C uygun sıcaklık değeridir. Adsorpsiyon prosesi genellikle ekzotermik olmakla beraber, literatürde çeşitli araştırmacılar tarafından gerçekleştirilen çalışmalarda adsorpsiyonun endotermik olabileceği de ifade edilmiştir. (Kim ve Cho, 2005; Gupta vd., 2006; Wang vd., 2005). Böylece; RM19 Boyar maddesinin Ürolitik Karışık Mikroorganizma Kültürü (UMC) Biyokütlesi ile biyosorpsiyonu endotermik bir reaksiyondur denilebilir. Sulu çözeltinin sıcaklığı arttıkça; biyosorbent RM 19 boyar maddesini adsorplama kapasitesi artmaktadır. Bu durumu iki şekilde açıklayabiliriz; sıcaklık etkisiyle biyosorbent adsorpsiyon kapasitesinin artması ya da boyar maddenin yapısının sıcaklık etkisiyle değişmesidir. Yapılan çalışmada; UMC Biyokütlesi ile RS 145 ve RK 198 boyar maddelerinin biyosorpsiyonunda; sıcaklık etkisiyle biyosorbent adsorpsiyon kapasitesi önemli oranda farklılık göstermedi. O halde bu durum; RM 19 boyar maddesinin yapısının sıcaklık etkisiyle değiştiği şeklinde açıklanabilir.

4.4. Ürolitik Karışık Mikroorganizma Kültürü (UMC) Biyokütlesi İle Boyar Madde Biyosorpsiyonunda Temas Süresinin Etkisi

4.4.1. Reaktif mavi 19 biyosorpsiyonunda temas süresinin etkisi

Reaktif mavi 19 biyosorpsiyonunda temas süresinin etkisi Şekil.4.11’de verilmiştir.



Şekil.4.11. RM 19 biyosorpsiyonunda temas süresinin etkisi; 150 mg/L başlangıç konsantrasyonunda, temas süresi; $T_1=1.dk$, $T_2=5.dk$, $T_3=10.dk$, $T_4=20.dk$, $T_5=30.dk$, $T_6=60.dk$, $T_7=120.dk$, için q_e değerleri ($m=0,2 g$, $T:50\text{ }^{\circ}C$, $pH:2$)

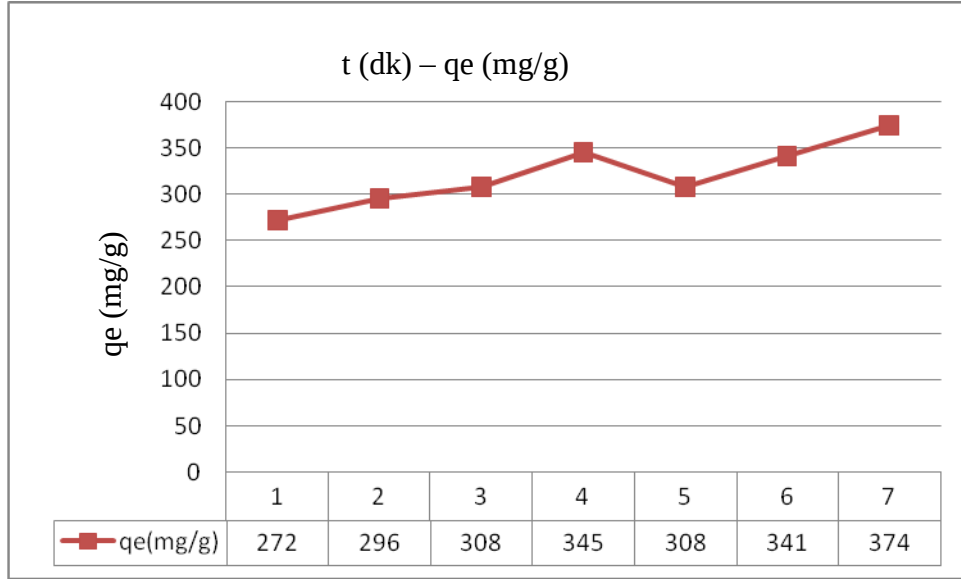
150 mg/L başlangıç konsantrasyonuna sahip RM 19 için; $pH:2$, $50\text{ }^{\circ}C$ ’de, 0,2 g biyokütle ilavesi ile yapılan biyosorpsiyon deneylerinde temas süresinin, biyosorpsiyon kapasitesine etkisi incelendi.

Temas süresi 20. dk’ya kadar $q_e(mg/g)$ artarken, 20. dk’dan sonra $q_e(mg/g)$ değeri azalma eğilimi göstermektedir. 60.dk, ve 120.dk’lık temas sürelerinde biyosorpsiyon kapasitesi tekrar artmaktadır.

120.dk ‘da $q_e=650$ (mg/g) olmasına karşın, enuygun biyosorpsiyon temas süresi 20.dk olmaktadır. Çünkü 2 saatlik biyosorpsiyon uygulaması pratikte çok kolay ve ucuz bir yöntem değildir. Bu yüzden verilen şartlarda RM 19 için 20 dk’lık temas süresi sonunda, biyosorpsiyon kapasitesi $q_e=620$ (mg/g) ve biyosorpsiyon verimi %82,67 elde edildi.

4.4.2. Reaktif Kırmızı 198 biyosorpsiyonunda temas süresinin etkisi

Reaktif Kırmızı 198 biyosorpsiyonunda temas süresinin etkisi Şekil.4.12’de verilmiştir.

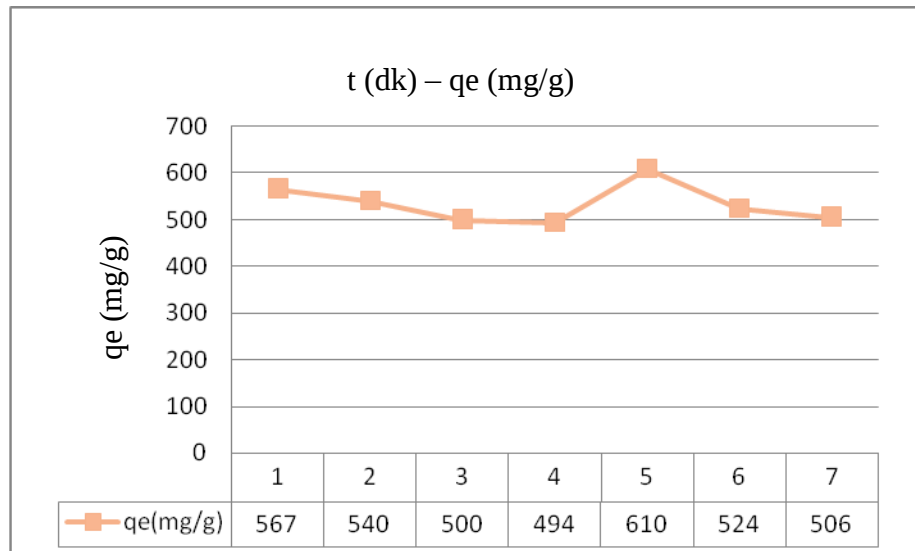


Şekil.4.12. RK 198 biyosorpsiyonunda temas süresinin etkisi; 75 mg/L başlangıç konsantrasyonunda; temas süresi; $T_1=1.dk$, $T_2=5.dk$, $T_3=10.dk$, $T_4=20.dk$, $T_5=30.dk$, $T_6=60.dk$, $T_7=120.dk$, için q_e değerleri ($m=0,2$ g, $T:20$ °C, $pH:2$)

75 mg/L başlangıç konsantrasyonuna sahip RK 198 için; $pH:2$ ve 20 °C’ de, $0,2$ g biyokütle ilavesi ile yapılan biyosorpsiyon deneylerinde temas süresinin, biyosorpsiyon kapasitesine etkisi incelendi. Temas süresi 20 . dk’ya kadar $q_e(mg/g)$ artarken, 20 . dk’dan sonra $q_e(mg/g)$ değeri azalma eğilimi göstermektedir. $60.dk$, ve $120.dk$ ’lık temas sürelerinde biyosorpsiyon kapasitesi tekrar artmaktadır. $120.dk$ ‘de $q_e=650$ (mg/g) olmasına karşın, enuygun biyosorpsiyon temas süresi $20.dk$ olmaktadır. Çünkü pratikte 2 saat boyunca biyosorpsiyon uygulaması çok kolay ve ucuz bir yöntem değildir. Bu yüzden verilen şartlarda RK 198 için 20 dk’lık temas süresi sonunda, biyosorpsiyon kapasitesi $q_e=345$ (mg/g) ve biyosorpsiyon verimi %92 elde edildi.

4.4.3. Reaktif sarı 145 biyosorpsiyonunda temas süresinin etkisi

Reaktif sarı 145 biyosorpsiyonunda temas süresinin etkisi Şekil.4.13’te verilmiştir. 150 mg/L başlangıç konsantrasyonuna sahip RS 145 için; $pH:2$ ve 20 oC’ de, $0,2$ g biyokütle ilavesi ile yapılan biyosorpsiyon deneylerinde temas süresinin, biyosorpsiyon kapasitesine etkisi incelendi. Temas süresi 20 . dk’ya kadar $q_e(mg/g)$ azalırken, 20 . dk’dan sonra artarak $30.dk$ ’da $q_e(mg/g)$ maksimum değere sahip olmaktadır. Bu yüzden verilen şartlarda RS 145 için 30 dk’lık temas süresi sonunda, biyosorpsiyon kapasitesi $q_e=610$ (mg/g) ve biyosorpsiyon verimi %81,3 elde edildi.



Şekil.4.13. RS 145 biyosorpsiyonunda temas süresinin etkisi; 150 mg/L başlangıç konsantrasyonunda; temas süresi; $T_1=1$.dk, $T_2=5$.dk, $T_3=10$.dk, $T_4=20$.dk, $T_5=30$.dk, $T_6=60$.dk, $T_7=120$.dk, için qe değerleri ($m=0,2$ g, $T:20$ °C, $pH:2$)

Çalışmanın ikinci aşamasında belirlenen başlangıç boyar madde konsantrasyonları ve biyokütle miktarları Çizelge. 4.2’ de verildi.

Çizelge.4.2. Deneylerin ikinci aşamasında elde edilen veriler

Boyar madde renk kodu	Başlangıç Boyar madde Konsantrasyonu(mg/L)	Biyosorbent miktarı (g)	Sıcaklık °C	pH	Temas Süresi (dk)
RM 19	150	0,2	50	2	$T_4= 20$
RS 145	150	0,2	20	2	$T_5= 30$
RK 198	75	0,2	20	2	$T_4= 20$

4.5. Biyosorpsiyon Kinetiği

4.5.1. Boyar Madde Biyosorpsiyonunda Reaksiyon Kinetiğinin Belirlenmesi

Boyar madde biyosorpsiyonunda; reaksiyon derecesini belirlemek için zamana karşı boyar madde konsantrasyonunun değişimi incelendi.

RM 19, RS 145, RK 198 için reaksiyon kinetiği çalışmaları yapıldı. RM 19, RS 145, RK 198 boyar maddelerinin reaksiyon dereceleri belirlendi.

4.5.1.1. Reaktif Mavi 19 Boyar Maddesinin Reaksiyon Kinetiği Çalışması

Reaktif Mavi 19 (RM 19) boyar maddesi için belirlenen çalışma şartlarında (Sıcaklık, pH, biyokütle miktarı, boyar madde konsantrasyonu), temas süresi ile değişen konsantrasyon değerleri Çizelge.4.3’ te verildi.

Çizelge.4.3. RM19 için zamanla konsantrasyon değişim değerleri (Co: 150 mg/L, m:0,2 g, T:50 °C, pH:2)

RM 19							
Zaman(dk)	1	5	10	20	30	60	120
C (mg/L)	29,8	28,17	27,01	26,66	26,89	25,84	19,56

Çizelge.4.3’ deki değişime göre reaksiyonun kaçınıcı dereceden bir reaksiyon olduğunu ve reaksiyon hız sabitini belirlemek amacıyla aşağıdaki denklemden yararlanıldı.

$$-\frac{dC}{dt} = kC^n \quad (4.1)$$

Burada;

C: Çözeltideki RM 19 konsantrasyonunu (mg/L),

t: Zamanı (dakika),

k: Reaksiyon hız sabitini (dakika⁻¹),

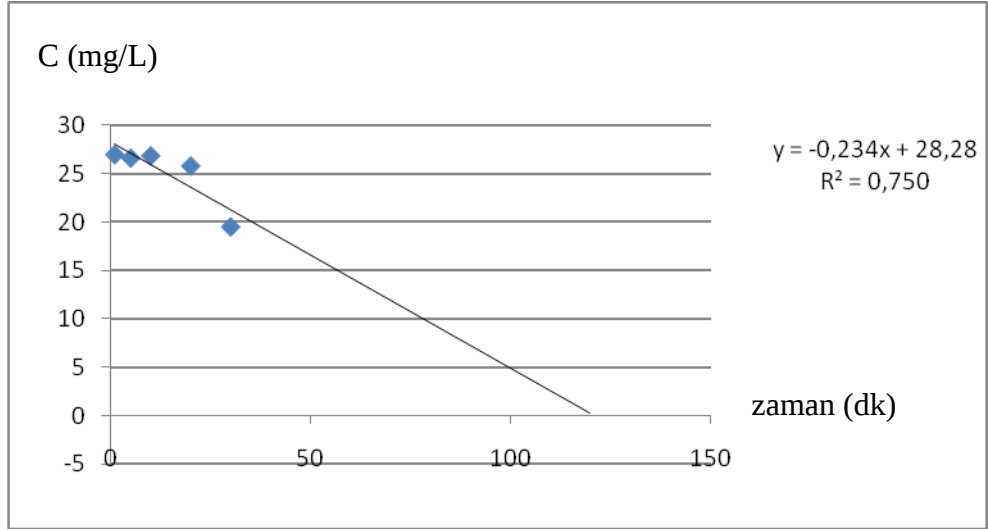
n: Reaksiyon derecesini,

ifade etmektedir.

Eşitlik 4.1’in sıfırıncı derece için çözümlenmesi halinde;

$$-\frac{dC}{dt} = kC^n \Rightarrow -dC = k \cdot dt = -1 \int_{C_0}^C dc = k \int_0^t dt \Rightarrow C = C_0 - kt \quad (4.2)$$

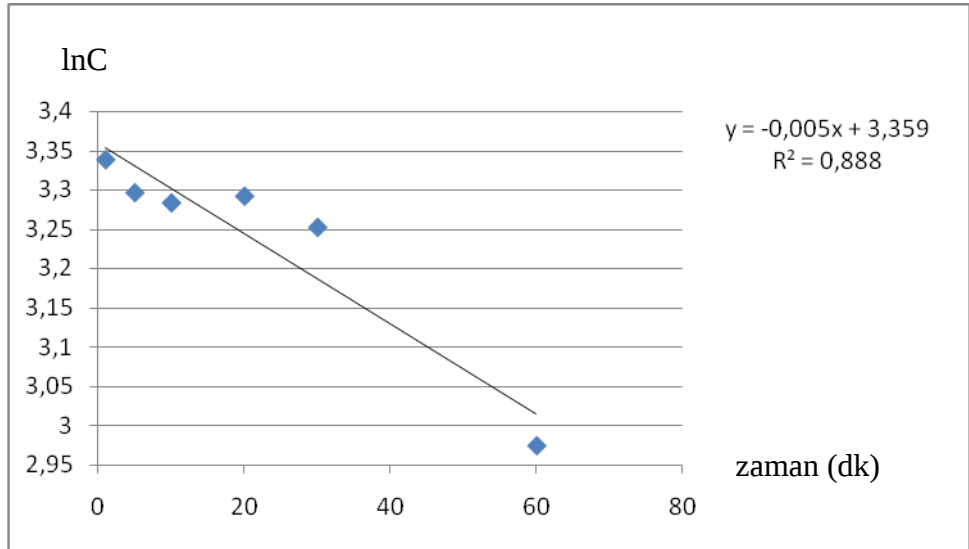
elde edilir. Bu doğru denklemdir. Konsantrasyon, zamana karşı grafiğe alınırsa Şekil.4.14’ deki grafik elde edilir.



Şekil.4.14. RM 19 Sıfırıncı Dereceden Reaksiyon Grafiği

$$-\frac{dC}{dt} = kC^1 \Rightarrow -1 \int_{C_0}^C \frac{dC}{C} = k \int_0^t dt \Rightarrow -(\ln C - \ln C_0) = kt \Rightarrow \ln C_0 + kt \quad (4.3)$$

elde edilir. Bu durumda Şekil 4.15'daki grafik çizilebilir.



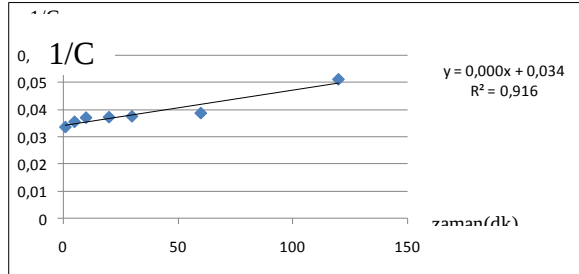
Şekil.4.15. RM 19 Birinci Dereceden Reaksiyon Grafiği

Şekil 4.15'daki grafiğe bakıldığında, noktaların bir doğruyu ifade etmediği ve R^2 değerinin 1'den uzak olduğu görülmektedir. Bu durumda reaksiyon birinci dereceden reaksiyon kinetiğine de uymamaktadır.

Eşitlik 1'in ikinci derece için çözümlenmesi halinde;

$$\frac{dC}{dt} = kC^2 \Rightarrow \int_{C_0}^C \frac{dC}{C^2} = k \int_0^t dt \Rightarrow -\left(-\frac{1}{C} - \left(-\frac{1}{C_0}\right)\right) = kt \Rightarrow \frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + kt \quad (4.4)$$

Bu durumda ise Şekil.4.16’ daki grafik çizilebilir. Grafiğe bakıldığında R^2 değerinin 1’e oldukça yakın olduğu ve noktaların doğruya en yakın şekilde çizildiği görülmektedir.



zaman (dk)

Şekil.4.16. RM 19 İkinci Dereceden Reaksiyon Grafiği

Şekil.29, Şekil.30 ve Şekil.31’deki grafiklerin çizilmesiyle elde edilen reaksiyon hız sabiti ve R^2 değerleri toplu olarak Çizelge.4.4’ de verilmektedir.

Çizelge. 4.4. RM 19 için reaksiyon kinetiği çalışması sonuç değerleri

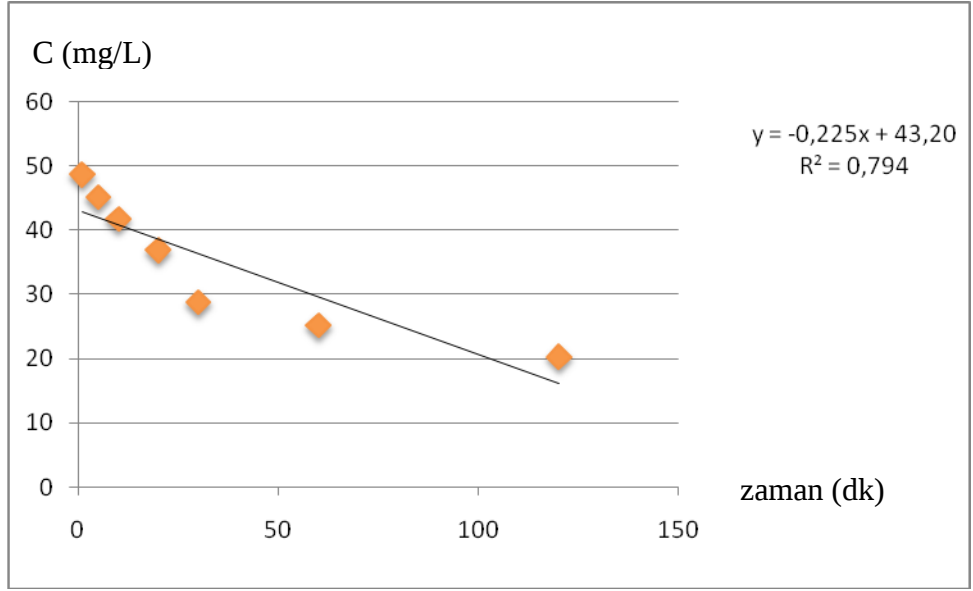
	Sıfıncı Derece	Birinci Derece	İkinci Derece
R^2 (korelasyon katsayısı)	0,7509	0,8880	0,9169
k (hız sabiti)	28,282	3,3598	0,0341

Sonuç olarak; biyosorpsiyon sisteminde, RM19 için ikinci dereceden reaksiyon kinetiğine uygundur diyebiliriz.

4.5.1.2. Reaktif Sarı 145 Boyar Maddesinin Reaksiyon Kinetiği Çalışması

Çizelge.4.5. RS 145 zamanla konsantrasyon değişim değerleri (Co: 150 mg/L, m: 0,2 g, T:20 °C, pH:2)

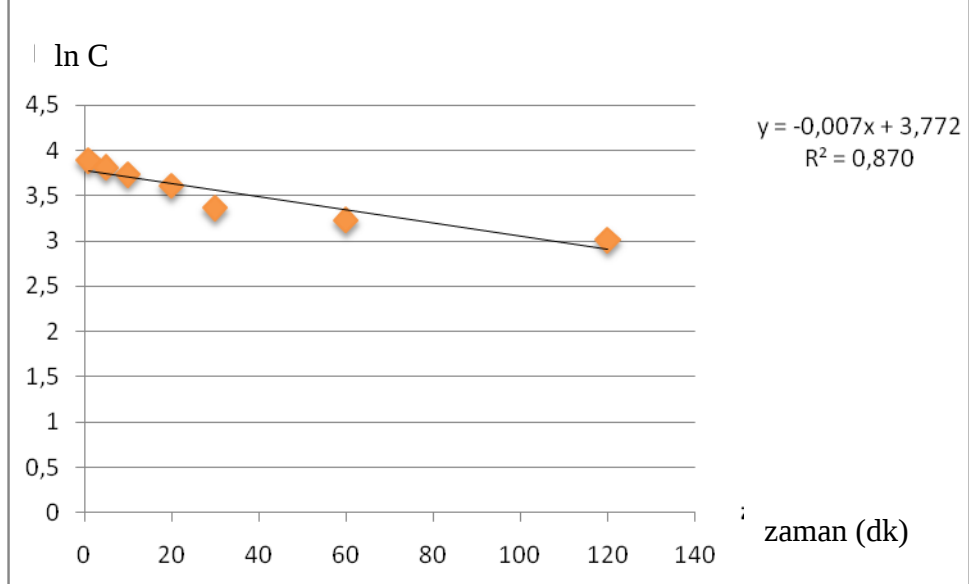
RS 145							
Zaman(dk)	1	5	10	20	30	60	120
Ce (mg/L)	48,7	45,2	41,8	36,9	28,8	28,9	20,3



Şekil.4.17. RS 145 Sıfırıncı Dereceden Reaksiyon Grafiği

$$-\frac{dC}{dt} = kC^1 \Rightarrow -1 \int_{C_0}^C \frac{dC}{C} = k \int_0^t dt \Rightarrow -(\ln C - \ln C_0) = kt \Rightarrow \ln C_0 + kt \quad (4.3)$$

elde edilir. Bu durumda Şekil 4.18’ deki grafik çizilebilir.



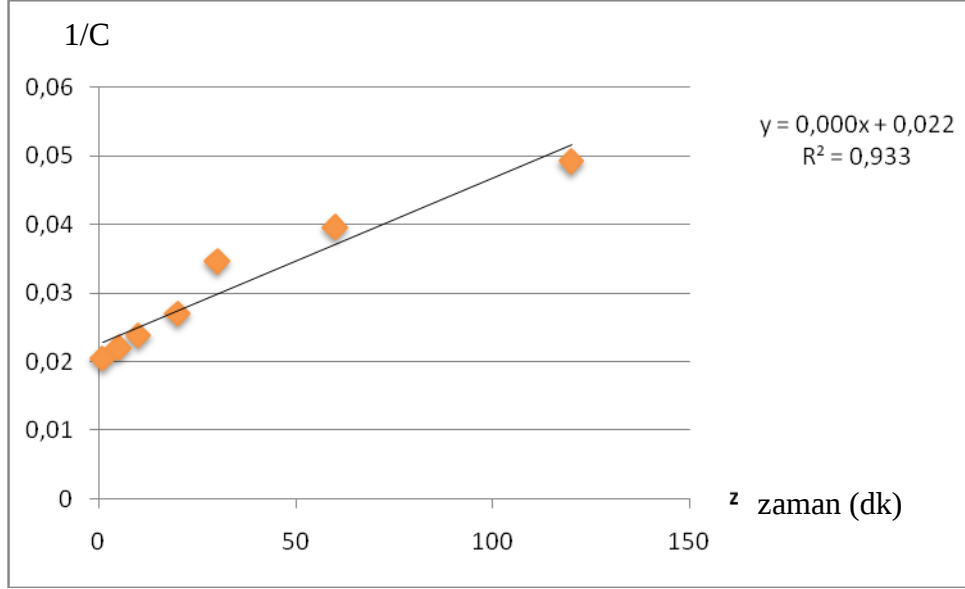
Şekil.4.18. RS 145 Birinci Dereceden Reaksiyon Grafiği

Şekil 4.18’ deki grafiğe bakıldığında, noktaların bir doğruyu ifade etmediği ve R^2 değerinin 1’den uzak olduğu görülmektedir. Bu durumda; reaksiyonun birinci dereceden değildir.

Eşitlik 1’in ikinci derece için çözümlenmesi halinde;

$$\frac{dC}{dt} = kC^2 \Rightarrow \int_{C_0}^C \frac{dC}{C^2} = k \int_0^t dt \Rightarrow -\left(-\frac{1}{C} - \left(-\frac{1}{C_0}\right)\right) = kt \Rightarrow \frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + kt \quad (4.4)$$

Bu durumda ise Şekil 4.19’ daki grafik çizilebilir. Grafiğe bakıldığında R^2 değerinin 1’e oldukça yakın olduğu ve noktaların doğruya en yakın şekilde çizildiği görülmektedir.



Şekil.4.19. RS 145 İkinci Dereceden Reaksiyon Grafiği

Şekil.4.17, Şekil.4.18 ve Şekil. 4.19’ daki grafiklerin çizilmesiyle elde edilen reaksiyon hız sabiti ve R^2 değerleri toplu olarak Çizelge. 4.6’ da verilmektedir.

Çizelge.4.6. RS 145 Reaksiyon Kinetiği Çalışması Sonuç Değerleri

	Sıfıncı Derece	Birinci Derece	İkinci Derece
R^2	43,206	0,8703	0,9330
k birimi	0,7946	3,7725	0,0225

Sonuç olarak; biyosorpsiyon sisteminin RS 145 için ikinci dereceden reaksiyon kinetiğine uygundur denilebilir.

4.5.1.3. Reaktif Kırmızı 198 Boyar Maddesinin Reaksiyon Kinetiği Çalışması

Çizelge.4.7. RK 198 zamanla konsantrasyon değişim değerleri. (Co: 75 mg/L ,m:0,2 g
T:20 °C , pH:2)

RK 198							
Zaman(dk)	1	5	10	20	30	60	120
Ce (mg/L)	20,4	15,9	13,3	5,9	5,5	4,2	2,3

Çizelge 4.7’ deki değişime göre reaksiyonun kaçınıcı dereceden bir reaksiyon olduğunu ve reaksiyon hız sabitini belirlemek amacıyla aşağıdaki denklemden yararlanıldı.

$$-\frac{dC}{dt} = kC^n \quad (1)$$

Burada;

C: Çözeltideki RK 198 konsantrasyonunu (mg/L),

t: Zamanı (dakika),

k: Reaksiyon hız sabitini (dakika⁻¹),

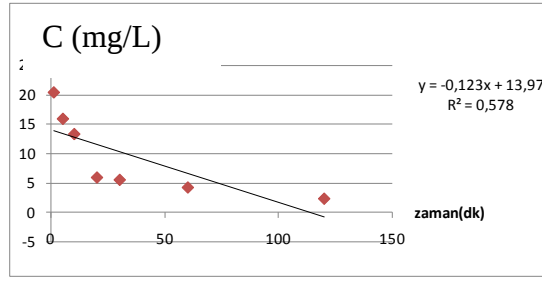
n: Reaksiyon derecesini,

ifade etmektedir.

Eşitlik 1’in sıfırıncı derece için çözümlenmesi halinde;

$$-\frac{dC}{dt} = kC^n \Rightarrow -dC = k \cdot dt = -1 \int_{C_0}^C dc = k \int_0^t dt \Rightarrow C = C_0 - kt \quad (2)$$

elde edilir. Bu doğru denklemdir. Konsantrasyon zamana karşı grafiğe alınırsa Şekil.4.20’deki grafik elde edilir.

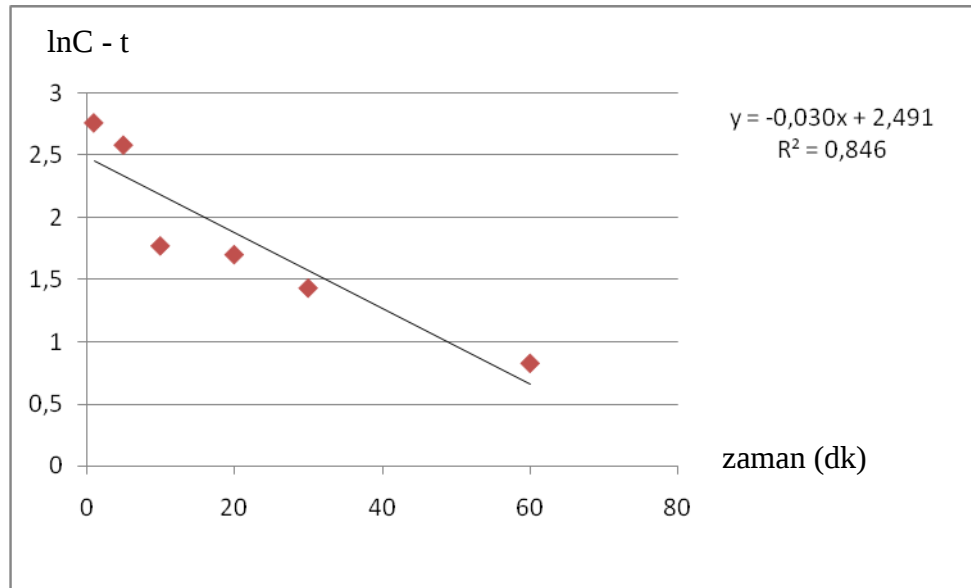


zaman (dk)

Şekil.4.20. RK 198 Sıfırıncı Dereceden Reaksiyon Grafiği

$$-\frac{dC}{dt} = kC^1 \Rightarrow -1 \int_{C_0}^C \frac{dC}{C} = k \int_0^t dt \Rightarrow -(\ln C - \ln C_0) = kt \Rightarrow \ln C_0 + kt \quad (4.3)$$

elde edilir. Bu durumda Şekil 4.21’ deki grafik çizilebilir.



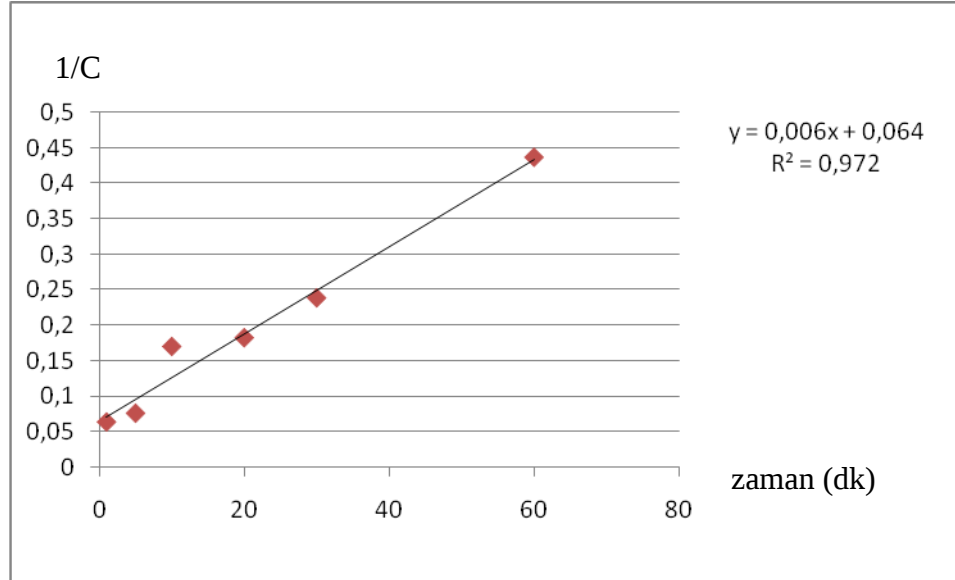
Şekil.4.21. RK 198 Birinci Dereceden Reaksiyon Grafiği

Şekil 4.21’ deki grafiğe bakıldığında, noktaların bir doğruyu ifade etmediği ve R^2 değerinin 1’den uzak olduğu görülmektedir. Bu durumda reaksiyon birinci dereceye de uymamaktadır.

Eşitlik 1’in ikinci derece için çözümlenmesi halinde;

$$\frac{dC}{dt} = kC^2 \Rightarrow \int_{C_0}^C \frac{dC}{C^2} = k \int_0^t dt \Rightarrow -\left(-\frac{1}{C} - \left(-\frac{1}{C_0}\right)\right) = kt \Rightarrow \frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + kt \quad (4.4)$$

Bu durumda ise Şekil 4.22’ deki grafik çizilebilir. Grafiğe bakıldığında R^2 değerinin 1’e oldukça yakın olduğu ve noktaların doğruya en yakın şekilde çizildiği görülmektedir.



Şekil.4.22. RK 198 İkinci Dereceden Reaksiyon Grafiği

Şekil.4.20, Şekil.4.21 ve Şekil.4.22’ deki grafiklerin çizilmesiyle elde edilen reaksiyon hız sabiti ve R^2 değerleri toplu olarak Çizelge.4.8’ de verilmektedir.

Çizelge. 4.8. RK 198 reaksiyon kinetiği çalışması sonuç değerleri

	Sıfıncı Derece	Birinci Derece	İkinci Derece
R^2	0,5788	0,8463	0,9729
k birimi	13,974	2,4913	0,0646

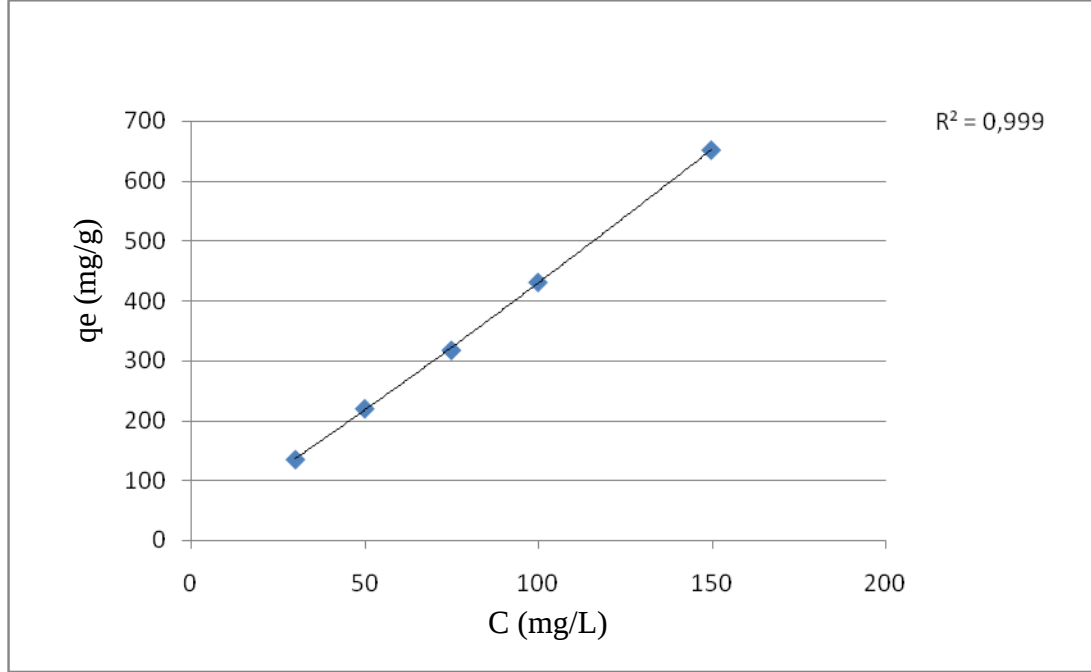
Sonuç olarak; biyosorpsiyon sisteminin RK 198 için ikinci dereceden reaksiyon kinetiğine uygundur.

4.6. Biyosorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi; yüzey özelliklerini, sorbentin benzerliklerini ve değişik boyar madde için biyokütlenin adsorblama kapasitesini karşılaştıran belirli sabitlerle karakterize edilir. (Dönmez v.d., 1999).

4.6.1. Reaktif mavi 19 boyar maddesinin biyosorpsiyon izotermi

Ürolitik Karışık Mikroorganizma Kültürü ile Reaktif Mavi 19(RM 19) boyar maddesinin biyosorpsiyonunda başlangıç boyar madde konsantrasyonunun etkisi Şekil 4.23’de görülmektedir. Başlangıç konsantrasyonu arttıkça dengede biyosorpsiyon kapasitesi (q) birbirine yaklaşmaktadır.

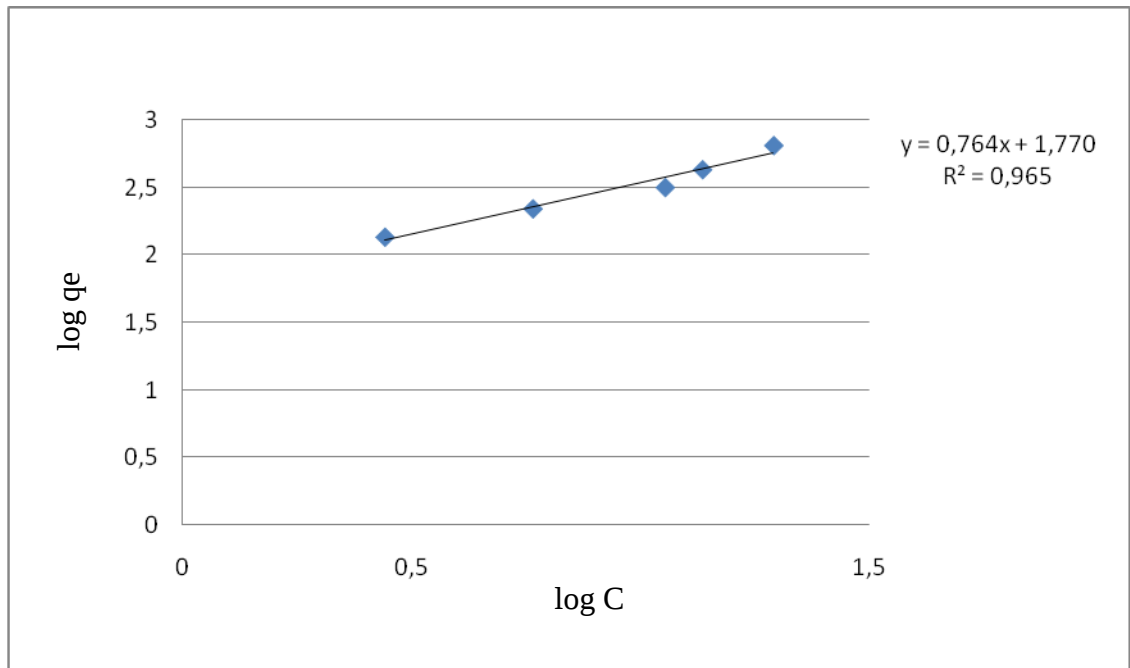


Şekil.4.23. RM 19 Boyar maddesi başlangıç konsantrasyonunun biyosorpsiyon kapasitesine etkisi. Biyokütle konsantrasyonu 0,2 g/L, pH:2, Sıcaklık T:20 °C, toplam temas süresi t: 120 dk, Karıştırma hızı: 150 rpm .

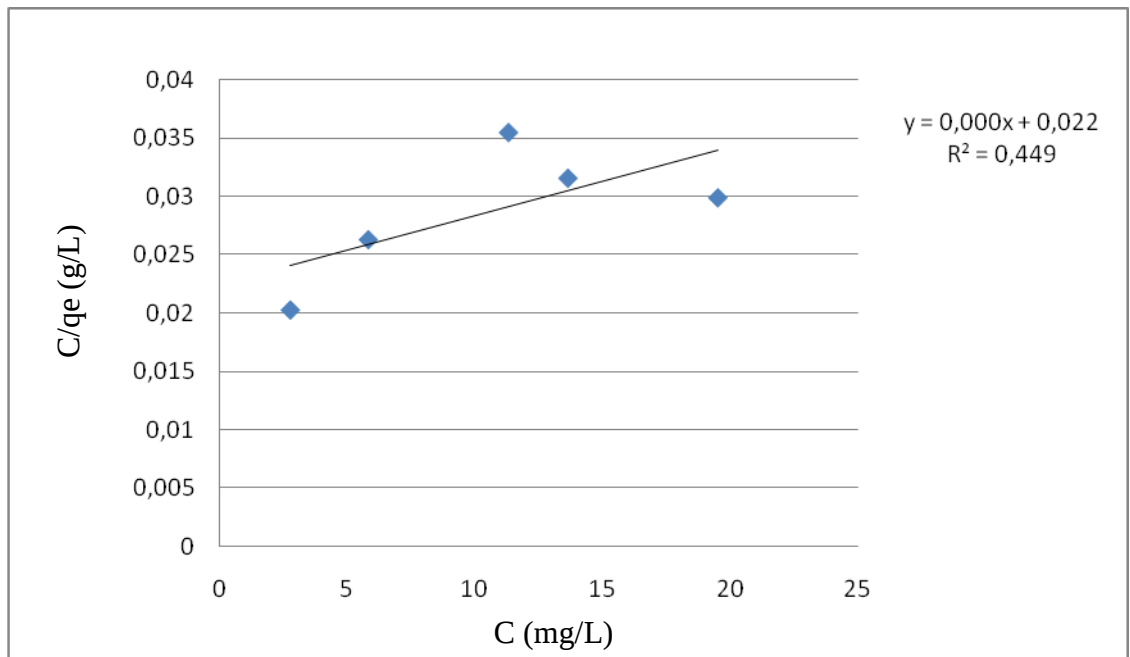
Literatürde yer alan pek çok çalışmada biyosorpsiyon kapasitesi ile başlangıç konsantrasyonunun doğrudan ilişkisi olduğu belirtilmiştir.(Nuhoğlu v.d.,2002).

Aksu ve Dönmez (2003); tüm *Candida* mayaları tarafından Remazol Blue reaktif boyar maddesinin biyosorpsiyonunu tanımlamak için Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon modellerinin uygun bulunduğunu rapor etti(*C. membranaefaciens* hariç). Langmuir sabitlerine göre, bu türler arasında *C. lipolytica* en yüksek boyar madde alım kapasitesi sergiler ($Q_0 = 250$ mg/g).

Birçok adsorbsiyon izoterm modeli bulunmaktadır. Bu çalışmada en yaygın olarak kullanılan Freundlich ve Langmuir adsorbsiyon izotermi için çizilen grafikler Şekil 4.24 ve Şekil 4.25’ de gösterilmektedir.



Şekil.4.24. RM 19 Freundlich İzoterm Grafiği

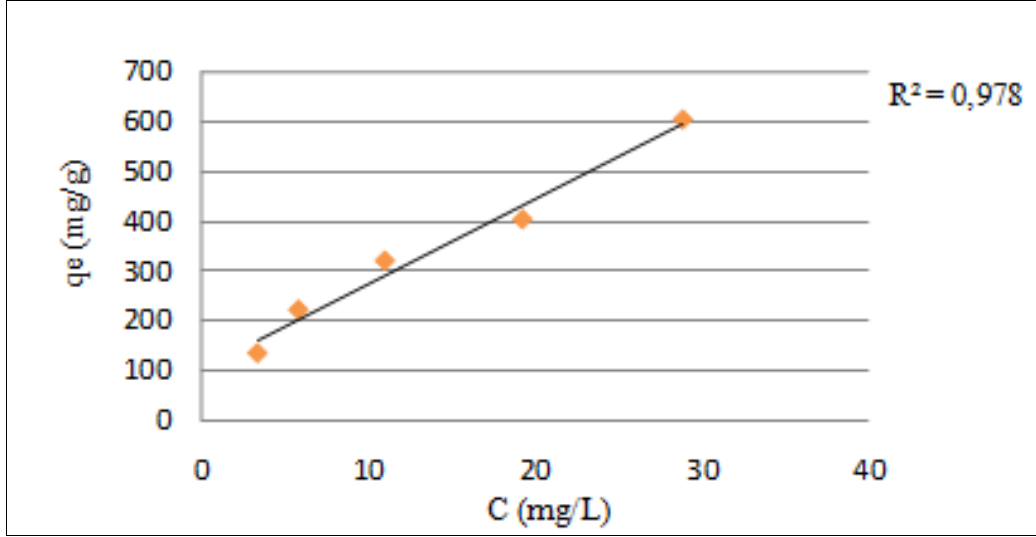


Şekil.4.25. RM 19 Langmuir İzoterm Grafiği

Bu grafiklere göre belirlenen adsorbsiyon izoterm katsayıları Çizelge 9'da gösterilmektedir. Hesaplanan R^2 değerlerine bakıldığında Freundlich izoteminin R^2 değeri 1'e daha yakındır. Dolayısıyla R19 Boyarmaddesinin *Ürolitik Karışık Mikroorganizma Kültürü* ile biyosorpsiyonunun Freundlich izotermine uygunluk gösterdiği söylenebilir.

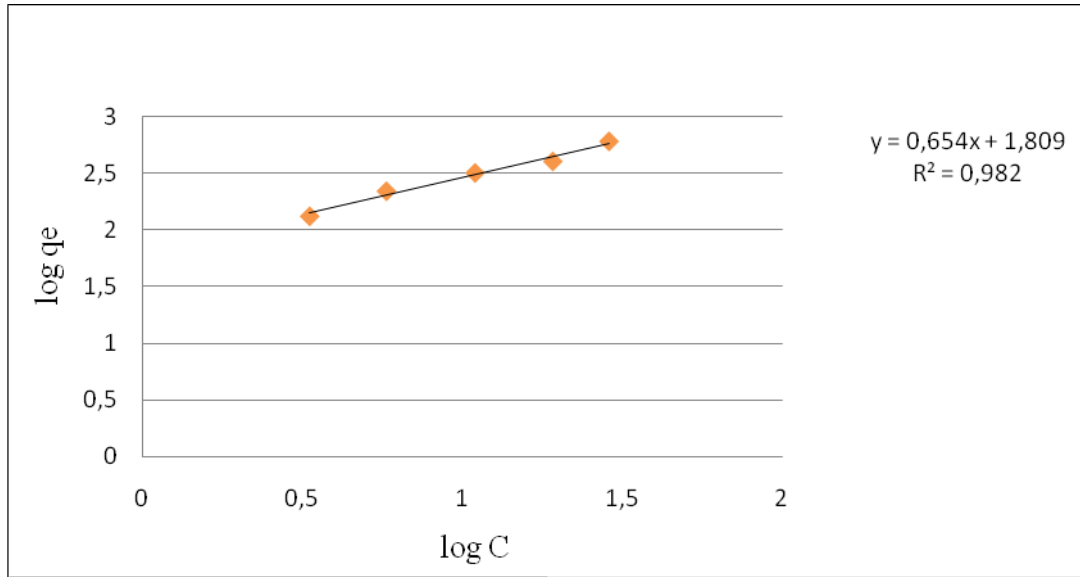
4.6.2. Reaktif sarı 145 boyar maddesinin biyosorpsiyon izotermi

Ürolitik Karışık Mikroorganizma Kültürü ile Reaktif Sarı 145(RS 145) boyar maddesinin biyosorpsiyonunda başlangıç boyar madde konsantrasyonunun etkisi Şekil 4.26’ da görülmektedir. Başlangıç konsantrasyonu arttıkça dengede biyosorpsiyon kapasitesi (q) birbirine yaklaşmaktadır.

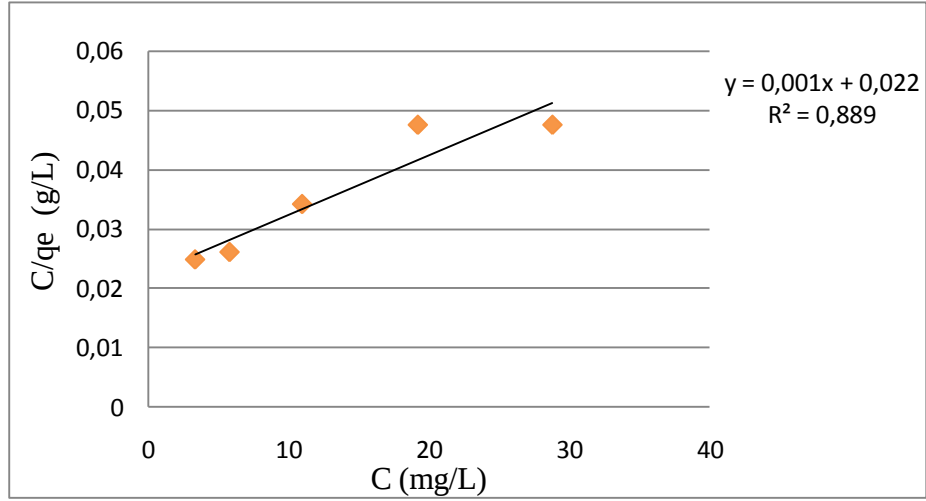


Şekil.4.26. RS 145 Boyar maddesi başlangıç konsantrasyonunun biyosorpsiyon kapasitesine etkisi. Biyokütle konsantrasyonu 0,2 g/L, pH:2, Sıcaklık T:20 °C, toplam temas süresi t: 120 dk, Karıştırma hızı: 150 rpm

Literatürde yer alan pek çok çalışmada biyosorpsiyon kapasitesi ile başlangıç konsantrasyonunun doğrudan ilişkisi olduğu belirtilmiştir (Nuhoğlu v.d.,2002). Birçok adsorbsiyon izoterm modeli bulunmaktadır. Bu çalışmada; en yaygın olarak kullanılan Freundlich ve Langmuir adsorbsiyon izotermi için çizilen grafikler Şekil 4.27. ve Şekil 4.28’ de gösterilmektedir.



Şekil.4.27. RS 145 Freundlich İzoterm Grafiği

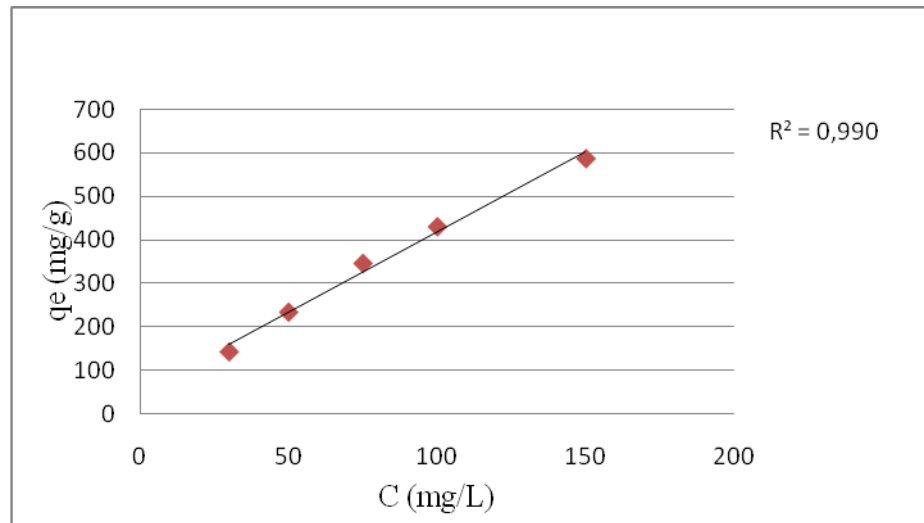


Şekil.4.28. RS 145 Langmuir İzoterm Grafiği

Bu grafiklere göre belirlenen adsorbsiyon izoterm katsayıları Çizelge 9’da gösterilmektedir. Hesaplanan R^2 değerlerine bakıldığında Freundlich izoteminin R^2 değeri 1’e daha yakındır. Dolayısıyla RS 145 Boyarmaddesinin *Ürolitik Karışık Mikroorganizma Kültürü* ile biyosorpsiyonunun Freundlich izotermine uygunluk gösterdiği söylenebilir.

4.6.3. Reaktif kırmızı 198 boyar maddesinin biyosorpsiyon izotermi

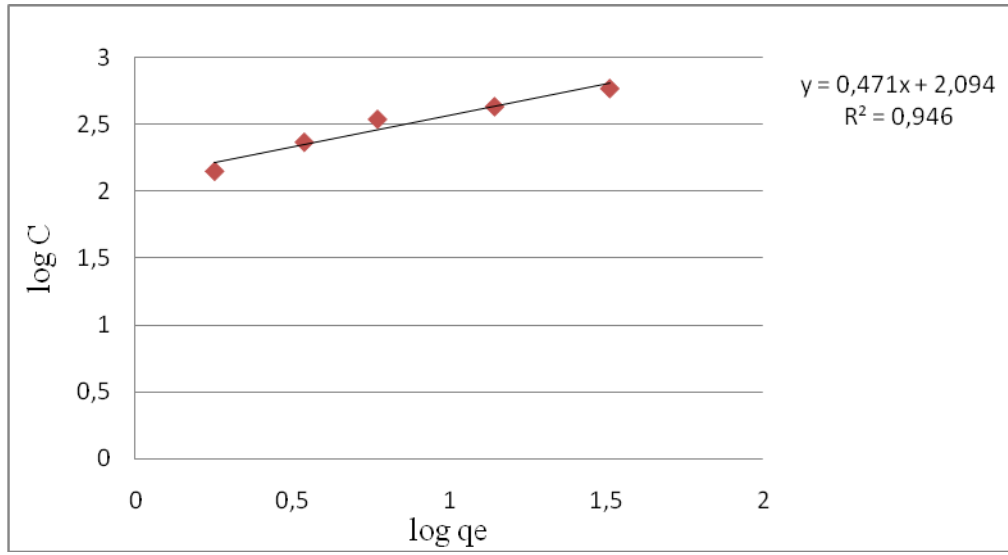
Ürolitik Karışık Mikroorganizma Kültürü ile Reaktif Kırmızı 198(RK 198) boyar maddesinin biyosorpsiyonunda başlangıç boyar madde konsantrasyonunun etkisi Şekil 4.29’ da görülmektedir. Başlangıç konsantrasyonu arttıkça dengede biyosorpsiyon kapasitesi (q) birbirine yaklaşmaktadır.



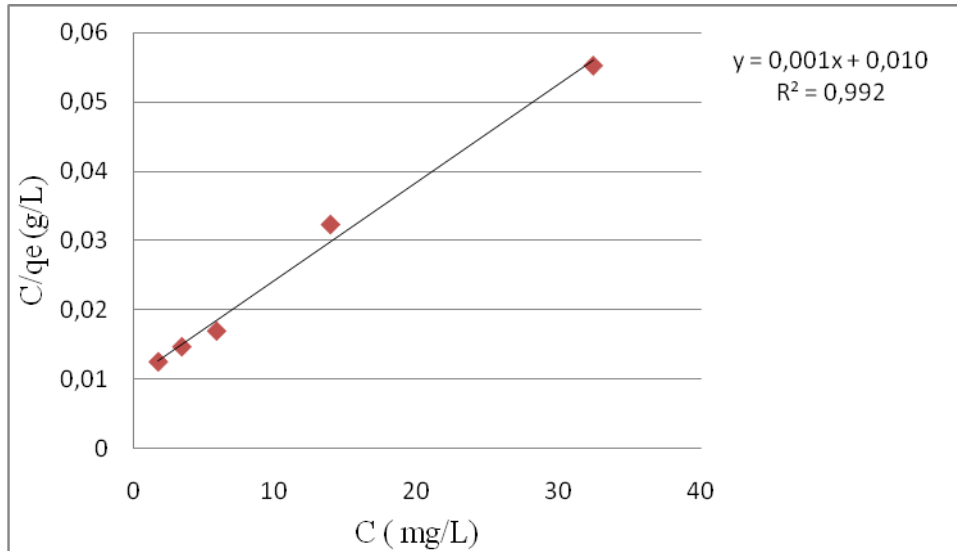
Şekil.4.29. RK 198 Boyar maddesi başlangıç konsantrasyonunun biyosorpsiyon kapasitesine etkisi. Biyokütle konsantrasyonu 0,2 g/L, Ph: 5,80, Sıcaklık T:20 °C, toplam temas süresi t:30 dk, Karıştırma hızı: 150 rpm

Literatürde yer alan pek çok çalışmada biyosorpsiyon kapasitesi ile başlangıç konsantrasyonunun doğrudan ilişkisi olduğu belirtilmiştir (Nuhoğlu v.d.,2002).Gallagher et al. (1997); çözeltideki Reactive Brilliant Red'i adsorbe etmek için *R. oryzae* kullandı ve heterojen yüzeylerde birleşik mekanizmalar tarafından adsorpsiyonunu gösteren Freundlich ve Langmuir(denklem(1)) eşsıcaklık modellerinin ikisine de uyduğunu gözlemlediler.

Birçok adsorbsiyon izoterm modeli bulunmaktadır. Bu çalışmada en yaygın olarak kullanılan Freundlich ve Langmuir adsorbsiyon izotermi için çizilen grafikler Şekil 4.30 ve Şekil 4.31'de gösterilmektedir.



Şekil.4.30. RK 198 Freundlich İzoterm Grafiği



Şekil.4.31. RK 198 Langmuir İzoterm Grafiği

Hesaplanan R^2 değerlerine bakıldığında Freundlich izoterminin R^2 değeri 1'e daha yakındır. Dolayısıyla RK 198 Boyarmaddesinin *Ürolitik Karışık Mikroorganizma Kültürü* biyosorpsiyonunun Langmuir izotermine uygunluk gösterdiği söyleyebiliriz. Deneysel verilere göre; Reaktif Mavi 19 (RM 19), Reaktif Kırmızı 198 (RK 198), Reaktif Sarı 145 (RS 145) için hesaplanan adsorpsiyon izoterm katsayıları ve sabitleri Çizelge 4.9' da gösterilmektedir.

Çizelge. 4.9. Deneylerde kullanılan boyar maddelerin Freundlich ve Langmuir izoterm sabitleri

İzoterm değerleri Boyar madde kodu	Freundlich izoterm sabitleri		Korelasyon katsayısı	Langmuir İzoterm sabitleri		Korelasyon katsayısı
	Kf	n	R^2	a	b	R^2
RM 19	58.898	0.5449	0.9657	1,666.7	0.0267	0.4498
RS 145	64.551	1.5288	0.9825	1,000	0.0444	0.8894
RK198	124.19	2.1191	0,9469	714.29	0.1373	0.9929

5. SONUÇLAR

Reaksiyon kinetiği ve izoterm çalışmaları içeren; Reaktif Mavi 19 (RM 19), Reaktif Kırmızı 198 (RK 198), Reaktif Sarı 145 (RS 145) giderimi için kullanılan ürolitik mikroorganizma kültüründen elde edilen biosorbentin biyosorpsiyon kapasitesi incelendi. Deneyler, başlangıç pH'ı ve başlangıç boya konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak sürdürüldü. Elde edilen sonuçlar, ürolitik mikroorganizma kültürünün boyar madde gideriminde yüksek sorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu gösterdi.

Reaktif Mavi 19 (RM 19), Reaktif Kırmızı 198 (RK 198), Reaktif Sarı 145 (RS 145) boyar maddelerinin sorpsiyonunda farklı biosorbent kullanılarak yapılan çalışmalar ile ilgili literatürden elde edilen veriler ile ürolitik mikroorganizma kültürünün sorpsiyon kapasitesinin karşılaştırılması sonucunda, ürolitik mikroorganizma kültürünün reaktif boyar maddesinin biyosorpsiyonu amacıyla kullanılabilir alternatif ve etkili bir yöntem olduğu tespit edildi. Yapılan çalışmada Reaktif Mavi 19 (RM 19), Reaktif Kırmızı 198 (RK 198), Reaktif Sarı 145 (RS 145) için belli şartlarda elde edilen en iyi sonuçlar aşağıda açıklanmıştır.

Reaktif Mavi 19 (RM 19) için 150 mg /L başlangıç boya madde konsantrasyonunda; 0,2 g/L biyokütle ilavesiyle 150 rpm çalkalama hızı, 50 °C sıcaklık, pH:2 ve 20 dakikalık temas süresince biyosorpsiyon uygulandı. Spektrofotometrik ölçümler sonucunda; q_e değeri= 620 mg/g; giderim verimi ise %82,67 hesaplandı.

Reaktif Kırmızı 198 (RK 198) için 75 mg /L başlangıç boya madde konsantrasyonunda; 0,2 g/L biyokütle ilavesiyle 150 rpm çalkalama hızı, 20 °C sıcaklık, pH:2 ve 20 dakikalık temas süresinde elde edildi. Spektrofotometrik ölçümler sonucunda; verilen koşullarda, q_e değeri= 345 mg/g; giderim verimi ise %92 hesaplandı.

RS 145 için; 150 mg/L başlangıç boya madde konsantrasyonunda, 0,2 g/L biosorbent ilavesiyle pH:2 ve T=20 °C sıcaklıkta, 30dk temas süresi sonunda sulu çözeltinin, boyar madde son konsantrasyonu 27,8 mg/L okundu. Böylelikle verilen şartlarda RS 145'in biyosorpsiyon verimi %84,5 biyosorpsiyon kapasitesi q_e =610 mg/g hesaplandı.

Birinci ve ikinci derece kinetik modellerin, Reaktif Mavi 19 (RM 19), Reaktif Kırmızı 198 (RK 198), Reaktif Sarı 145 (RS 145) boyar maddelerinin ürolitik mikroorganizma kültürü biyokütlesi ile sorpsiyonu için uygunluğu da incelendi.

Reaktif Mavi 19 (RM 19), Reaktif Kırmızı 198 (RK 198), Reaktif Sarı 145 (RS 145) boyar maddesinin ürolitik mikroorganizma kültürü biyokütlesi ile biyosorpsiyon kinetiğinin, ikinci dereceden adsorpsiyon kinetiğine uyduğuna karar verildi.

Adsorpsiyon izoterm çalışmalarına göre; RM 19 ve RS 145 boyar maddelerinin biyosorpsiyonu Freundlich İzotermine, RK 198 boyar maddesi Langmuir İzotermine uygunluk göstermektedir.

Ürolitik mikroorganizma kültürü biyokütlesi; düşük fiyatlı, doğal, çok ve kolay elde edilebilir olduğundan; aktif karbon gibi daha pahalı yöntemlere alternatif olarak reaktif boyaların gideriminde kullanılabilir.

KAYNAKLAR

- Aksu, Z. ve 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, Z., 2001. Biosorption of reactive dyes by dried activated sludge: equilibrium and kinetic modelling, *Biochemical Engineering Journal*, 7, 79–84.
- Aksu, Z., 2004. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review, *Process Biochemistry*, 40, 997-1026.
- Aksu, Z. ve Dönmez G., 2003. A comparative study on the biosorption characteristics of some yeasts for Remazol Blue reactive dye. *Chemosphere*; 50, 1075–83.
- Aksu, A., Kocyigit H. ve Murathan A., 2011. Reaktif Mavi 221'in Pomza ile Adsorpsiyonu ve Kinetiği, *Gazi Üniversitesi Müh. Mim. Fak. Dergisi*, 26, 4, 807-812.
- Allen, S. J., Gan, Q., Matthews, R. and Johnson, P. A., 2003. Comparison of optimized isotherm models for basic dye adsorption by kudzu. *Bioresource Technology*, 88, 2, 143-152.
- Altaş, L., 2009. Effects Of Chromium (VI) On The Activities Of Ureolytic Mixed Culture. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 84, 229 – 235.
- Altas, L., Kocyigit H., Kilic A. and Isik M., 2011. Adsorption of Cr(VI) on Ureolytic Mixed Culture from Biocatalytic Calcification Reactor, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 86, 404–408.
- Bahadır, T., 2005. Endüstriyel Atıksulardan Biyosorpsiyonla Kurşun Gideriminin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Banat, IM., Nigam P., Singh D. and Marchant R., 1996. Microbial decolourization of textile dye-containing effluents: a review. *BioresourTechnol*; 58: 217–27.
- Başer, İ. ve İnancıcı, Y., 1990. Boyar madde kimyası, Marmara Üniv. Yayınları, Yayın No: 482, 216 sy. İstanbul.
- Basibuyuk, M. and Forster CF., 2003. An Examination of the Adsorption Characteristics of a Basic Dye (Maxilon Red BL-N) on to Live Activated Sludge System. *Process Biochem*, 38, 9, 1311-1316.
- Brahimi-Horn, MC., Lim KK., Liany SL. and Mou DG., 1992. Binding of Textile Azo Dyes by *Mirothecium Verrucaria-OrangeII*, 10B (blue) and RS (red) Azo Dye Uptake for Textile Wastewater Decolourization. *J Ind Microbiol*, 10, 245–61.
- Bustard, M., Mc Mullan G. and McHale AP., 1998. Biosorption of Textile Dyes by Biomass Derived from *Kluyveromyces Marxianus* IMB3. *Bioprocess Eng*, 19: 427–430.
- Büyükgüngör, H., 2003. Atıksular ve Arıtma Yöntemleri. Ondokuz Mayıs Üniversitesi, 194 sy., Samsun.

- Çalık, A., 1999. Atıksulardaki Demir (III) Siyanür Kompleks İyonlarının R. Arrhizus ve C. Vulgaris ile Biyosorpsiyonunun Aktif Karbon Adsorpsiyonuyla Karşılaştırmalı Olarak İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Camp, S.R. ve Sturrock, P.E., 1990. The Identification of the Derivatives of C.I. Reactive Blue 19 in Textile Wastewater. *Water Research*, 24, 10, 1275-1278.
- Cengiz, S., 2001. Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Boyar Maddeler ve Boyama Yöntemleri. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniv., Fen Bilimleri Enstitüsü, 89 sy, Eskişehir.
- Chinwetkitvanich, S., Tuntolvest, M. and Panswad, T., 2000. Anaerobic Decolorisation of Reactive Dye bath Effluents By a Two Stage UASB System With Tapioca as a Co-Substrate. *Water Research*, 34, 8, 2223-2232.
- Çiçek, F., 2007. Buğday Kepeği İle Reaktif Mavi 19 ve Reaktif Sarı 145 Boyalarının Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Elazığ.
- Correia, V.M., Stephenson T. and Judd, S.J., 1994. Characterisation of Textile Wastewaters: A Review. *Environmental Technology*, 15, 917-929.
- Coughlin, M. F. Kinkle, B. K. Tepper, A. and Bishop, P. L., 1997. Characterisation of Aerobic Azo-Dye Degrading Bacteria and Their Activity in Biofilms. *Water Science and Technology*, 36, 1, 215-220.
- Çubukçu, H. E., 1998. Krom(VI), Bakır(II), Demir(II) İyonlarının Tek ve Çok Bileşenli Metal Sistemlerinde R. arrhizus'la Biyosorpsiyonunun Sürekli Karıştırmalı Kaplarda İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Daneshvar, N., Rabbani M., Modirshahla N. and Behnajady M.A., 2004. Kinetic modelling of photocatalytic degradation of Acid Red 27 in UV/TiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry process*, 168, 39-45.
- Duygulu, Y. B. ve Atımtay, A., 2004. Bazik Boyaların Sulu Çözeltilerden Bazalt Tüfleri Üzerine Adsorbsiyonu. İ.T.Ü. 9. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu, İstanbul.
- Fu, Y. and Viraraghavan T., 2000. Removal of a Dye from an Aqueous Solution by the Fungus *Aspergillus Niger*. *Water Quality Res J Can*; 35, 95–111.
- Fu, Y. and Viraraghavan T., 2001. Fungal Decolourization of Wastewaters: a review. *Bioresource Technology*; 79, 251–62.
- Fu, Y. and Viraraghavan T., 2002. Removal of Congo Red from an Aqueous Solution by Fungus *Aspergillus Niger*. *Advances Environmental Research*, 7, 239–47.
- Gallagher, K.A. and Healy M.G., 1997. Biosorption of Synthetic Dye and Metal İons from Aqueous Effluents Using Fungal Biomass. *Global Environmental Biotechnology*, UK: Elsevier, 27–50.
- Gemeay, A.H., El-Ghrabawy, G.R. and Zaki, A.B., 2007. Kinetics of the Oxidative Decolorization of Reactive Blue-19 by Acidic Bromate in Homogeneous and Heterogeneous Media, *Dyes Pigments*, 73, 90-97.
- Ghoreishi, S.M. and Haghighi R., 2003. Chemical Catalytic Reaction and Biological Oxidation for Treatment of Non-Biodegradable Textile Effluent, *Chemical Engineering Journal*, 95, 163-169.

- Gong, R., Ding Y., Li M., Yang C., Liu H. and Sun Y., 2005. Utilization of Powdered Peanut Hull as Biosorbent for Removal of Anionic Dyes from Aqueous Solution. *Dyes and Pigments*, 64:187-192.
- Güngörmedi, G., 2009. *Trametes Versicolor* Biyokütlesi İle Reaktif Red 198 Boyar maddesinin Biyosorpsiyonu. *Osmangazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 22, 2, Eskişehir.
- Hızırıcıoğlu, N., 1999. Model Çözeltilerde Patulin Uzaklaştırılmasında Aktif Karbon Adsorpsiyonu Kinetiğinin Kesikli ve Sürekli Sistemlerde, İncelenmesi ve Matematiksel Modellemesi. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Hu, T. L., 1992. Sorption of Reactive dyes by *Aeromonas* Biomass. *Water Sci Technol*, 26, 357–66.
- Hu, T. L., 1996. Removal of Reactive Dyes from Aqueous Solution by Different Bacterial Genera. *Water Sci. Technol*, 34, 89–95.
- Kang, S.F. and Chang, H.M., 1997. Coagulation of Textile Secondary Effluents With Fenton's Reagent. *Water Science and Technology*.
- Kapdan, İ.A. ve Kargı, F., 2000. Atıksulardan Tekstil Boyar Maddesinin *Coriolus Versicolor* ile Dolgulu Kolon Reaktörde Giderimi. *İ.T.Ü. 7. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu*, İstanbul.
- Karcher, S. Kornmüller, A. and Jekel, M., 1999. Removal of Reactive Dyes By Sorption/Complexation With Cucurbituril. *Water Science and Technology*, 40, 425-433.
- Kargı, F. ve Özmihçi S., 2004. Biosorption Performance of Powdered Activated Sludge for Removal of Different Dyestuffs. *Enzyme and Microbial Technology*, 35, 267-271.
- Kasan, H.C. ve Stegmann, P., 1987. Intracellular Bioaccumulation Of Zinc by an *Enterobacter* Species. Department of Microbiology, University of Witwatersrand, Johannesburg, *Microbios*, 51, 207, 89-96, South Africa.
- Knapp, J.S. and Newby P.S., 1999. The Decolorization of a Chemical Industry Effluent by White-rot Fungi. *Water Research*, 33, 2, 575-577.
- Kocaer O. ve Alkan U., 2002. Boyar Madde İçeren Tekstil Atıksularının Arıtımı, Uludağ Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü.
- Kocyigit, H. ve Kılıç A., 2010. Lead Inhibition On Urea Hydrolyzing Microorganisms Under Batch Conditions. *Biotechnology & Biotechnological Equipment*, 24, 4, 2085-2091.
- Kurbanova, R., vd. 1998. *Boya ve Tekstil Kimyası ve Teknolojisi*, Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Yayınları, Konya.
- Leloğlu, N., Rumen Mikroflorasının Üreaze Aktivitesi Üzerinde Çalışmalar, Rumen Özsuyunda Üreaze Aktivitesi, Uçucu Yağ Asitleri Konsantrasyonu ve Canlı Bakteri Sayısında Değişiklikler. Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Mikrobiyoloji Kürsüsü.
- Machenbach, I., 1998. Membrane Technology for Dyehouse Effluent Treatment. *Membrane Technology*, 96, 7-11.

- Müjde, B. ve Özer, A., 2003. Şeker Pancarı Küspesi Karbonizasyon Ürünü ile Sulu Çözeltilerden Cd(II) İyonlarının Adsorpsiyonu. F.Ü. Fen ve Mühendislik Dergisi 152, 233-243.
- Namasivayam, C. and Kavitha D, 2002. Removal of Congo Red from Water by Adsorption on to Activated Carbon Prepared from Coir Pith, an Agricultural Solid waste. Dyes and Pigments, 54, 47-58.
- Naumczyk, J. Szyprkiewicz, L. and Zilio-Grandi, F., 1996. Electrochemical Treatment of Textile Wastewaters. Water Science and Technology, 34, 11, 17-24.
- Nigam, P., Banat, İ. M., Singh, D. and Marchant, R., 1996. Microbial Process for the Decolorization of Textile Effluent Containing Azo, Diazo and Reactive Dyes. Process Biochemistry, 31, 5, 435-442.
- O'Mahony T., Guibal E. and Tobin J. M., 2002. Reactive Dye Biosorption by Rhizopus Arrhizus Biomass. Enzyme Microbial Technology, 31, 456– 63.
- Ömeroğlu, Ç., 2007. Reaktif Mavisi Boyar maddelerin Orgono Kil Üzerine Adsorpsiyonunun İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı.
- Oneill, C., Hawkws, F. R., Hawkws, D. L., Esteves, S. and Wilcox, S. J., 2000. Anaerobic-Aerobic Biotreatment of Simulated Textile Effluent Containing Varied Ratios of Starch and Azo Dye. Water Research, 34, 8, 2355-2361.
- Oneill, C., Lopez, A., Esteves, S., Hawkes, F. R., Hawkes, D.L. and Wilcox, S., 2000. Azo Dye Degredation in an Anaerobic-Aerobic Treatment System Operating on Simulated Textile Effluent. Applied Microbiology and Biotechnology, 53, 249-254.
- Özkırım, İ., 2002. Doğal zeolitlerde azot adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 72 s., Eskişehir.
- Palma, C. Moreira, M.T. Mielgo, I. Feijoo, G. and Lema, J. M., 1999. Use of Fungal Bioreactor As a Pretreatment or Post Treatment Step For Continuous Decolorisation of Dyes, Water Science and Technology, 40, 8, 131-136.
- Pelegri, R., Zamora, P.P., Andrade, A.R., Reyes, J. and Duran, N., 1999. Electrochemically Assisted Photocatalytic Degredation of Reactive Dyes. Applied Catalysis B: Environmental, 22, 83-90.
- Perkins, W.S., Walsh, W.K., Reed I.E. and Namboodri, C.G., 1995. A Demonstration of Reuse of Spent Dyebath Water Following Color Removal with Ozone. Textile Chemist and Colorist, 28, 1, 31-37.
- Polman, JK. and Breckenridge CR., 1996. Biomass-Mediated Binding and Recovery of Textile Dyes From Waste Effluents. Textile Chemist and Colourist, 28, 31–5.
- Robinson, T. McMullan, G. Marchant, R. and 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.
- Rozzi, A., Antonelli, M. ve Arcari, M., 1999. Membrane Treatment of Secondary Textile Effluents For Direct Reuse. Water Science and Technology, 40, 409-416.
- Selvam, K., Swaminathan K. and Chae K.S., 2003. Decolourization of Azo Dyes and a Dye Industry Effluent by a White Rot Fungus Thelephora sp. Bioresource Technology, 88, 115-119.

- Sewekow, U., 1993. Treatment of Reactive Dye Effluents with Hydrogen Peroxide/Iron(II) Sulphate. *Melliand Textilberichte*, 74, 153-156.
- Shaw, C.B. , Carlier C.M. and Wheatley A.D., 2001. Anaerobic/Aerobic Treatment of Wastewater Using Sequencing Bath Reactor. *Water Research*; 36.
- Slokar, Y. M. and Marechal, A.M.L., 1998. Methods of Decoloration of Textile Wastewaters. *Dyes and Pigments*, 37, 4, 335-356.
- Socha, K., 1991. Treatment of Textile Effluents. *Textile Month*, 12, 52-56.
- Sponza, D., Işık, M. ve Atalay, H., 2000. Reaktif Black 5 ve Synozol Red Azo Boyalarının Anaerobik Arıtılabilirliği. I.T.Ü. 7. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu, 19-34, İstanbul.
- Strickland, A.F. ve Perkins, W.S., 1995. Decolorization of Continuous Dyeing Wastewater by Ozonation. *Textile Chemist and Colorist*, 27, 5, 11-15.
- Tatarko M. and Bumpus JA., 1998. Biodegradation of Congo Red by *Phanerochaete chrysosporium*. *Water Research*, 32, 1713–1717.
- Toprak, R., 1999. Deri Sanayi Atıksularında Kromun Doğal Zeolit Yardımıyla Adsorpsiyon Yöntemi Kullanılarak Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Tünay, O., Kabdaslı, I., Eremektar, G. and Orhon, D., 1996. Color Removal From Textile Wastewaters. *Water Science and Technology*, 34, 11, 9-16.
- Unkroth, A Wagner, V. and Sauerbrey, R., 1997. Laser-Assisted Photochemical Wastewater Treatment. *Water Science and Technology*, 35, 4, 181-188.
- Van der Zee F.P., 2002. Anaerobic Azo Dye Reduction. Doctoral Thesis, Wageningen University, Netherlands.
- Veglio, F. and Beolchini, F., 1997. Removal of Metals by Biosorption: a review. *Hydrometallurgy*, 44, 3, 301-316.
- Vlyssides, A.G. Papaioannou, D. Loizidou, M. Karlis, P.K. and Zorpas, A.A., 2000. Testing an Electrochemical Method for Treatment of Textile Dye Wastewater. *Waste Management*, 20, 569-574.
- Walker, G.M., Hansen L., Hanna J.A. and Allen S.J., 2003. Kinetics of a Reactive Dye Adsorption onto Dolomitic Sorbents. *Water Research*, 37, 2081-2089.
- Wang, C., Yediler A, Lienert D, Weang Z. and Kettrup A., 2002. Toxicity Evaluation of Reactive Dyestuffs, Auxiliaries and Selected Effluents in Textile Finishing Industry to Luminescent Bacteria *Vibrio fischeri*. *Chemosphere*, 46, 339-344.
- Waranusantigul, P., Pokethitiyook P., Kruatrachue M. and Upatham E.S., 2003. Kinetics of Basic Dye (methylene blue) Biosorption by Giant Duckweed (*Spirodela polyrrhiza*). *Environmental Pollution*, 57, 124-132.
- Weber, E.J. and Stickney, V.C., 1993. Hydrolysis Kinetics of Reactive Blue 19-vinyl sulfone. *Water Research*., 27, 1, 63-67.
- Willmott, N., Guthrie, J. ve Nelson, G., 1998. The Biotechnology Approach to Colour Removal from Textile Effluent. *Journal of the Society of Dyers and Colorists*, 114, 38-41.
- Wu, J. and Wang, T., 2001. Ozonation of Aqueous Azo Dye In a Semi-Batch Reactor. *Water Research*, 35, 4, 1093-1099.

- Yalçuk, A., 1999. Sürekli karıştırmalı reaktörlerde *Rhizopus arrhizus* ile çoklu metal karışımlarında yarışmalı biyosorpsiyonun incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 167 s., Ankara.
- Yörükoğulları, E., 1997. Doğal Zeolitlerde Fiziksel Adsorpsiyon Uygulamaları. Anadolu Üniv. Yayınları, 988, 58 s., Eskişehir.
- Zhou,W., Zimmermann W., 1993. Decolourization of Industrial Effluents Containing Reactive Dyes by Actinomycetes. FEMS Microbiology Letters, 107, 157–62.

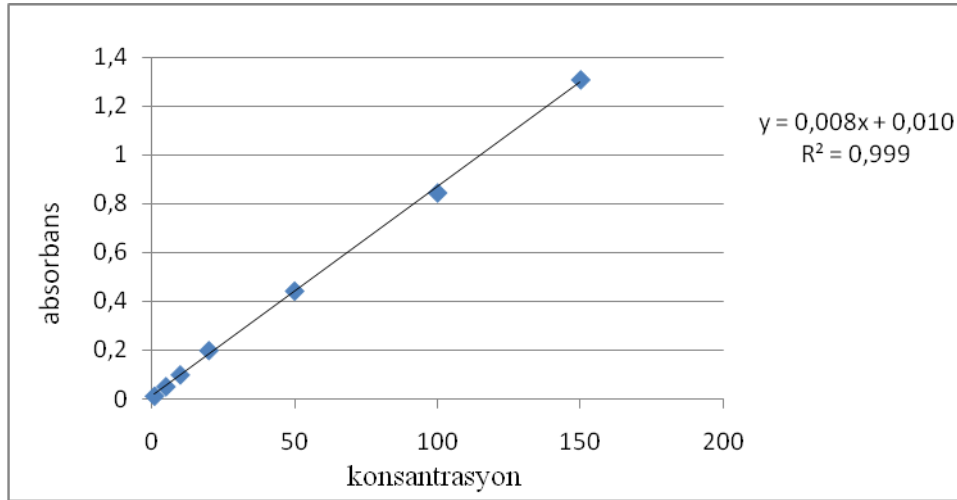
EKLER

Şekil.EK.1. Reaktif Mavi 19 Kalibrasyon Eğrisi Grafiği

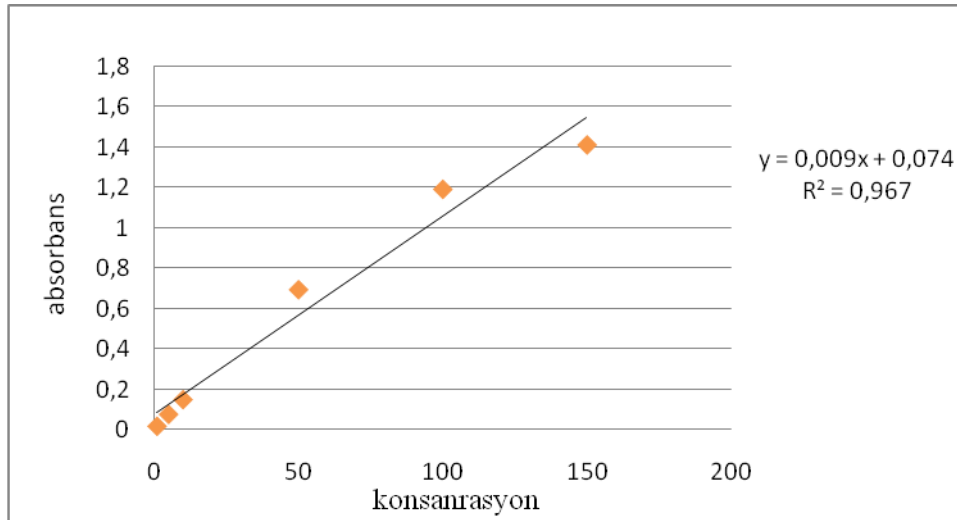
Şekil.EK.2. Reaktif Sarı 145 Kalibrasyon Eğrisi Grafiği

Şekil.EK.3. Reaktif Kırmızı 198 Kalibrasyon Eğrisi Grafiği

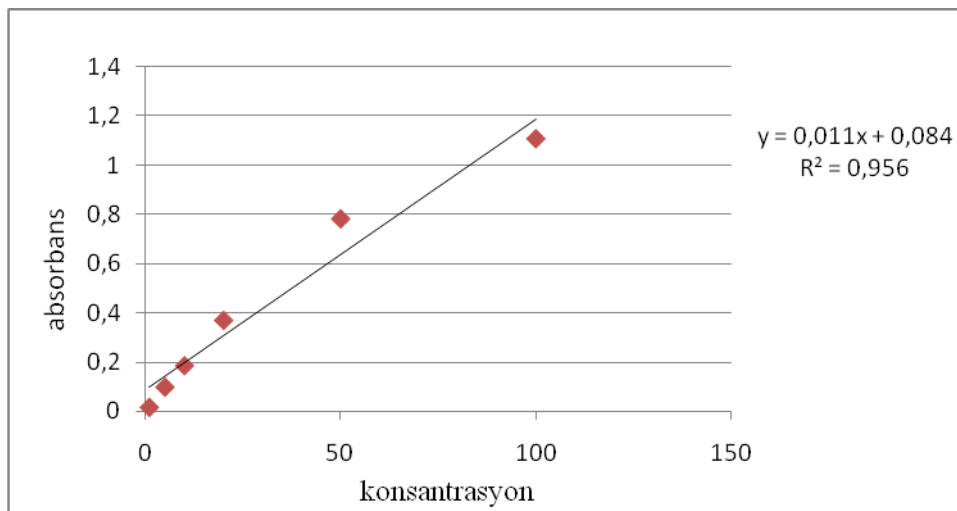
EK 1.



Şekil.EK.1.1. Reaktif Mavi 19 Kalibrasyon Eğrisi Grafiği



Şekil.EK.1.2. Reaktif Sarı 145 Kalibrasyon Eğrisi Grafiği



Şekil.EK.1.3. Reaktif Kırmızı 198 Kalibrasyon Eğrisi Grafiği

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : ESRA MANAV
Doğum Yılı : 01.01.1985

Eğitim Bilgileri (Kurum ve Yıl)

Lise : Afyonkarahisar Anadolu Öğretmen Lisesi (2003)

Lisans : Selçuk Üniversitesi
Mühendislik – Mimarlık Fakültesi
Çevre Mühendisliği Bölümü (2009)

Yüksek Lisans : Aksaray Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi
Çevre Mühendisliği Bölümü

İletişim Bilgileri

Adres : Barbaros Mah. Küp Çeşme Sok. No: 8/A PK:03100
Afyonkarahisar/ Merkez

Telefon : 0 272 215 85 31 gsm: 0530 920 94 32

E-posta : esra_manav_cevre@hotmail.com