

**T.C.**  
**HİTİT ÜNİVERSİTESİ**  
**LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**  
**KİMYA ANABİLİM DALI**

**KESTANE KABUĞU/ NANO- Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> BİYOKOMPOZİTİ İLE SULU  
ÇÖZELTİLERDEN PARLAK MAVİ G BOYAR MADDESİNİN  
GİDERİMİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**COŞKUN ÖZALTAN**

**ÇORUM 2021**



**KESTANE KABUĞU/ NANO- Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> BİYOKOMPOZİTİ İLE SULU  
ÇÖZELTİLERDEN PARLAK MAVİ G BOYAR MADDESİNİN GİDERİMİ**

**COŞKUN ÖZALTAN**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**TEZ DANIŐMANI**

**Dr. Öğr. Üyesi İlknur TOSUN SATIR**

**ÇORUM 2021**

Coşkun ÖZALTAN tarafından hazırlanan “Kestane Kabuğu/Nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Biyokompoziti ile Sulu Çözeltilerden Parlak Mavi G Boyar Maddesinin Giderimi” adlı tez çalışması 13/01/2021 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Aysel KOÇ DEMİR .....

Dr. Öğr. Üyesi İlknur TOSUN SATIR .....

Dr. Öğr. Üyesi Çiğdem DÖNMEZ GÜNGÜNEŞ .....

Hitit Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun ..... tarihli ve ..... sayılı kararı ile Coşkun ÖZALTAN'ın Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans derecesi alması onanmıştır.

Prof. Dr. Muhammed Asif YOLDAŞ  
Enstitüsü Müdür V.

## **TEZ BEYANI**

Tezdeki tüm bilgiler, etik davranış, kural ve ilkelerine aynı şekilde tez yazım kurallarına uygun bir şekilde sunarak hazırlanmıştır. Çalışmamın dahilinde bana ait olmayan bilgilere yer verdiğimde atıfta bulunduğumu ve göstermiş olduğum kaynakları kaynakça kısmında belirttiğimi beyan ederim.

COŞKUN ÖZALTAN

# KESTANE KABUĞU/ NANO- Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> BİYOKOMPOZİTİ İLE SULU ÇÖZELTİLERDEN PARLAK MAVİ G BOYAR MADDESİNİN GİDERİMİ

COŞKUN ÖZALTAN

HİTİT ÜNİVERSİTESİ  
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

Ocak 2021

## ÖZET

Bu çalışmada, doğada bol miktarda bulunan kestane kabuğu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ile bir araya getirilmiş ve tekstil endüstrisinde kullanılan Parlak Mavi G (PMG) boyar maddesinin sulu çözelti ortamından uzaklaştırılmasında biyosorban olarak kullanılabilirliği incelenmiştir. Biyosorpsiyon koşullarını belirlemek için kesikli sistemde; çözelti pH'ı, sıcaklık, biyosorban miktarı, temas süresi, sürekli sistemde ise; akış hızı, biyosorban miktarı ve kırılma noktası parametreleri araştırılmıştır.

Çalışmada deneysel verilerden elde edilen sonuçlar kinetik ve izoterm modeller ile değerlendirilmiştir. Kestane kabuğu/ Nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (KK/N-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) biyosorbanın SEM, Mösbauer, BET, Zeta potansiyeli ve FTIR ile karakterizasyonu yapılmıştır. Optimum biyosorpsiyon koşullarında KK/N-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>' nün gerçek atıksu ortamındaki biyosorpsiyon performansı araştırılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Biyosorpsiyon, PMG, Kestane kabuğu, Manyetit, Atıksu

**REMOVAL OF BRILLIANT BLUE G DYE FROM AQUEOUS  
SOLUTIONS WITH CHESTNUT SHELL/ NANO- Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> BIOCOSMPOSITE**

COŞKUN ÖZALTAN

HİTİT UNIVERSITY  
GRADUATE EDUCATION INSTITUTE

January 2021

**ABSTRACT**

In this study, Chestnut shell, which is abundant in nature, was magnetically modified and its use as a biosorbent in the removal of Brilliant Blue G (BBG) dye, used in the textile industry, from aqueous solutions was investigated. In order to determine biosorption conditions in the batch system the parameters; solution pH, temperature, amount of biosorbent, contact time were studied whereas in the continuous system the parameters; flow rate, amount of biosorbent and breaking point were studied.

The results obtained from experimental data in the study were evaluated using kinetic and isotherm models. Chestnut shell/Nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (CS/N-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) biosorbent was characterized by SEM, Mössbauer, BET, Zeta potential and FTIR techniques. The biosorption performance of CS/N-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> in the real wastewater environment was investigated under the optimum biosorption conditions.

**Keywords:** Biyosorption, BBG, Chestnut husks, Magnetic, Wastewater

## TEŞEKKÜR

Tezimin hazırlanma sürecinde, tüm çalışmalarımda bilgi ve tecrübesiyle bana sürekli olarak yardımcı olan, her konuda hiçbir zaman destek ve yardımlarını esirgemeyen, samimiyetini her daim hissettiğim çok değerli danışman hocam Sayın Dr. Öğr. Üy. İlknur TOSUN SATIR'a tüm içtenliğimle saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım.

Bilgi ve önerileri ile çalışmalarım boyunca yardım ve katkılarıyla her zaman desteğini hissettiren hocalarım Sayın Dr. Öğr. Üyesi Çiğdem DÖNMEZ GÜNGÜNEŞ, Prof. Dr. HAKAN GÜNGÜNEŞ ve Prof. Dr. DURSUN ALİ KÖSE' ye en içten teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen her zaman yanımda olan babam İsmet ÖZALTAN ve annem Dilek ÖZALTAN'a sonsuz teşekkürlerimi ve minnettarlığımı sunarım.

Çalışmalarım boyunca yanımda olan, desteği ve dostluğuyla kendimi iyi hissetmemi sağlayan arkadaşım Merve AKIŞ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Coşkun ÖZALTAN

Bu tez çalışmasına, FEF19001.18.006 numaralı proje kapsamında vermiş oldukları destekten dolayı, Hitit Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğüne teşekkür ederiz.

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET .....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER .....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xii
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	xiii
SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xv
1. GİRİŞ .....	1
2. BOYARMADDELER .....	7
2.1. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması .....	8
2.1.1. Çözünürlüklerine göre boyarmaddeler.....	8
2.1.2. Boyama özelliklerine göre boyarmaddeler .....	9
2.1.3. Kimyasal yapıya göre boyarmaddeler.....	12
3. UV_VIS GÖRÜNÜR BÖLGE MOLEKÜLER ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ .....	14
3.1. Spektrofotometrenin Bölümleri .....	16
3.1.1. Tek ışık biçimli spektrofotometreler .....	17
3.1.2. Çift ışık biçimli spektrofotometreler .....	17
3.2. Spektrofotometrelerin Analitik Uygulamaları .....	18
3.2.1. Nitel (Kalitatif) analiz .....	18
3.2.2. Nicel (Kantitatif) analiz.....	18
4. ADSORPSİYON VE BİYOSORPSİYON .....	19
4.1. Adsorpsiyon/ Biyosorpsiyon Teorisi .....	19
4.2. Biyosorpsiyon Türleri .....	19

4.2.1. Fiziksel biyosorpsiyon.....	20
4.2.2. Kimyasal biyosorpsiyon.....	20
4.2.3. İyonik biyosorpsiyon.....	20
4.3. Biyosorpsiyonu Etkileyen Faktörler .....	21
4.3.1. Biyosorbanın yüzey alanı .....	21
4.3.2. Çözelti pH'ı.....	21
4.3.3. Çözelti konsantrasyonu .....	21
4.3.4. Sıcaklık.....	22
4.3.5. Karıştırma hızı.....	22
4.4. Biyosorpsiyonda Kullanılan Parametreler .....	22
4.5. Biyosorpsiyon Kinetiği .....	23
4.5.1. Yalancı-birinci-dereceden kinetik modeli .....	24
4.5.2. Yalancı-ikinci-dereceden kinetik modeli .....	24
4.5.3. Parçacık içi difüzyon denklemi .....	25
4.6. Biyosorpsiyon İzoterm Modelleri .....	26
4.6.1. Freundlich izotermi .....	26
4.6.2. Langmuir izotermi.....	27
4.6.3. Dubinin–Radushkevich (D-R) izotermi .....	28
4.7. Biyosorpsiyon Termodinamiği .....	29
4.8. Sık Kullanılan Biyosorbanlar ve Kullanım Alanları.....	30
4.9. Biyosorpsiyon Prosesinin Uygulama Alanları ve Avantajları .....	31
5. MATERYAL VE YÖNTEM.....	34
5.1. Materyal .....	34
5.1.1. Biyosorbanın hazırlanması .....	34
5.2. KK/N-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> biyosorbanının karakterizasyonu .....	35
5.2.1. Mössbauer Spektrometresi .....	35
5.2.2. Tanecik Boyut Dağılımı ve Zeta Potansiyeli Analizi.....	35

5.2.3. BET Analizi.....	36
5.2.4. SEM YüzeY Morfolojisi ve Boyut Analizi.....	36
5.2.5. FT-IR Analizi .....	36
5.3. Boyarmadde Çözeltilerinin Hazırlanması .....	36
5.4. Kullanılan Cihazlar .....	37
5.4.1. Analitik terazi.....	37
5.4.2. pH metre.....	37
5.4.3. Etüv .....	37
5.4.4. Saf su cihazı .....	37
5.4.5. UV spektrofotometresi .....	37
5.4.6. Öğütücü .....	38
5.4.7. Santrifüj cihazı .....	38
5.4.8. Peristaltik pompa.....	38
5.5. Biyosorpsiyon Koşullarının Belirlenmesi .....	38
5.5.1. Kesikli sistemde pH'ın etkisi .....	38
5.5.2. Kesikli sistemde biyosorban miktarının etkisi .....	38
5.5.3. Karıştırma süresi ve sıcaklığın etkisi .....	39
5.5.4. Kesikli sistemde boyarmadde başlangıç derişiminin etkisi.....	39
5.5.5. Kesikli sistemde tuz etkisi.....	39
5.5.6. Kesikli sistemde biyosorpsiyon/desorpsiyon .....	39
5.5.7. Kesikli sistemde gerçek atıksu .....	40
5.5.8. Sürekli sistemde biyosorban miktarının etkisi .....	40
5.5.9. Sürekli sistemde akış hızının etkisi .....	40
5.5.10. Sürekli sistemde kırılma noktasının tayini .....	40
6. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA .....	41
6.1. Biyosorbanın Karakterizasyonu.....	41
6.1.1. Mössbauer Analizi.....	41

6.1.2. BET ve Zeta Potansiyel Analizi .....	43
6.1.3. SEM analizi .....	43
6.1.4. FTIR analizi.....	45
6.2. Kesikli Sistemde Biyosorpsiyon Çalışmaları .....	46
6.2.1. pH' ın etkisi .....	46
6.2.2. Biyosorban miktarının etkisi .....	47
6.2.3. Temas süresinin etkisi .....	48
6.2.4. Biyosorpsiyon kinetiği .....	49
6.2.5. Biyosorpsiyon izotermi .....	52
6.2.6. Gerçek atıksu uygulamaları.....	55
6.3. Sürekli Sistem Biyosorpsiyon Çalışmaları .....	55
6.3.1. Akış hızı .....	56
6.3.2. Biyosorban miktarı .....	57
6.3.3. Kırılma noktası.....	57
7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	59
KAYNAKLAR .....	61
ÖZGEÇMİŞ .....	67

**ÇİZELGELER DİZİNİ**

<b>Çizelge 2.1</b> Çözünürlüklerine göre boyarmaddeler .....	9
<b>Çizelge 6.1.</b> Mössbauer Spektrum Parametreleri ( $H_{hf}$ : Aşırı ince manyetik alan I.S: İzomer Kayma. Q.S: Kuadropol Yarıлма. W: Çizgi Genişliği $R_A$ : Nispi Alan) .....	42
<b>Çizelge 6.2.</b> KK/N-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> biyokompozitinin BET ve Zeta Potansiyel Analizi Ölçüm Sonuçları .....	43
<b>Çizelge 6.3</b> KK/N-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ile PMG biyosorpsiyonu için kinetik parametreler.....	50
<b>Çizelge 6.4</b> KK/N-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ile PMG biyosorpsiyonu için izoterm sabitleri .....	53

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1	Tekstil atıksularının görünümü .....	7
Şekil 2.2	Tekstilde Boyarmadde Kullanımı .....	8
Şekil 3.1	Ultraviyole (UV) Işın ve Çeşitlerinin Gösterimi .....	15
Şekil 3.2	Işığın ( $I_0$ ) kuvvet eni olan ( $I$ ) genişliğinden geçerek gösterimi .....	15
Şekil 3.3	Tek ışık biçimli spektrofotometre .....	17
Şekil 3.4	Çift ışık biçimli spektrofotometre .....	18
Şekil 4.1	Adsorban yüzeyinde adsorpsiyon ve desorpsiyon oluşumu .....	19
Şekil 4.2	Fiziksel biyosorpsiyonun şematik gösterimi .....	20
Şekil 4.3	Kimyasal biyosorpsiyonun şematik gösterimi .....	20
Şekil 4.4	Biyosorpsiyon kinetiğinin şematik gösterimi .....	24
Şekil 4.5	Literatürde karşılaşılan bazı biyosorbanlar a) Kitosan b) Zeolit c) Aktif karbon d) Silikajeller .....	31
Şekil 4.6	Atıksu arıtma tesisi .....	32
Şekil 5.2	KK/N- $Fe_3O_4$ biyokompozitinin hazırlanması .....	35
Şekil 6.1	KK/N- $Fe_3O_4$ Nanoparçacıklarının Mössbauer Spektrumu.....	42
Şekil 6.2	KK/N- $Fe_3O_4$ biyosorbanın SEM görüntüsü .....	43
Şekil 6.3	KK/N- $Fe_3O_4$ biyosorbanın FTIR analizi .....	45
Şekil 6.4	KK/N- $Fe_3O_4$ ile PMG biyosorpsiyonuna pH etkisi.....	47
Şekil 6.5	KK/N- $Fe_3O_4$ ile PMG biyosorpsiyonuna biyosorban miktarının etkisi .....	48
Şekil 6.6	KK/N- $Fe_3O_4$ ile PMG biyosorpsiyonuna temas süresinin etkisi.....	49
Şekil 6.7	KK/N- $Fe_3O_4$ ile PMG biyosorpsiyonu için yalancı-birinci-dereceden kinetik grafiği .....	51
Şekil 6.8	KK/N- $Fe_3O_4$ ile PMG biyosorpsiyonu için yalancı-ikinci-dereceden kinetik grafiği .....	51
Şekil 6.9	KK/N- $Fe_3O_4$ ile PMG biyosorpsiyonu için parçacık içi difüzyon grafiği.....	52
Şekil 6.10	KK/N- $Fe_3O_4$ PMG biyosorpsiyonu için Freundlich izoterm grafiği.....	54
Şekil 6.11	KK/N- $Fe_3O_4$ ile PMG biyosorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği .....	54
Şekil 6.12	KK/N- $Fe_3O_4$ ile PMG biyosorpsiyonu için D-R izoterm grafiği .....	55
Şekil 6.13	KK/N- $Fe_3O_4$ ile PMG biyosorpsiyonuna akış hızının etkisi .....	56
Şekil 6.14	KK/N- $Fe_3O_4$ ile PMG biyosorpsiyonuna biyosorban miktarının etkisi .....	57

<b>Şekil 6.15</b> KK/N-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ile PMG biyosorpsiyonuna kırılma noktası eğrisinin incelenmesi .....	58
---	----

## SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ

### Simgeler

$\epsilon$	Polanyi potansiyeli
$\beta$	Adsorbatın bir molünün başına biyosorpsiyonun ortalama serbest enerjisi ( $\text{mol}^2 \text{J}^{-2}$ )
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat derece
<b>A</b>	Absorbans
$C_0$	Başlangıç adsorbat derişimi ( $\text{mg L}^{-1}$ )
$C_d$	Denge anında çözeltide kalan madde derişimi
<b>I</b>	Örnek kabından çıkan ışık şiddeti
$I_0$	Örnek kabından giren ışık şiddeti
<b>K</b>	Kelvin sıcaklığı
$k_1$	Yalancı-birinci-dereceden hız sabiti ( $\text{dk}^{-1}$ )
$k_2$	Yalancı-ikinci-dereceden hız sabiti ( $\text{g mg dk}^{-1}$ )
$k_p$	Difüzyon sabiti (Parçacık içi)
$K_F$	Freundlich izoterm sabiti ( $\text{L g}^{-1}$ )
$K_L$	Langmuir izoterm sabiti ( $\text{L mg}^{-1}$ )
<b>L</b>	Litre
<b>m</b>	Kullanılan biyosorban miktarı (g)
<b>n</b>	Biyosorpsiyon şiddeti (birimsiz)
<b>pH</b>	Çözeltinin asitliğini veya alkalinitesini derecelendirme ölçüsü
<b>R</b>	Gaz sabit değeri ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )
$R_L$	Ayırma Faktörü (birimsiz)
<b>T</b>	Mutlak sıcaklık (K)
<b>V</b>	Çözeltinin hacmi (L)
$q_e$	Dengedeki birim biyosorbent üzerine biyosorplanan madde miktarı ( $\text{mol g}^{-1}$ )
$q_m$	Maksimum biyosorpsiyon kapasitesi ( $\text{mg g}^{-1}$ )
$\Delta G^{\circ}$	Serbest enerji değışimi
$\Delta S^{\circ}$	Entropi değeri
$\Delta H^{\circ}$	Entalpi değışimi

## Kısaltmalar

<b>KK/N-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	Kestane kabuğu/nano-manyetit
<b>CS/N-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	Chesnut Shell/nano-magnetite
<b>PMG</b>	Parlak Mavi G
<b>BBG</b>	Brillant Blue G
<b>BET</b>	Bruner, Emmet ve Teller
<b>CV</b>	Kristal viyole
<b>Co-Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	Manyetik kobalt ferrit
<b>dk</b>	Dakika
<b>DKR</b>	Dubin'in kagener radushkevich
<b>DLS</b>	Dinamik ışık saçılımı methodu
<b>EDX</b>	Enerji yayımlı X ışını analizi
<b>FTIR</b>	Fouirer dönüşümlü kızılötesi spektrofotometri
<b>GO</b>	Grafen oksit
<b>GQD</b>	Grafen kuantum noktaları
<b>IR</b>	Infrared
<b>MB</b>	Metilen mavisi
<b>MG</b>	Metilen yeşili
<b>MNP</b>	Manyetik nano partikülleri
<b>MPC</b>	Manyetik gözenekli karbon
<b>NMR</b>	Nükleer manyetik rezonans
<b>NP</b>	Nano partikül
<b>nZVI</b>	Nano sıfır değerli demir
<b>n-CaHAP</b>	Kalsiyum hidroksiapatit nano malzemesi
<b>PMMA-GO</b>	Poli metil metakrilat grafen oksit
<b>SDS</b>	Sodyum dodesil sülfat
<b>SEM</b>	Taramalı elektron mikroskobu
<b>SSA</b>	Spesifik yüzey alanı
<b>TEM</b>	Geçirimli elektron mikroskobu
<b>UV</b>	Ultraviyole
<b>XRD</b>	X ışını kırınım analizi

## 1. GİRİŞ

Gelişen teknolojinin yaşamımıza getirdiği konfor yanında, doğaya ve çevreye verdiği kirliliğin boyutuda hızla artmaktadır. Çeşitli kaynaklardan çıkan radyoaktif, katı, sıvı ve gaz halindeki kirletici maddelerin hava, su ve toprakta yüksek oranda birikmesi çevre kirliliğinin oluşmasına neden olmaktadır. Sanayileşme ve kentleşme çevre kirliliğinin en önemli nedenlerindedir. Günümüzde sanayileşmenin ulaştığı aşama, çevre kirliliğine karşı bilinçli bir şekilde önlem almayı gerektirmektedir. Çevre kirliliğinin artması, kirletici etkilerin doğrudan insan sağlığı üzerinde yarattığı olumsuz sonuçlar nedeniyle çevre kirliliğinin önlenmesi üzerine yapılan çalışmalar önem kazanmaktadır (Hamutoğlu ve ark., 2012).

Nüfus artışı ve endüstri alanındaki ilerlemeler ve insan faaliyetleri sonucu nedeniyle yüzey sularında oluşan kirlilikler oldukça büyük problemler yaratmaktadır. Kirleticilerin büyük bir kısmı organik yapılu karmaşık bileşikler ve ağır metal kirlilikleridir. Kontrolsüz bir şekilde doğaya atılan kimyasal endüstriyel maddeler ve temizlik ürünleri suların kirlenmesine sebep olmaktadır. Su kirliliği sonucu, ekolojik düzen bozulur ve suda yaşayan canlıların toplu ölümleri ile soyları tükenir. Tarımda ise kirli sular nedeniyle verimli ürünler elde edilemez. Suların kirlenmesiyle birçok bulaşıcı hastalık ortaya çıkar. Dolayısıyla kirli suların temizlenmesi canlı sağlığı bakımından son derece önemlidir (Orbak, 2009).

Endüstriyel atık sularda bulunan boyar madde ve ağır metallerin giderimi için birçok fiziksel ve kimyasal yöntem vardır. Bunlardan literatürde en çok karşılaşılanlar; membran filtrasyonu, ultra filtrasyon, nanofiltrasyon, aerobik yöntem, filtrasyon, elektrokimyasal yöntemler, ters osmoz, kimyasal oksidasyon, iyon değişimi, adsorpsiyon ve biyosorpsiyondur. Uygulamadaki kolaylığı ve düşük maliyetli olması nedeniyle adsorpsiyon-biyosorpsiyon yönteminin diğer yöntemlere göre üstünlükleri vardır (Gong ve ark., 2005).

Aktif karbonlar, grafen ve polimerik membranlar boyaların giderilmesi için sıkça kullanılan adsorbanlardandır. Bu adsorbanlar ile yapılan çalışmalarda oldukça yüksek performanslar elde edilmesine rağmen yüksek maliyetli olmaları sebebiyle alternatif adsorbanların geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Tekstil endüstrisinde kullanılan

boyarmaddelerin yüksek verimle gideriminin sağlanması adsorban ve adsorbat özelliklerine bağlıdır. Manyetik nanoparçacıklar, geniş yüzey alanlarından dolayı yüksek verimli bir adsorpsiyon gerçekleştirirler ve atık su arıtımında yaygın olarak kullanılırlar (Damasceno, da Silva ve de Araújo, 2020).

Srivastava ve arkadaşları (2011), Ni (II) iyonlarının uzaklaştırılması için sol gel yöntemi ile nanoalümina tozu sentezlemişlerdir. Adsorpsiyon koşullarının belirlenmesi için pH, adsorban miktarı, temas süresi ve sıcaklık gibi parametreleri incelemişlerdir. Ni (II) iyonlarının çözelti ortamından uzaklaştırılmasında %99 verim elde etmişlerdir (Srivastava ve ark., 2011).

Sulu ve yağlı sistemlerden civanın uzaklaştırılmasında kitosan kaplı manyetik nanopartiküllerin kullanıldığı bir çalışmada, nanopartiküllerin karakterizasyonu TEM, DLS, UV-Vis ve FTIR teknikleri ile araştırılmıştır. Civa iyonlarının uzaklaştırılmasında adsorpsiyon koşullarının belirlenmesi için, pH, sıcaklık, kitosan derişimi gibi parametreler incelenmiştir. Böylece sulu çözelti ortamından civa iyonlarının uzaklaştırılmasında yüksek verimli bir nanoadsorban elde edilmiştir (Nasirimoghaddam, Zeinali ve Sabbaghi, 2015).

Sulu çözeltilerden nitrat iyonlarının uzaklaştırılmasında nanoalümina adsorban olarak araştırıldığı bu çalışmada, XRD, FTIR, BET, SEM gibi teknikler ile adsorbanın yüzey analizleri yapılmıştır. Temas süresi, pH, sıcaklık gibi parametreler incelenmiş ve deneysel verilerin Langmuir izoterm modeline uyduğu tespit edilmiştir. Nano alüminanın sulu çözeltilerden nitrat uzaklaştırılması için yüksek potansiyel bir adsorban olduğu gözlemlenmiştir (Bhatnagar ve Sillanpää, 2011).

Farklı ortalama parçacık boyutlarına sahip olarak sentezlenen Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (manyetit) nano parçacıklarının, Ni (II), Cd (II), Cu (II) ve Cr (IV) gibi metal iyonlarının atıksu ortamından giderimi araştırılmıştır. Çalışmada, çözelti pH'ı, temas süresi, adsorban miktarı, sıcaklık gibi parametreler incelenmiştir. Birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanan nanopartiküllerin adsorpsiyon kabiliyetinin partikül büyüklüğünün azalması veya yüzey alanının artırılmasıyla artmış olduğu görülmüştür (Shen ve ark., 2009).

Hu ve arkadaşları (2010), MgO nanoplakaları ile atık sudan boya giderimini incelemişlerdir. MgO nanoplakaların kalınlığının 3 ile 5 nm aralığında olduğunu ve 198 m<sup>2</sup> lik ortalama spesifik yüzey alanına (SSA) sahip olduğunu gözlemlemişlerdir. Kongo kırmızısı ve reaktif parlak kırmızı X<sub>3</sub>B azo boyalarının çözelti ortamından giderimini araştırmışlardır. Adsorpsiyon çalışmalarının farklı boya konsantrasyonlarında, çözelti pH' ında, tuz konsantrasyonunda ve sıcaklıklarda incelemişlerdir (J. Hu ve ark., 2010).

Sulu çözeltilerden florürün uzaklaştırılmasında, Mg katkılı nano ferrihidrit'in kullanıldığı bir çalışmada, TEM ve SAED sonuçlarında florür iyonlarının adsorpsiyonundan sonra parçacıkların daha iyi bir kristallığe sahip olarak dağıldığı görülmüştür. Deneysel olarak hesaplanan biyosorpsiyon kapasitesi 64 mg g<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur. Bu sayede florür giderimi için %90 verimle çalışan bir adsorban geliştirilmesini sağlamışlardır (Mohapatra ve ark., 2012).

Cd<sup>2+</sup> 'nin uzaklaştırılması için, nano sıfır değerli demir (nZVI) partiküllerinin kullanıldığı diğer bir çalışmada, kullanılan nanomalzemenin kirleticilerin çıkarılmasında etkili bir adsorban olduğu bulunmuştur. Kadmiyumun kirlenmiş su kaynağından uzaklaştırılmasında sıcaklığın artması ile adsorpsiyon kapasitesinin arttığını gözlemlemişlerdir. Adsorpsiyon verilerinin Langmuir izotermine uyum sağladığı ve EDX analizinde nZVI parçacıklarının Cd<sup>2+</sup> iyonları tarafından adsorbe edildiği sonucunu bulmuşlardır (Boparai, Joseph ve O'Carroll, 2011).

Awual ve arkadaşları (2018), atıksu örneklerinden kadmiyum (II) iyonlarının uzaklaştırılmasında nanokompozit malzemeler olarak adlandırılan mezoporöz silikayı adsorban olarak kullanmışlardır. Adsorpsiyon verimi üzerine çözelti pH' sı, temas süresi gibi parametreleri araştırmışlardır. Cd (II) iyonlarının eklenmesiyle nanokompozit malzemelere çıplak gözle gözlenen mükemmel bir renk sağlamışlardır. Gerçek atık su örneklerinde saha uygulamasında Cd (II) iyonlarının uzaklaştırılmasında %93' ün üzerinde bir verim elde etmişlerdir (Awual ve ark., 2018).

Pb (II) iyonlarının sulu çözeltilerden çıkarılması için 50 ila 57 nm arasında değişen partikül boyutuna sahip kalsiyum hidroksiapatit (n-CaHAP) nano malzemesinin kullanıldığı bu çalışmada, farklı deney koşulları altında kesikli bir reaktörde deneyler gerçekleştirilmiştir. pH, başlangıç Pb<sup>2+</sup> iyon konsantrasyonu ve adsorban miktarı gibi parametrelerinin adsorpsiyon üzerine etkilerini araştırmışlardır. Ayrıca, Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich izoterm modelleri ile deneysel veriler değerlendirilmiştir. Pb<sup>2+</sup> iyonlarının n-CaHAP üzerine adsorpsiyonunun Langmuir izoterm modeline uyum sağladığını görmüşlerdir. Pb<sup>2+</sup> iyonları için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 769.23 mg g<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur (Mousa, Ammar ve Ibrahim, 2016).

Reaktif Kırmızı 120 boyasının nano-alümina kullanarak sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için yapılan bu çalışmada, pH, temas süresi, boya derişimi ve adsorban miktarının adsorpsiyon prosesi üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Maksimum adsorpsiyon etkinliğini pH=3' te gözlemlemişlerdir. Bununla birlikte, adsorban miktarının artmasıyla, boya çıkarma etkinliği artmış, birim kütle başına adsorbe edilen boya miktarının (mg g<sup>-1</sup>) azalmış olduğunu gözlemlemişlerdir. Deneysel verilerin Yalancı-ikinci-dereceden kinetik modeline ve Langmuir izoterm modeline uyum sağladığını görmüşlerdir. Mevcut çalışmanın sonucu olarak, nano-alüminanın, Reaktif Kırmızı 120' nin sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında etkili bir adsorban olduğunu ortaya koymuşlardır (Nadafi ve ark., 2014).

Keyhanian ve arkadaşları, katyonik bir boya olan metil morunun etkili bir biçimde sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için, kimyasal çökeltme yöntemiyle Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> manyetik nanopartiküllerini (MNP) sentezlemişlerdir. Sentezlenmiş olan MNP' leri, XRD ve SEM teknikleri ile karakterize etmişlerdir. MNP'leri metil morunu uzaklaştırmak için sodyum dodesil sülfat (SDS) ile modifiye etmişlerdir. Boyayı uzaklaştırmak için pH, sıcaklık, konsantrasyon, karıştırma hızı parametrelerini incelemişlerdir. Metil moru adsorpsiyonu için kinetik çalışmaların, ikinci dereceden kinetik model ile desteklendiğini görmüşlerdir. Boya adsorpsiyonu denge verileri için Langmuir izoterm modeline uyum sağladığını ve maksimum adsorpsiyon kapasitesini 416 mg g<sup>-1</sup> olarak hesaplamışlardır. SDS kaplı olan manyetik nanopartiküllerin,

boyaların sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için ucuz ve etkili bir adsorban olarak kullanabileceklerini görmüşlerdir (Keyhanian ve ark., 2016).

Rajabi ve arkadaşları, Malakit Yeşili (MG) boyarmaddesinin uzaklaştırılması için poli (metil metakrilat) / grafen oksit-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (PMMA/GO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) ve poli (metil metakrilat)/grafen oksit (PMMA/GO) nanokompozitleri ile MG boya adsorpsiyonu için, 35 dakika gibi kısa bir sürede adsorpsiyon dengesi kurulmuştur. Boyanın her iki adsorban tarafından optimum adsorpsiyonunu 298 K' de gerçekleştirmişlerdir (Rajabi, Mahanpoor ve Moradi, 2019).

Mısır samanından elde ettikleri biyokömür ile nZVI manyetik kompozitinin (nZVI/BC) hazırlandığı bu çalışmada, Malakit Yeşil (MG) boyarmaddesinin adsorpsiyon koşulları araştırılmıştır. nZVI/BC kompozitini TEM, XPS, TGA, FTIR, XRD ve zeta potansiyeli ile karakterize edilmiştir. Deneysel veriler Langmuir izoterm ve yalancı-ikinci-derece kinetik modeli ile uyum göstermişlerdir. MG'nin nZVI / BC kompozit üzerine çıkarılması işlemi için adsorpsiyon mekanizması yoluyla ve oksidatif bozunma mekanizmalarını takip ederek incelemişlerdir (Eltaweil ve ark., 2020).

Sulu çözelti ortamından uzaklaştırılması için fenol ve 4-nitrofenol gibi fenolik bileşiklerin kullanıldığı bu çalışmada, manyetik gözenekli karbon (MPC) adsorban olarak kullanılmıştır. Adsorpsiyon deneyleri için kullanılan MPC'nin yapısını farklı teknikler ile karakterize etmişlerdir. Adsorpsiyon koşulların belirlenebilmesi için başlangıç konsantrasyonu, adsorban miktarı ve pH'ın uzaklaştırma verimliliği üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve tekrarlanabilirlik gibi avantajları MPC'nin sulu çözelti ortamından fenolik türlerin giderimi için oldukça güvenilir bir malzeme olduğunu söylemişlerdir (Tran ve ark., 2020).

Quansah ve arkadaşları (2020), metilen mavisini (MB) ve kristal viyole' yi (CV) sulu çözeltilerden uzaklaştırmak için pirinç kabuğunun adsorban olarak kullanılabilirliği üzerine çalışmışlardır. MB ve CV için adsorpsiyon kapasitesini sırasıyla 24,48 - 25,46 mg g<sup>-1</sup> olarak hesaplamışlardır. Langmuir izoterm modelinin her iki boya

adsorpsiyonu ile iyi uyum sağladığını görülmüştür. Çözelti pH'ı 4' ten 10' a çıkarıldığında kapasitenin arttığı bulunmuştur (Quansah ve ark., 2020).

Bu çalışmada, tekstil endüstrisinde kullanılan Parlak Mavi G (PMG) boyarmaddesinin atık su ortamından uzaklaştırılması için, kestane kabuğu/nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (KK/N-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) biyokompozitinin kullanılabilirliği araştırılmıştır. Bu amaçla manyetik özellik kazandırılan kestane kabukları ile başlangıç çözelti pH'ı, sıcaklık, biyosorban miktarı, temas süresi, iyonik şiddet kesikli sistemde; akış hızı ve biyosorbanın miktarı ve kırılma noktası gibi parametreler de sürekli sistemde incelenmiştir. Ayrıca deneysel çalışmalardan elde edilen veriler kinetik ve izoterm modelleri ile değerlendirilmiştir.

## 2. BOYARMADELER

İlk çağlardan beri çevremizdeki birçok nesneyi onu güzelleştirmek ve korumaya yönelik yapılan kaplamaya boya denir. Boyarmaddeler ise, bazı tekstil malzemelerini kalıcı olarak renklendiren maddelere denir.



**Şekil 2.1** Tekstil atıksularının görünümü

Boya anorganik, boyarmaddeler ise organik yapılardadır. Doğal olan anorganik boyalar,  $Fe_2O_3$ ,  $HgS$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $Pb_3O_4$ , grafit gibi maddeler örnektir. Doğal kökenli olan boyarmaddeler genelde sentetiktir. Genellikle hayvanların derileri, hayvanların salgı bezleri, bitkilerde tohum ve köklerdeki gibi kısımlarından mikroorganizmalardan basit kimyasal işlemler sonucunda doğal boyalar elde edilirler (Başer ve İnancı, 1990).

Doğal boyalar, on dokuzuncu yüzyıla kadar tek renk kaynağı olup oldukça önem arz etmekteydi. Daha sonra sentetik boyaların kullanılmasıyla endüstriyel ölçekte en sık kullanılan sentetik boyalar arasında Azo boyaları yer almaktadır. Azo boyaları ile birçok ucuz sentetik pigment ortaya çıkmıştır. Fakat sentetik boyaların artması ile birlikte çevresel kaygılar artmış olmaktadır. Dolayısıyla çevre ile daha yüksek uyumluluğa sahip doğal boyalara talep artmaktadır. Son yıllarda, doğal renkler olarak mikrobiyal pigmentlerden doğal renk elde etme potansiyeli artmış olmak ile birlikte bakteriyel pigment üretiminin çoğu Ar-Ge aşamasındadır. Bu nedenle bakterilerden pigment üretimindeki çalışmalar, özellikle maliyeti azaltabilen ve endüstriyel üretime uygulanabilirliğini arttıracak bir yol olmuştur (Ahmad ve ark., 2012).

Sentetik boyarmaddeler yaygın olarak tekstil, kağıt, matbaa ve boyahanelerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu endüstrilerin atık suları oldukça renklidir ve bu atıkların sulara atılması çevreye zarar verir. Atık suların taşınması, bu tür arıtma işlemlerinde zorluk nedeniyle karmaşık bir sorundur. Boyalar, sucul yaşamdaki fotosentetik aktiviteyi önemli ölçüde etkileyebilir (Vasanth Kumar, Ramamurthi ve Sivanesan, 2006).



**Şekil 2.2** Tekstilde Boyarmadde Kullanımı

## **2.1. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması**

Boyarmaddeler; çözünürlüklerine, kimyasal yapılarına ve boyama özelliklerine göre üç sınıfa ayrılır.

### **2.1.1. Çözünürlüklerine göre boyarmaddeler**

Çözünürlüklerine göre boyar maddeler suda çözülmüş olan ve suda çözünmemiş olan boyarmaddeler olarak ikiye ayrılır (Başer ve İnancı, 1990).

#### **2.1.1.1. Suda çözünen boyarmaddeler**

Boyarmaddenin sentezi sırasında suda çözünen grup içermiyorsa, daha sonra bu grup tekrar eklenerek çözünürlük sağlanabilir. Boyarmadde molekülünde muhakkak tuz oluşturabilen bir grup vardır. Boyarmadde molekülünde iyonik grup bulunmasına ve

suda çözünen boyarmaddelerin tuz bulunan grubun özelliğine göre 3 katagoriye ayrılır (Başer ve İnanıcı, 1990).

### 2.1.1.2. Suda çözünmeyen boyarmaddeler

Birçok alanda kullanılan ve tekstilde alanında tercih edilen suda çözünmeyen boyarmaddeler farklı gruplar ile sınıflandırılabilir.

**Çizelge 2.1** Çözünürlüklerine göre boyarmaddeler

<b><i>SUDA ÇÖZÜNEN BOYARMADDELER</i></b>
<i>SUDA ANYONİK OLARAK ÇÖZÜNEN MADDELER</i>
<i>SUDA KATYONİK OLARAK ÇÖZÜNEN MADDELER</i>
<i>İYON KARAKTERLİ OLAN ZWITTER BOYARMADDELER</i>
<b><i>SUDA ÇÖZÜNMEYEN MADDELER</i></b>
<i>SUBSTRATTA ÇÖZÜNÜMÜŞ OLAN BOYARMADDELER</i>
<i>ORGANİK ÇÖZÜCÜDE BULUNARAK ÇÖZÜNEN BOYARMADDELER</i>
<i>ELYAFTA OLUŞMUŞ OLAN BOYARMADDELER</i>
<i>PİGMENT</i>

### 2.1.2. Boyama özelliklerine göre boyarmaddeler

#### 2.1.2.1. Asidik boyarmaddeler

Oksokrom gruplarından  $O^-$ ,  $SO_3^-$ ,  $COO^-$  içerirler. Asit boyar maddeler  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^+$ ,  $NH_4^+$  vb. gruplar ile birlikte tuz oluştururlar. Negatif yükü vermeleri için çözelti içerisinde iyonlaşırlar. Genellikle suda çözünebilirler (Başer ve İnanıcı, 1990).

Tekstil endüstrisinde asit boyaları yaygın olarak kullanılmaktadır. Tekstil asit boyaları ipek, naylon, yün ve modifiye akrilikler gibi protein lifleri için etkilidir. Genellikle sodyum sülfonat tuzları olarak bulunan sülfonik asit gruplarını içerirler. Bunlar sudaki çözünürlüğü artırır ve boya moleküllerine negatif bir yük verir (Gómez, Larrechi ve Callao, 2007).

### 2.1.2.2. Bazik boyarmaddeler

Genellikle bu boyalar kağıt, naylon ve akrilik gibi yüzeylerde uygulanır. Modifiye edilen polyester yüzeylerde de kullanılır. Bazik boyalar suda çözünerek, bu sayede çözeltilerde renkli katyonlar üretir. Bu katyonlar elektrostatik olarak negatif yüklü substratlara çekilir. Elyafın boyarmadde ile bağlantısı iyoniktir. Elyafın anyonik gruplar ile boyarmadde katyonları tuzu oluştururlar. Bazik boyar maddeleri kağıtlarda, poliakrilonitril, modifiye naylon, modifiye polyester ve bazı tıp alanlarında da kullanılabilirler (Benkhaya, Harfi, ve Harfi, 2018).

### 2.1.2.3. Mordan boyarmaddeler

Mordan boyaların kullanımı yapılan araştırmalarda, boyanmış tekstil elyaflarına mükemmel ışık ve ıslak haslık kazandırır. Mordan boya sınıfı doğal boyama için kullanılan doğal ürünlerden türetilmiştir. Tarihsel olarak, farklı mordanların arange'leri ile doğal mordan boyalar (metal tuzları, özellikle tuzlar) uygulandı. Hem hayvan hem de bitki kaynaklarından kaynaklanan doğal mordan boyalar yaygın olarak kullanılmıştır. Bunlar arasında kermes ve kinkeal, türetilmiş olup sentetik boyaların gelişmesinden bu güne, krom mordanda kullanılan evrensel metal haline gelmiştir. DSSC (dye-sensitised solar cell- boya duyarlı güneş pili) sensitizörleri çalışılmış olup Mordan boyaların çoğu çalışmada incelenen bir veya daha fazla konjuge azo içerir. (Millington, Fincher ve King, 2007).

Esas olarak elyaf için sınırlı olan doğal boyalar, doğal renklendiricinin elyafla kompleksi boya ile oluşturarak fiksasyonunu arttıran mordan kullanılmasını gerektirir. Önemli kullanılan mordanlardan bazıları şap, potasyum dikromat, demirli sülfat, bakır sülfat, çinko sülfat, tanen ve tannik asittir. Metal mordanlar doğal renklendirici bileşiklerle komplekslendikten sonra geniş renk tonu geliştirmesi sağlansada, bu metallerin çoğu doğada toksiktir ve eser miktarlarda kullanımının uygun olduğu görülmüştür. Metalik mordanların kullanımı her zaman çevre dostu değildir (Bhute, 2015).

#### **2.1.2.4. Direkt boyarmaddeler**

Doğrudan boya belirgin özelliklere sahip olduğundan pamuk için kullanılan ilgi gören boyarlardan biridir. Düşük maliyetli olması, boyama süresinin kısa olması, mükemmel olan boya penetrasyonu ve geniş renk skalasına sahip olması gibi avantajlara sahiptir. Yalnız ıslak işleme haslığı, özellikle yıkama haslığı, yapısındaki hidrofilik ve sülfonik grupları nedeniyle oldukça zayıftır. Yıkama haslığını arttırmak için direkt boyalarla boyanmış pamuk, reçine fiksatifleri, metalik tuzlar ve çapraz bağlama ajanlar vs. yaygın olarak uygulanmaktadır (Liu, Wang ve Xu, 2010).

#### **2.1.2.5. Küpe boyarmaddeler**

Moleküllerinde halkaya bağlı olarak iki oksijen atomunu kapsayan renkli bileşiklerdir. Suda çözünmeyen ve doğrudan boyamada kullanılmayan bileşiktir. Ama sodyum hidroksit gibi indirgenler etki ederek suda çözünmesi sağlanıp renkli olan bileşiklerin renksiz bileşiklere dönüşür. Selüloz da bu bileşiklere ilgi duyar. Yükseltgenme oluşturması oksijen etkisiyle gerçekleşmektedir. Böylece suda çözünmeyen pigmentler meydana gelir. Bu durum boyanın elyafta durmasına neden olur (Başer ve İnancı, 1990).

#### **2.1.2.6. Reaktif boyarmaddeler**

Reaktif boyalar, tekstil endüstrilerinde selülozik lifleri istenmiş renkte renklendirmek için parlak renk özelliğinden, problemsiz uygulama tekniğinden ve su haslığından dolayı oldukça büyük bir uygulama alanına sahiptir. Azo veya antrakinon bazlı kromoforlardan ve çeşitli tipte reaktif gruplardan oluşur. Reaktif boyalar başlangıçta adsorbe edilir. Reaktif gruplar tarafından pamuk gibi tekstil elyaflarıyla kovalent bağlanma geliştirir. Reaktif boyalar suda çözünür ve boyanın %10-15'i kadar boya banyosuna girerek çevrede ciddi sorunlara neden olmaktadır. Kimyasal olarak kararlı olan, biyolojik olarak az parçalanabilirliği olan reaktif boyaların geçmesi muhtemeldir. İşlem görmemiş geleneksel arıtma tesisleri aracılığıyla, bunların kaldırılması oldukça önemlidir (Asgher, 2012).

### **2.1.2.7. İnkışaf boyarmaddeler**

Birçok boyarmaddeler bu grupta yer almaktadır. Son haline dönüştürülen elyaf üstünde oluşturulan boyarmaddelerin tamamı bu gruba girmektedir. Azoik boyarmaddeler olarak adlandırdığımız Naftol-As ve ftalasiyanin olan boyarmaddeler azoik boyarmadde sınıfındadır. Elyaf ilgisi bulunan bileşen elyafa emdirilerek bir sonraki bileşen ile tepkimeye girdirerek suda çözünmemiş olan boyarmaddeye çevrilir. Bütün renk türleri bu kademeler ile elde edilmektedir (Başer ve İnanıcı, 1990).

### **2.1.2.8. Metal-Kompleks boyarmaddeler**

Metal kompleksi boyarmaddeler, iki veya çok değerli geçiş metal iyonlarının seçici asit boyalarıdır. Daha iyi yıkama haslığı sağlamak için ipek, naylon, yünlere uygulanır. Metal kompleks boyarmaddelerin suda çözünürlüğü düşüktür. Azo boyarmaddelerde bulunan grupların ve bu gruplar sayesinde metal iyonlarıyla kompleks oluşturan boyarmaddelerdir (Hou ve ark., 2016).

## **2.1.3. Kimyasal yapıya göre boyarmaddeler**

### **2.1.3.1. Azo boyarmaddeler**

Moleküllerinde azo grup olan (-N=N-) içerir. Benzen ve naftalin halkasına ise azo grubları bağlı halde bulunur. Kromofor grubu olan azo grubuyla ayırt edilir. Karbon atomlarına  $sp^2$  hibritleşmesiyle azot atomları bağlanır. Aril azo bileşikleri özellikle kırmızı, turuncu ve sarı canlı renklere sahiptir, bu nedenle boya olarak kullanılırlar. Ve genellikle azo boyaları olarak adlandırılır. Yaygın olarak kullanılan azo boyaları Metil kırmızısı ve Metil turuncudur (Sharma, Saxena ve Gaur 2014).

Azo boyaları, yaygın olarak tekstil, gıda, kağıt, kozmetik, deri ve ilaç endüstrilerinde yaygın olarak kullanılır ve üretilen tüm boyarmaddelerin çoğunu oluşturur. Mevcut atık su arıtma prosedürleri, renk haslıkları, stabiliteleri ve bozulmaya karşı dirençleri nedeniyle, yeniden kireçlenen azo boyalarını atık sulardan tamamen çıkaramaz. Azo boyaların belirli çevresel koşullar altında bakteriyel renklendirilmesi ve bozulması, bir tedavi yöntemi olarak önem kazanmıştır. Çünkü bunlar ucuz olup çevre dostudur ve bu tür boyaların geniş bir yelpazesine uygulanabilir. Farklı renk giderme

mekanizmalarına odaklanmakta ve çeşitli fizikokimyasal parametreler ile farklı bakterilerin boya giderme etkinliği üzerinde etkileri vardır. Azo boyalarının bakteriyel bozunmasında yer alan enzimatik mekanizmalar, çeşitli analitik teknikler kullanılarak metabolitlerin tanımlanması ve toksisitelerinin doğası dikkate alınmıştır. Bu derlemeler sayesinde azo boyalarının bakteriyel renk giderimi, bozunması hakkında genel bir bakış sağlar ve bu işlemlerin azo boya içeren atık suların arıtılması için uygulanabilirliği sağlanır (Saratale ve ark., 2011).

#### **2.1.3.2. Nitro ve Nitroso boyarmaddeler**

Yapılarında hem nitro hemde nitroso grubu ile birlikte elektrondonör gruplarını kapsar. Nitro veya nitroso gruplarıyla elektrondonör grupları orto kısmında yer alır (Başer ve İnancı, 1990).

#### **2.1.3.3. Kükürt boyarmaddeler**

Kükürt boyaları ucuzdur ve tekstil selülozik malzemelerin veya selülozik elyaf karışımlarının boyanmasında kullanılır. Sodyum sülfür oldukça ucuzdur, ancak kullanımı toksik ve tehlikelidir. Kumaşlarda zararlı kalıntılar bırakabilir. Bunların işlenmesi zor ve çevreye zarar veren atık sular oluşturabilir. Tekstil şirketleri, katı çevre mevzuatının yanı sıra yüksek su ve atık su maliyetleri ile karşı karşıya kalmaktadır. Su ve atık su içeren kükürt boyalarının arıtılmasına yönelik fizikokimyasal ve biyolojik yöntemler dahil olmak üzere çeşitli yöntemler araştırılmıştır. Hem ekonomik hem de teknik açıdan arıtma süreçlerinin iyileştirilmesi için yapılabilecek daha ileri adımlar için öneriler yer almaktadır (Nguyen ve Juang, 2013).

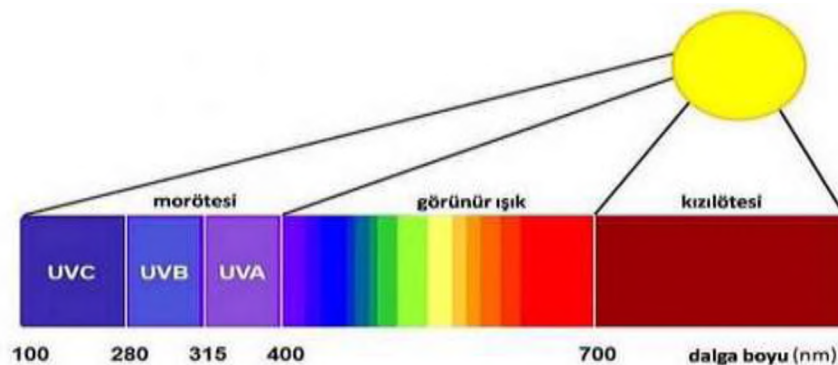
#### **2.1.3.4. Polimetin boyarmaddeler**

Renkli bileşiklerin arasında geniş bir grup oluşturan polimetin boyarmaddeleri, ilk bulunan polimetin boyarmaddesi olan G.Williams' ın siyanin'i oluşturması iki kinolin halkalarını bir metin grubuyla bağlaması sonucu meydana getirmiştir (Başer ve İnancı, 1990).

### 3. UV\_VIS GÖRÜNÜR BÖLGE MOLEKÜLER ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ

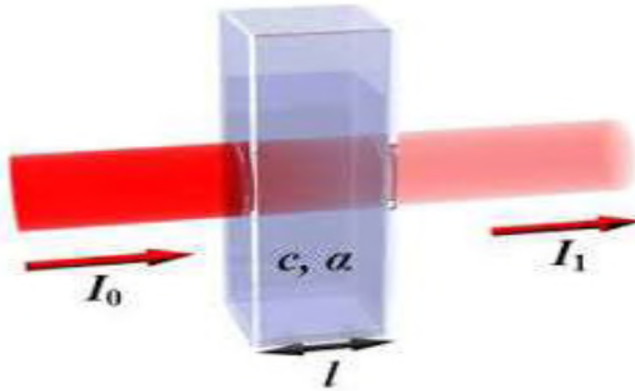
Spektroskopi, maddeyle ışığın (elektromagnetik radyasyon) etkileşimini inceleyen bilim dalına denir. Yüklü tanecikler ile yüksüz taneciklerin madde ile etkileşmesinden oluşan olayların araştırılması olarak da tanımlanabilir. Spektroskopinin, UV-Vis Absorpsiyon, Atomik Absorpsiyon, Floresans, X-ray, Infrared (IR), Raman, Nükleer Manyetik Rezonans (NMR), Fotoemisyon gibi birçok farklı türleri vardır (Yaman, 2010)

Genel olarak kimyasal moleküller ışığı absorbe ederler ve yansıtırlar. Moleküllerin bu özelliğini kullanan spektrofotometri, kantitatif olarak maddelerin analiz edilmesini sağlarlar. Kimya, fizik, biyoloji, biyokimya, malzeme bilimi, besin kimyası ve endüstriyel alanlarda yaygın bir şekilde kullanılır. Spektrofotometre, madde içerisinden geçen ışığın ne kadarının o madde tarafından geçirildiğini ölçmeye yarayan bir alettir. O maddenin miktarı (derişimi) hesaplanabilir. Spektrofotometreler dalga boyu aralığına göre kullandıkları ışık kaynağına göre iki kısma ayrılabilirler. Birincisi, UV-visible spektrofotometreler, ultraviyole bölge olan 185 ile 400 nm arasında olup görünür bölge olan kısım 400 ile 800 nm arasındadır. İkincisi ise, IR (infrared) spektrofotometreler, kızılötesi bölge olan kısmın 800 ile 15000 nm aralığındadır. Spektrofotometrelerde, istenilen dalga boyunda ışık üreten kısım spektrometredir. Maddeden ışık geçtikten sonra ışığın yoğunluğunu ölçen kısım ise fotometredir. Yani ölçüm yapılacak olan madde spektrometre ile fotometre arasına koyularak, geçecek olan ışık miktarı fotometre yardımıyla ölçülür (Bekir, 2016).



### Şekil 3.1 Ultraviyole (UV) Işın ve Çeşitlerinin Gösterimi

Belli olan yönden düz bir doğrultuda cisme gelen ışık  $I_0$ , aynı yönde maddeden geçtiğinde enerjisi azalır  $I$  ile ifade edilir. Bu durumda çözelti sayesinde bir kısmı emilir bir kısmında yansır. Bahsedilen ( $I_0$ ) ve ( $I$ ) değerleri arasında bağlantı kurulmaktadır. Bu bağlantı Lambert-Beer ile gerçekleşir. UV-Spektroskopisi de bu bağlantıdan faydalanır.



### Şekil 3.2 Işığın ( $I_0$ ) kuvvet eni olan ( $I$ ) genişliğinden geçerek gösterimi

Lambert-Beer yasasının ilgi görmesi daha çok emilim indeksini, maddenin özelliklerine bağlı olan miktarı kısa bir yoldan bularak, bilinmeyen bir belirsizliği önlemek olarak görünmektedir. Bir levhanın yada çözeltinin bir levhası yoluyla geçirgenlik olan  $T$ , bilinen bir formülle absorbans  $A$ 'ya dönüştürülür.

$$-\log T = -\log \frac{I_0}{I} = A \quad (3.1)$$

$A$ = Absorbans

$I$ = İletilen yoğunluk

$I_0$ = Verilen ışığın belirli bir dalga boyunda yoğunluğu

Geçirgenlik doğrudan molar zayıflama katsayısına ( $\epsilon$ ), emici olmayan bir çözücünün içindeki emici çözünenin konsantrasyonuna ( $c$ ) ve numunenin içindeki yayılma mesafesine ( $L$ ) bağlıdır (Mayerhöfer, Mutschke ve Popp, 2016).

$$A = \epsilon c L \quad (3.2)$$

Eğer ki birden daha fazla absorplayıcı madde içerirse karışım Beer yasası uygulanır. Çeşitlerin birbirlerini etkilememeleri halinde çok bileşen mevcut ise toplam absorbans

$$A_{\text{toplam}} = A_1 + A_2 + \dots = \epsilon \cdot b \cdot c_1 + \epsilon \cdot b \cdot c_2 + \dots \quad (3.3)$$

formülü ile bulunur.

Buradan sapmalar meydana gelir. Meydana gelen sapmalara gerçek , aletlerden ileri gelen ve çözelti etkileşmelerinden gelen sapmalar olarak ifade edilmektedir (Yaman, 2010).

### 3.1. Spektrofotometrenin Bölümleri

**Işık Kaynağı:** Işık kaynaklarından daha çok D<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, W, Xe gibi UV-görünür bölgede kullanılmaktadır. Döteryum lambası 185 nm ile 390 nm aralığındadır ve döteryum lambası oldukça maliyetlidir aynı zamanda daha uzun ömürlüdür. Tungsten lambası ise 350 nm ile 3000 nm aralığında tarama yapar. Tungsten lambalarının ömrü daha uzun olması için iyot yada brom buharı lamba içine koyulur. Bu yüzden tungsten-halojen lambası da denir.

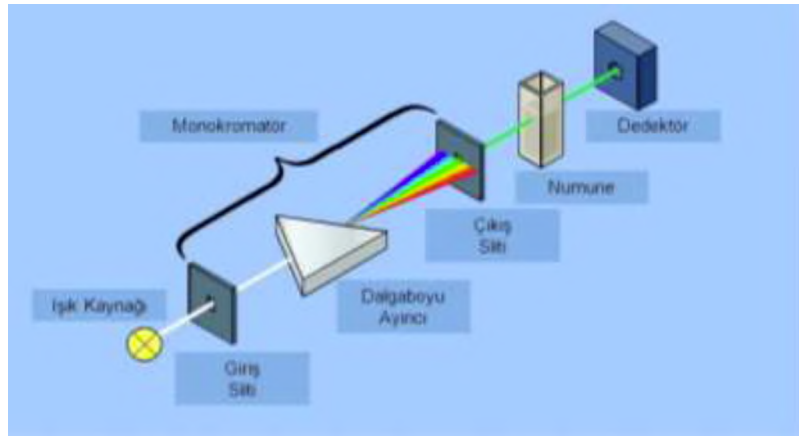
**Monokromatör:** Spektrometrenin en önemli sistemidir. Üzerinde dalga boyu doğruluğu ve çözünürlüğü gibi en temel faktörlere bağlıdır. Bir prizma veya ızgara olabilen bir dağıtma elemanı ile birlikte yarıklar, lensler yada aynalar sistemi içerir (Irish, 1984).

**Numune kapları:** Cam ve plastik kaplar görünür bölgede, silis kaplar her üç bölgede UV, IR ve görünür bölgede tercih edilir.

**Dedektör:** Üzerine düşen ışın enerjisini bütünüyle elektrik enerjisine çeviren düzeneklere denir. Fototüp, fotoçoğaltıcı tüp olarak kullanılır. Yapılarına göre UV spektrofotometreleri, tek ışın demetli ve çift ışın demetli spektrofotometreler olarak ayrılır (Yaman, 2010).

### 3.1.1. Tek ışık biçimli spektrofotometreler

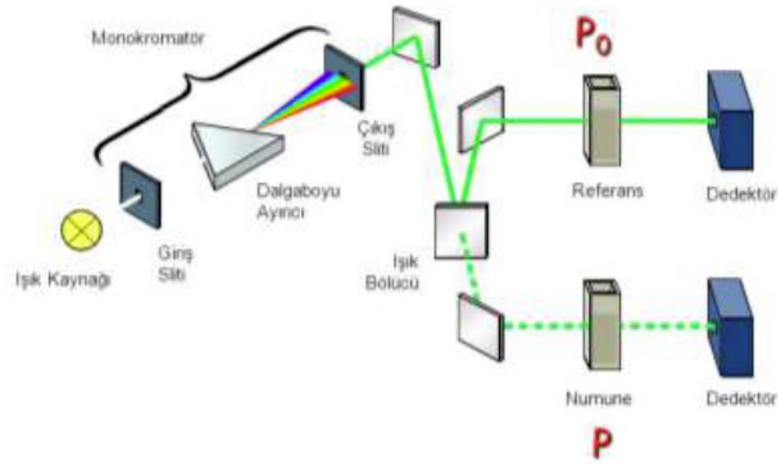
Bileşenlerin tümü ışık doğrultusunda dizilir. Işık kaynağından giden ışık, mercekte toplanarak monokromatöre ilerler, örnekle eşleşen ışık uygun bir dedektör ile ölçülür ve çoğaltılarak galvanometrede okunur. Cihazda kullanılan, prizmayı mekanik olarak döndürebilen, ışık ilerlemesinin kapatılarak galvanometrede geçirgenliğin sıfır olarak ayarlayan, ışığın geçtiği kısımdaki aralığın enini değiştiren düğmeler mevcuttur (Bekir, 2016).



Şekil 3.3 Tek ışık biçimli spektrofotometre

### 3.1.2. Çift ışık biçimli spektrofotometreler

Işık monokromatörden ayrıldıktan sonra, biri örnek olan kısma diğeri ise yalnızca çözücünün olduğu kaba ikiye bölünerek ayrılır. Işığın ikiye bölünmesiyle iki farklı dedektörle okunur ve meydana gelen sinyaller kontrol edilir. Örnekte olan geçirgenlik sonucu devamlı çözücüyle kıyaslanır. Bu iki dedektörlerin birbiri ile uygun olması için aynı şiddette olan ışık ile birlikte aynı sinyali oluşturması gerekir (Bekir, 2016).



Şekil 3.4 Çift ışık biçimli spektrofotometre

### 3.2. Spektrofotometrelerin Analitik Uygulamaları

#### 3.2.1. Nitel (Kalitatif) analiz

UV spektrumu, tanımlanmayan madde saflaştırıldıktan sonra alınır. Alınan spektrum önceden alınmış spektrum ile aynı madde üzerinden kıyaslama yapılır. Bu spektrumlardan birine uyum sağlanırsa madde spektrumuna uyan maddedir (Özden, Ertan ve Akışener, 2004).

#### 3.2.2. Nicel (Kantitatif) analiz

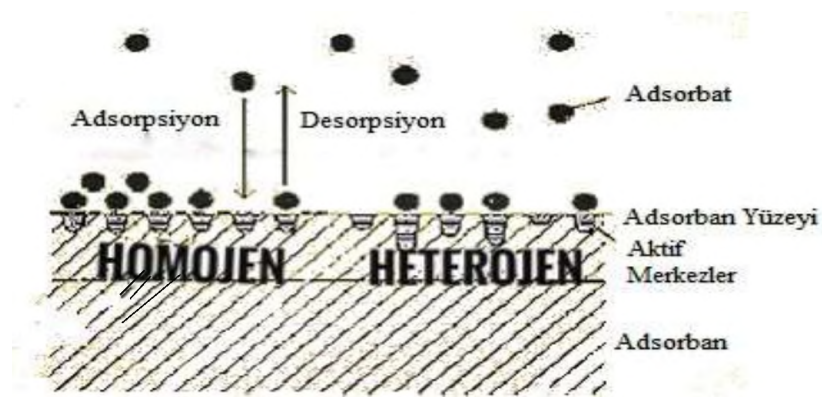
Maddenin kantitatif analizi için bilinen madde saflaştırıldıktan sonra, takip edilen maddenin dalga boyu aralığı ayarlanır. Sıcaklık ayarlanarak, orantılı bir çözücü ile pH tercih edilir. Daha sonra absorbans değerine denk olan derişim grafiği çizilir (Özden, Ertan ve Akışener, 2004).

## 4. ADSORPSİYON VE BİYOSORPSİYON

### 4.1. Adsorpsiyon/ Biyosorpsiyon Teorisi

Bir maddenin başka bir madde yüzeyinde ya da iki ayrı faz olan ara yüzeyde derişiminin artması durumuna **adsorpsiyon** denir. Bir katı yüzeyin içine gaz ya da buhar girerek emilim gösteriyorsa bu duruma da **absorsiyon** denir. **Biyosorpsiyon** ise organik kirleticiler ile boya veya ağır metal gibi inorganik kirleticilerin biyolojik materyal kullanılarak sıvı ortamdan uzaklaştırılması yöntemine denir. **Adsorbat**, yüzeyde birikim gösteren maddeye denir. Bu birikimi tutan yüzeye ise **adsorban/biyosorban** denir. Katı yüzeyinde tutulan taneciklerin yüzeyden ayrılması işlemine **desorpsiyon** denir (Dąbrowski, 2001).

Adsorban ile adsorbat madde arasında çekim kuvvetleri gerçekleşir. Bunlar sırasıyla, fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon türleridir.



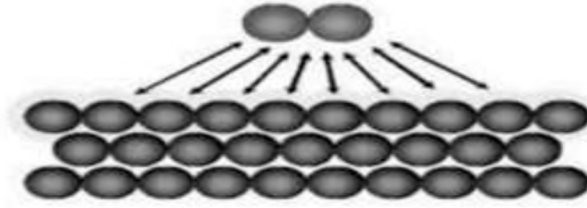
Şekil 4.1 Adsorban yüzeyinde adsorpsiyon ve desorpsiyon oluşumu

### 4.2. Biyosorpsiyon Türleri

Biyosorpsiyon, biyosorplanan atom, iyon veya moleküller ile biyosorban yüzey arasındaki bağlanma kuvvetlerine bağlı olarak, fiziksel, kimyasal ve iyonik biyosorpsiyon olarak üç şekilde gerçekleşir.

#### 4.2.1. Fiziksel biyosorpsiyon

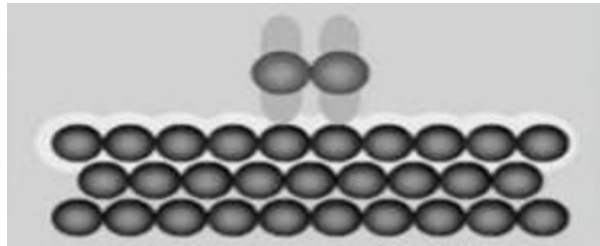
Biyosorban yüzeyindeki taneciklerin adsorplanan maddenin tanecikleri ile zayıf etkileşimler Van der Waals kuvvetler ile meydana gelen bağlanma türüdür. Bu tip biyosorpsiyonda biyosorban yüzeyindeki taneciklerin tutunmadan hareketli halde bulunması ile gerçekleşir (Myers ve Monson, 2014).



Şekil 4.2 Fiziksel biyosorpsiyonun şematik gösterimi

#### 4.2.2. Kimyasal biyosorpsiyon

Biyosorban yüzeyindeki taneciklerin adsorplanmasıyla kimyasal reaksiyon sonucunda kimyasal bağ ile tutunması olayıdır. Kimyasal bağların kopması ile yeni kimyasal bağlar oluşumu gerçekleşir. Genellikle heterojen katalizörlerin etkileşimi ile oluşur. (Zhang et al. 2014)



Şekil 4.3 Kimyasal biyosorpsiyonun şematik gösterimi

#### 4.2.3. İyonik biyosorpsiyon

Elektrostatik çekim kuvvetinin etkisi sonucu çözelti içerisindeki adsorbatın iyonlarının biyosorban yüzeyinde konsantre olması ile oluşan adsorpsiyon tipidir (Zhang ve ark., 2014).

### **4.3. Biyosorpsiyonu Etkileyen Faktörler**

Biyosorpsiyonu etkileyen birçok faktör vardır. Bunlar, biyosorbanın tanecik boyutu, yüzey alanı, pH'ı, çözelti konsantrasyonu, sıcaklık, karıştırma hızı gibi faktörlerdir. Uygun biyosorpsiyon koşullarının belirlenmesi biyosorpsiyon verimi için oldukça önemlidir. Bu koşulların optimizasyonu endüstriyel ölçekte boya gideriminde büyük ölçüde yardımcı olacaktır.

#### **4.3.1. Biyosorbanın yüzey alanı**

Biyosorpsiyon yüzeyde gerçekleşen bir durum olduğu için, yüzey alanıyla aynı oranda artmaktadır. Spesifik yüzey alanı ve parçacık boyutları biyosorpsiyon kapasitesi ve aynı zamanda biyosorpsiyon hızı ile bağlantılı oldukları için en önemli parametrelerden biridir. Kullanılan malzemenin boyutu ne kadar küçük ise yüzey alanı o kadar artacaktır. Dolayısıyla yüzey alanı ne kadar artarsa biyosorpsiyon kapasiteside o oranda artar.

#### **4.3.2. Çözelti pH'ı**

Atıksu arıtımında çözelti pH'sı, biyosorban kapasitesini etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Çözeltinin pH değerinde olan değişimler, biyosorpsiyon verimliliğine bağlı olarak değişmekte ve etkilemektedir (Fu ve Viraraghavan, 2001).

Yapılan bir çalışmada, Basic Green boyarmaddesinin kullanılan boyanın Ananas bitkisinin yaprak tozu biyosorpsiyonunu, 2 ila 10 arası pH aralığında çalışılmıştır. Bu çalışmada % adsorpsiyon en yüksek pH 10' da bulunmuştur (Chowdhury ve ark, 2011).

#### **4.3.3. Çözelti konsantrasyonu**

Biyosorpsiyon, seyreltik çözeltilerde konsantre çözeltilere göre daha fazladır. Yapılan bir çalışmada, Kitosan / Alümina arayüzü tarafından Metil Orange' ın adsorpsiyonunda, Metil Orange derişimini 20' den 400 mg L<sup>-1</sup> ye arttırılmıştır. Boya uzaklaştırma yüzdelerinin % 99.53' ten % 83.55' e düştüğü görülmüştür (Çelik, 2011).

#### 4.3.4. Sıcaklık

Sıcaklığın etkisi bir diğer önemli fiziko kimyasal parametredir. Fiziksel biyosorpsiyon, ısı veren bir olaydır. Düşük sıcaklıklarda biyosorpsiyon daha çok fazladır. Bazı sistemlerde sıcaklık arttığında biyosorpsiyonuda artırır. Sıcaklığın biyosorpsiyona etkisi biyosorpsiyon ısısı düşük olduğunda önemli değildir.

#### 4.3.5. Karıştırma hızı

Biyosorban ve biyosorbat moleküllerinin sürekli çarpışma olasılığı arttıkça biyosorpsiyon hızı da artar. Belli bir süreye geldiğinde dengeye ulaşmış olur. Bu nedenle karıştırma hızı biyosorpsiyon veriminde oldukça önemli bir parametredir (Chu ve Chen, 2002).

### 4.4. Biyosorpsiyonda Kullanılan Parametreler

Biyosorpsiyon kapasitesi, birim kütle başına biyosorban tarafından alınan biyosorbat miktarıdır. Katı bir kurutucunun su için biyosorpsiyon kapasitesi, kurutucu kütlesi başına adsorbe edilen su kütlesi olarak kullanılan statik biyosorpsiyon kapasitesi, dinamik biyosorpsiyon kapasitesi, dinamik nem biyosorpsiyon kapasitesi olmak üzere üç terim vardır. Statik biyosorpsiyon kapasitesi, dinamik biyosorpsiyon kapasitesinden fazladır. Dinamik denge yükü genellikle statik denge kapasitesinin %50' si ile %70' i kadardır. Statik biyosorpsiyon kapasitesi, kurutucunun maksimum teorik kapasitesidir ve karşılaştırılması için kullanılabilir. Bir kurutucunun dinamik nem biyosorpsiyon kapasitesi bir dizi faktöre bağlıdır; giriş gazının bağıl nemi, gaz akış hızı, biyosorpsiyon bölgesinin sıcaklığı, biyosorbanın ağ boyutu ve servis uzunluğu, kurutucu bozunma derecesi gibi. Nem biyosorpsiyon kapasitesi basınç ve diğer değişkenleri etkileyebilir (Mokhatab, Poe ve Mak, 2019).

Biyosorpsiyon kapasitesi,

$$q_d = \frac{(C_0 - C_d) V}{m} \quad (4.1)$$

eşitliği ile hesaplanır.

$q_a$  : Biyosorpsiyon kapasitesi ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$C_0$  : Biyosorbatın başlangıç konsantrasyonu ( $\text{mg L}^{-1}$ )

$C_a$  : Biyosorbatın denge zamanındaki konsantrasyonu ( $\text{mg L}^{-1}$ )

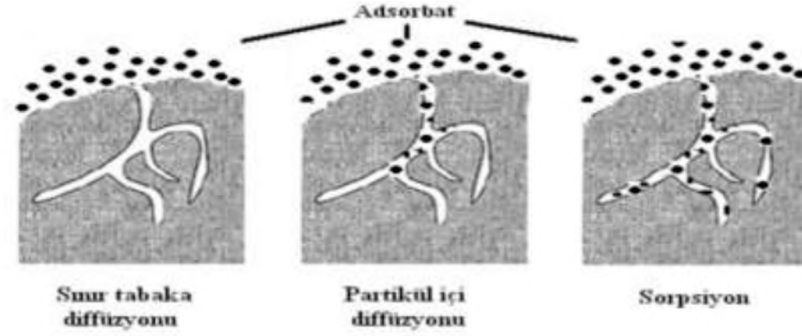
$V$  : Çözeltinin hacmi (L)

$m$  : Biyosorban miktarı (g)

#### 4.5. Biyosorpsiyon Kinetiği

Biyosorpsiyonun kontrol mekanizması ve dinamiğini yorumlamak için biyosorpsiyonda hız belirleme basamağı oldukça önemlidir. Bir çözeltide bulunan maddenin biyosorban tarafından adsorplanması verilen üç temel basamağı içermekte ve en yavaş gerçekleşen basamak biyosorpsiyon hızını belirleyen basamak olarak değerlendirilmektedir. Son basamak hızlı gerçekleştiğinden, hız belirleyici basamaklar genellikle sınır tabakası difüzyonu ve tanecik içi difüzyon basamağıdır. Biyosorpsiyon hızını daha çok tanecik içi difüzyon etkiler.

Biyosorpsiyon kinetik verilerini tanımlamak için birkaç matematiksel model önerilmiştir. Genellikle biyosorpsiyon reaksiyon modelleri ve biyosorpsiyon difüzyon modelleri olarak sınıflandırılabilir. Her ikisi de modelleri kinetik süreci tanımlamak için uygulanır. Biyosorpsiyon ancak doğası gereği oldukça farklıdır. Biyosorpsiyon difüzyon modelleri her zaman yapılıp üç ardışık adım temelinde (1) sıvı film boyunca difüzyon adsorban partiküllerin çevrenmesi, yani harici difüzyon veya film difüzyonu; (2) sıvı içinde difüzyon gözeneklerde ve / veya gözenek duvarlarında bulunan, dahili difüzyon veya partikül adı verilen difüzyon ve (3) arasındaki biyosorpsiyon ve desorpsiyon biyosorbat ve aktif siteler, yani kitle eylemi. (Qiu et al. 2009).



Şekil 4.4 Biyosorpsiyon kinetiğinin şematik gösterimi

#### 4.5.1. Yalancı-birinci-dereceden kinetik modeli

Lagergren yalancı-birinci-dereceden kinetik modeline göre biyosorpsiyon hızı biyosorbanın yüzeyindeki boşluk sayısı ile doğru orantılıdır. Tepkime denklemi Eşitlik 4.2 aşağıda verilmiştir (Lagergren, 1898).

$$\frac{q_d}{q_t} = k_1(q_d - q_t) \quad (4.2)$$

$$\ln(q_d - q_t) = \ln q_d - k_1 \cdot t \quad (4.3)$$

**$q_t$** : t anındaki biyosorpsiyon kapasitesi ( $\text{mg g}^{-1}$ )

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

**$k_1$** : Yalancı-birinci-dereceden hız sabiti ( $\text{dk}^{-1}$ )

$\ln(q_d - q_t)$ ' ya karşı t grafiği çizildiğinde eğimden  $-k_1$  değerleri ve buradan  $q_d$  değerleri hesaplanır.

#### 4.5.2. Yalancı-ikinci-dereceden kinetik modeli

Lagergren, yalancı-birinci-dereceden kinetik modelinin biyosorpsiyon kapasitesinin açıklamasında yetersiz olması durumunda biyosorpsiyon mekanizması yalancı-ikinci-dereceden kinetik modeli ile açıklanmaktadır (Ho ve McKay, 1999).

$$\frac{dq_d}{dq_t} = k_2(q_d - q_t)^2 \quad (4.4)$$

4.3' te verilen eşitlik düzenleme yapılarak Eşitlik 4.4' te kinetik denklemi gösterilmiştir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_d^2} + \frac{1}{q_d} t \quad (4.5)$$

**k<sub>2</sub>**: Yalancı-ikinci-dereceden hız sabiti (g mg<sup>-1</sup>dk<sup>-1</sup>)

Buradan t' ye karşı t/g<sub>t</sub> elde edilerek grafik oluşturulur ve eğimi 1/q<sub>d</sub>' den q<sub>d</sub> bulunur. Ayrıca kesim noktaları da 1/k<sub>2</sub> q<sub>d</sub><sup>2</sup>' den k<sub>2</sub> değerleri hesaplanmış olur.

#### 4.5.3. Parçacık içi difüzyon denklemi

Parçacık içi difüzyon kinetiği ilk olarak Weber-Morris tarafından biyosorpsiyon yönteminde açıklanmıştır (Weber ve Morris, 1963).

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

**k<sub>p</sub>**: Difüzyon sabiti (Parçacık içi) (mg g<sup>-1</sup> dk<sup>-1/2</sup>)

**C**: Biyosorpsiyon işleminin tabaka kalınlığını gösteren sabit

Buradan t<sup>1/2</sup> değerlerine karşı q<sub>t</sub> grafiği elde edilir. Buradan eğim olan k<sub>p</sub> değeri hesaplanarak bulunur.

Biyosorpsiyon basamaklarının hız sabitleri, her iki dereceden kinetik modellerinden yararlanarak bulunabilir. Biyosorbatın biyosorban tarafından adsorplanması aşamalar ile gerçekleşir. Biyosorbat moleküllerinin gaz ya da sıvı fazda adsorplanan maddeyi tamamen dolduran bir film tabakasına difüzyonudur. Adsorplanmış olan madde film tabakasına geldikten sonra biyosorbanın gözeneklerine difüzyonudur. Bir sonraki aşamada ise biyosorbatların biyosorbanın gözeneklerine doğru ilerleyerek biyosorpsiyon oluşan yüzeylere difüzyonu sonucu tanecik içi difüzyonu sağlamalarıdır. Son aşamada ise biyosorbanın gözenek yüzeyinde tutularak sorpsiyon gerçekleştirmesidir (Kara, 2012).

#### 4.6. Biyosorpsiyon İzoterm Modelleri

Çözücünün çözültiden bir biyosorban üzerine adsorptif terk edilmesinin olumlu yönde temsil edilmesi, iki faz arasındaki denge ayrımının iyi bir şekilde açıklanmasına bağlıdır. Biyosorban üzerine adsorbe edilen çözünen madde miktarı, desorbe edilen miktara eşit olduğunda bir denge oluşturulur. Denge çözültisi derişimi sabit olur. Katı faz derişiminin sıvı faz derişimine denk olarak çizilmesi, grafik olarak denge biyosorpsiyon izotermini ifade etmektedir. Bu izotermi açıklayabilmek için tercih edilen biyosorpsiyon dengesi teorileri birçok çalışmalarda yer almaktadır. Biyosorpsiyon izotermi, bir biyosorban yüzeyine adsorplanan madde miktarı için denge koşullarını tanımlamaktadır. Biyosorpsiyon izoterminden en sık kullanılanları, Freundlich, Langmuir, BET (Brunauer, Emmett ve Teller), Dubinin-Raduskevich (D-R) izoterm modelleridir (Allen, Mckay ve Porter 2004).

##### 4.6.1. Freundlich izotermi

Freundlich izotermi, heterojen yüzey biyosorpsiyonunu ve yüzeyde gerçekleşen çeşitli çekim güçlerini içeren modeldir. Geri dönüşümlü ve çok tabakalı biyosorpsiyonu ifade etmektedir. Güçlü bir denklem olan Freundlich izotermi, neredeyse tüm deneysel biyosorpsiyon-desorpsiyon verileri ve özellikle heterojen sorbentlerden gelen verilerin uyumu için mükemmeldir. Bu izoterm, sistemlerin çoğu için biyosorpsiyon izotermini yeterince temsil edebilir (Freundlich, 1906).

Freundlich izoterm denklemini;

$$q_d = K_F C_d^{1/n} \quad (4.7)$$

Burada;

**K<sub>F</sub>**: Biyosorpsiyon kapasitesi ile ilgili Freundlich sabiti (L q<sup>-1</sup>),

**n**: Biyosorpsiyon yoğunluğu ile ilgili Freundlich sabiti.

Eşitlik 4.9'daki denklemde, her iki tarafın logaritması alınır ve eşitlik 4.10'daki gibi gösterilir.

$$\ln q_d = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_d \quad (4.8)$$

Verilen eşitliğe göre  $\ln q_d$ 'ye  $\ln C_d$  denk gelerek grafik oluşturulduğunda doğrudaki eğimden  $n$ , kayma değeriyle sabiti bulunur (McKAY, 1984).

#### 4.6.2. Langmuir izotermi

Bu izoterm modelinde biyosorban yüzeyinde adsorbat molekülleri doymuş bir tabaka oluşturur ve tek tabakalı adsorpsiyon oluşur. Maksimum adsorplama, biyosorban yüzeyindeki biyosorbatların yüzeyde hareketsiz halde olduğuna ve doymuş tek tabakalı halde olduğu adsorplamadır. Biyosorpsiyon hızı, adsorplanan madde derişimi ve yüzeyde bulunan boş biyosorpsiyon bölgeleriyle doğru orantılıdır. Langmuir izoterm denkleminde ait eşitlikler aşağıda 4.9, 4.10' da yer almaktadır (Allen, Mckay ve Porter, 2004).

$$q_d = \frac{q_m K_L C_d}{1 + K_L C_d} \quad (4.9)$$

$$\frac{1}{q_d} = \frac{1}{q_{\max}} + \left[ \frac{1}{q_{\max} K_L} \right] \frac{1}{C_d} \quad (4.10)$$

$C_d$ : Biyosorbatın denge konsantrasyonu ( $\text{mg L}^{-1}$ )

$q_{\max}$ : Maksimum biyosorpsiyon kapasitesi ( $\text{mol g}^{-1}$ )

$q_d$ : Dengedeki biyosorplanan madde ölçüsü ( $\text{mol g}^{-1}$ )

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

$1/C_d$ ' ye karşı  $1/q_d$  grafiği elde edilir. Buradan eğim  $1/q_{\max} K_L$ ' den  $q_{\max}$  ve  $K_L$  değerinde bulunur (McKAY, 1984).

Webber ve Chakkravorti tarafından tanımlanan ayırma faktörü ( $R_L$ ) olarak bilinen boyutsuz bir sabit Eşitlik 4.12' de verilmiştir.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (4.11)$$

$0 < R_L < 1$  ise biyosorpsiyonun doğrusal, olumlu veya geri döndürülemez olduğunu, düşük olan  $R_L$  değeri 1' den büyük ise biyosorpsiyonun uygunluğunu,  $R_L$  değeri 1' den küçük ise biyosorpsiyonun olumsuz olduğunu ve uygun olmadığını göstermektedir. Eğer ki  $R_L$  değeri 1' e eşit ise doğrusal olduğunu,  $R_L$  değeri 0' a eşit ise geri döndürülemez olduğunu ifade etmektedir (Foo ve Hameed, 2010).

#### 4.6.3. Dubinin–Radushkevich (D-R) izotermi

D-R izoterm modeli, biyosorpsiyonun fiziksel ve kimyasal olduğu hakkında bilgi vermektedir. Bu izoterm modeliyle biyosorpsiyon işlevinin fiziksel ya da kimyasal olarak değerlendirilerek bulunur. Dubinin–Radushkevich tarafından geliştirilmiştir. Gazların ve buharların olduğu izoterm modeli mikrogözenekli katıların üzerine uygulanmaktadır. Biyosorpsiyon enerjisi sıvı faz biyosorpsiyonun olduğu anlarda D–R denkleminde göre bulunmaktadır.

$$\ln q_m = \ln q_d - \beta \varepsilon^2 \quad (4.12)$$

Eşitlik 4.13' te verilen;

**$\beta$** : Adsorplanan maddenin 1 molü başına biyosorpsiyonun ortalama serbest enerjisi ile ilgili sabit ( $\text{mol}^2 \text{J}^{-2}$ )

**$q_m$** : Doygunluk kapasitesi (Teorik) ( $\text{mol g}^{-1}$ )

**$\varepsilon$** : Polanyi potansiyelidir ( $\text{mol kJ}^{-1}$ )

$$\varepsilon = RT \ln \left( 1 + \frac{1}{C_d} \right) \quad (4.13)$$

**R**: Gaz sabit değeri ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )

**T**: Salt sıcaklık değeri (K)

D-R izoterm modeli sulu çözülden biyosorpsiyon olayını kapsayacak şekilde genişletilmiştir ve biyosorpsiyon potansiyelinin elde edilmesi yalnızca gaz adsorpsiyonundaki  $P_s$  ve  $P_n$ 'nin biyosorbatın denge konsantrasyonu ( $C_d$ ) ve çözünürlükle ( $C_s$ ) değiştirilmesini gerektirdiğinden gaz biyosorpsiyon modeline benzerdir. Bu nedenle, sulu çözülden biyosorpsiyon için biyosorpsiyon potansiyeli aşağıdaki bağıntı ile tanımlanmıştır;

$$E = \frac{1}{(2\beta)^{1/2}} \quad (4.14)$$

Buradaki enerji değeri hesaplandığında  $8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ' den düşük olduğunda fiziksel, yüksek olduğunda ise kimyasal biyosorpsiyon mekanizmasını göstermektedir. Enerji değeri 8 ile  $16 \text{ kJ mol}^{-1}$  arasında yer alarak biyosorpsiyon iyon değişim mekanizmasını göstermektedir. D-R izoterm modelinin, katı/çözelti arayüzünde çözünen maddenin adsorpsiyonunu tarif etmek için kullanılması, gaz adsorpsiyonundaki kullanımından farklıdır. Çünkü çözücünün, özellikle çözelti pH'nın çözünen maddelerin kimyasal türleri üzerindeki etkisini ve yüzey yükünü ve fonksiyonel grupların adsorbanların katı/çözelti adsorpsiyon sisteminde ayrışmasını göz ardı etmiştir. Dolayısıyla, D-R izoterm modeli, bir katı/çözelti adsorpsiyon sisteminde fiziksel veya kimyasal adsorpsiyonu ayırt etmek için ortalama serbest enerjiyi doğru bir şekilde sağlayamayabilir (Onyango ve ark, 2004).

#### 4.7. Biyosorpsiyon Termodinamiği

Termodinamiğin gaz halindeki bir karışımın katı olan bir biyosorbanın arasındaki faz dengesinin hesaplanmasıdır. Denge, sıcaklık sabit tutularak basıncın hem yükselmesi hemde düşürülmesi ile ulaşılması gereken noktaya gelir. Termodinamiğin kayıtsız niteliklerini birbirine bağlamak için büyük bir kapasiteye sahiptir. Biyosorpsiyonun sıcaklık katsayısı ile katı biyosorpsiyonun gaza daldırma ısısı doğru orantılı olmaktadır. Basıncın yükseltilmesiyle biyosorpsiyon, basıncın düşürülmesiyle desorpsiyon olarak ifade edilir. Biyosorpsiyon izotermiyle desorpsiyon izotermi çakışmaz ise denge sağlanamamış olur. Bu durumdan dolayı olağan denklemler uygulanmaz. Histerezis diye isimlendirilen biyosorpsiyon ve desorpsiyon

uyumsuzluğu 2 nm' den küçük gözeneklerde meydana gelmez fakat gözenekler adsorbe edici moleküllerin bir sıvıya yoğunlaşması için yeterince büyük olduğunda gözlenir. Denge sabiti gibbs serbest enerji değişimine göre aşağıdaki bağıntı ile kullanılır (Tykodi, 1954).

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_C \quad (4.15)$$

Gibbs serbest enerji değişimiyle biyosorpsiyonun entalpi değişimini veren bağıntı,

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (4.16)$$

Eşitlik sayesinde,  $\ln K$ 'nin  $1/T$ ' ye denk gelerek grafiğe geçirilerek oluşan doğru eğimi  $\Delta H^\circ$ ' ı kayma noktası ise  $\Delta S^\circ$ ' i verir.

$$\ln k = \frac{\Delta S^\circ - \Delta H^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (4.18)$$

$\Delta H^\circ$ ' in  $\geq 0$  olduğunda biyosorpsiyon prosesi ısı alan olduğunu,  $\Delta G^\circ$ ' nin  $< 0$  olduğunda biyosorpsiyonun istemli olduğunu,  $\Delta S^\circ \geq 0$  olduğunda katı olan çözelti arasında tesadüflüğün arttığını gösterir (Dakiky et al. 2002).

$\Delta G^\circ$ : Standart gibbs enerji değeri ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )

$\Delta S^\circ$ : Standart entropi değeri ( $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )

$\Delta H^\circ$ : Standart entalpi değeri ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )

$K_c$ : Biyosorpsiyon denge sabit değeri ( $\text{L mg}^{-1}$ )

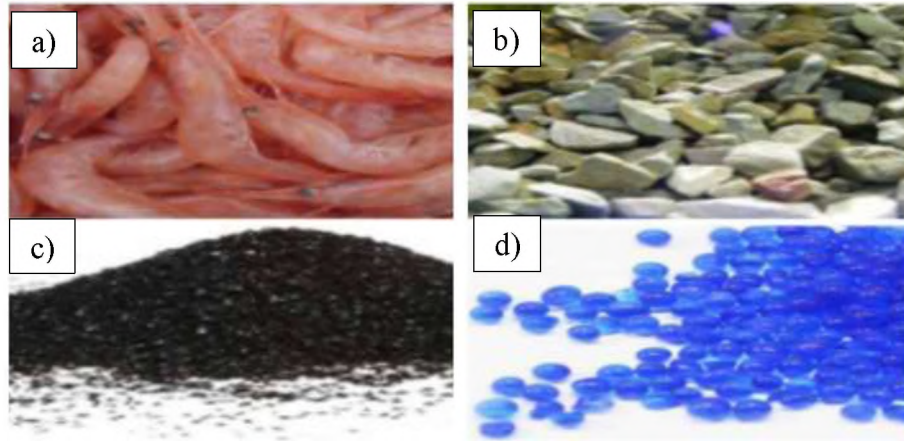
R: Gaz sabit değeri ( $8,314 \text{ kJ mol}^{-1}$ )

T: Mutlak sıcaklık değeri (K)

#### 4.8. Sık Kullanılan Biyosorbanlar ve Kullanım Alanları

Biyosorbanlar doğal ve yapay olmak üzere ikiye ayrılırlar. Doğal biyosorbanlar, her materyale uygulanamazlar. Biyosorbanlar kolay elde edilebilen ve önışlem

gerektirmeyen maddelerdir. Maliyetin düşük olması nedeniyle daha çok tercih edilir. Çok fazla atık madde oluşturmadığından ve genellikle atık olan maddeler oldukları için çevreye zararları yok denecek kadar azdır. Nişasta, zeolit, selüloz, kil, kitosan en sık kullanılan doğal adsorbanlar arasında yer almaktadır. Yapay biyosorbanlar ise, fabrikalarda üretilen maddeler olup istenilen özelliklere sahip olarak üretilebilirler. Bu yüzden üretimi zordur ve maliyeti yüksektir. Çevreye zararı ve toksik etkisi bakımından canlı sağlığına zararlı olabilir. Bu yapay biyosorbanlara örnek olarak silikajeller ve aktif karbon verilebilir (Turkyilmaz, Kartal ve Yildiz, 2014).



**Şekil 4.5** Literatürde karşılaşılan bazı biyosorbanlar a) Kitosan b) Zeolit c) Aktif karbon d) Silikajeller

#### 4.9. Biyosorpsiyon Prosesinin Uygulama Alanları ve Avantajları

Biyosorpsiyon prosesi içme suyu ve atıksuların arıtımında kullanılmaktadır. Bazı tat ve kokuların giderilebilmesi, sularda bulunan toksik bileşikleri, deterjana ait evsel atık olan kimyasalları, endüstriyel atıklarda rastladığımız boyarmaddelerin ve organik olan kalıcı maddelerin sudan temizlenerek giderilmesi amacıyla kullanılmaktadır (Temel, 2016).



**Şekil 4.6** Atıksu arıtma tesisi

Son yıllarda, düşük maliyeti, basit tasarımı, kolay işletimi, yüksek verim elde edilmesi, kimyasal ve biyolojik çamurun azaltılması, toksik maddelere duyarlılığı, metal geri kazanımı olasılığı, seyreltik çözeltilerden tamamen kirletici maddelerin uzaklaştırılması gibi nedenler ile adsorpsiyon/biyosorpsiyon prosesi atıksu arıtımında oldukça önem kazanmıştır. Uygun biyosorbanlar seçildiğinde biyosorpsiyon kapasitesine, biyosorpsiyon hızına, mekanik mukavemete ve biyosorbanların tekrar kullanılabilirliğine dayanarak biyosorpsiyon prosesinin verimliliği artmıştır. Biyosorbanların karakterizasyonu ve uygun biyosorban seçimi, biyosorpsiyon kinetik ve denge özelliklerinin eş zamanlı belirlenmesini gerektirmiştir. Biyosorpsiyon izotermi olmadan sadece kinetik verilere bakmak anlamsız olacaktır. İzoterm modellemenin rönesansı ile araştırmalar önem kazanarak artmıştır. Biyosorpsiyon modellerini incelemenin amacı, biyosorpsiyon kapasitesi ve biyosorpsiyon koşulları arasındaki ilişkiyi uygun bir matematiksel ifade bulmanın yanında biyosorpsiyonun mikroskopik mekanizmasını yorumlamakta önemlidir (Crini ve ark., 2018)

Bir biyosorpsiyonun ana avantajları su kirliliğinin kontrolünde son yıllarda farklı kirleticilerin uzaklaştırılması için potansiyel temizleyiciler atık malzemelerden geliştirmiştir. Toksik ve boyaların atık sudan giderilmesine önemli katkıları olmuştur. Olağanüstü endüstriyel gelişmeler göz önüne alındığında yaygın olarak boya, tekstil, kozmetik, ilaç, gıda, deri ve birçok endüstrilerde tercih edilmektedir. Bununla birlikte, boya üretiminden kaynaklanan atık sular çeşitli çevresel sorunlara yol açar. Son

yıllarda, biyosorpsiyon yöntemi yüksek etkinliği, düşük maliyeti, kolay uygulanabilmesi nedeniyle değerlidir (Abbas ve ark., 2018).

## 5. MATERYAL VE YÖNTEM

### 5.1. Materyal

#### 5.1.1. Biyosorbanın hazırlanması

Tüm çalışmada boyunca kullanılan kestane kabukları yerel bir marketten alınmıştır. Kestaneler içleri boşaltıldıktan sonra saf su ile 2 kez yıkanmıştır. Daha sonra 50 °C sıcaklıkta 24 saat boyunca etüvde kurutulmuştur. Kuruyan kestane kabukları Retsch marka laboratuvar öğütücüsü ile öğütülmüştür. Toz haline getirilen kabuklar 150 µm'lik elekten elenmiştir.

11,68 g  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  ve 4,3 g  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  tartılıp 200 ml suda 85°C'de yüksek devirde çözülmüştür. Hazırlanan çözeltiye 5 gram biyosorban eklenmiş ve 30 dk süre ile karıştırılmıştır. Biyosorbanı içeren çözeltiye 20 ml %30'luk  $NH_3$  çözeltisi 85 °C'de yavaş yavaş eklenmiş ve 2 saat süresince karıştırılmıştır. Bu işlem sırasında çözeltinin renginin turuncudan siyaha dönüştüğü görülmüştür. Oluşan manyetik malzeme ultra saf su ile 2 kez yıkanmıştır. Daha sonra 2 kere 0,02 M NaCl çözeltisi ile yıkama işlemi gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.1). Çözelti vakum altında kurutulmuştur. Hazırlanan manyetik özellikli biyomalzeme biyosorpsiyon çalışmalarında kullanılmıştır (Madrakian, Afkhami ve Ahmadi, 2012).

Kullanılacak biyosorbanın belirlenmesi amacıyla aynı sentez yöntemiyle ceviz dış kabuğu, ceviz yeşil kabuğu, çayla kabuğu, kestane kabuğu materyalleri kullanılarak manyetik özellikli biyosorbanlar hazırlanmıştır.



Şekil 5.1 KK/N-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> biyokompozitinin hazırlanması

## 5.2. KK/N-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> biyosorbanının karakterizasyonu

### 5.2.1. Mössbauer Spektrometresi

KK/N-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> biyokompozitindeki manyetik fazlar, sabit hızlanma modunda çalışan bir Wissel Mössbauer ölçüm sistemi kullanılarak tanımlanmıştır. Hız kalibrasyonu, bir Wissel MVC 450 model lazer kalibratörü (Wissenschaftliche Elektronik GmbH, Starnberg, Almanya) kullanılarak yapılmıştır. Ölçülen hız ayrıca oda sıcaklığında  $\alpha$ -demir folyonun 57-Fe Mössbauer spektrumu ölçülerek doğrulanmıştır. Yaklaşık 0.3 g KK/N-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> numunesi, ölçüm için 1 cm<sup>2</sup> kesit alanlı bir naylon numune tutucu içine yerleştirilmiştir. Harici manyetik alan uygulanmamıştır. Spektrum, Lorentzian fonksiyonlarına Win Normos-for-Igor yazılım paketi (ver. 6.36) kullanılarak uydurulmuştur ve hyperfine parametreler; izomer kayma (IS), kuadrupol kayma (QS) ve mms-1 olarak ifade edilen çizgi genişliği (W) elde edilmiştir. İzomer kaymaları, oda sıcaklığında  $\alpha$ -Fe'e göre verilmiştir.

### 5.2.2. Tanecik Boyut Dağılımı ve Zeta Potansiyeli Analizi

KK/N-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> biyokompozitinin ortalama tanecik boyut dağılımı ve zeta potansiyeli ( $\zeta$ ) Zeta Sizer Nano (Nano ZSP; Malvern Panalytical Ltd, Malvern, UK) cihazı kullanılarak foton korelasyon spektroskopisi (DLS) yöntemi ile ölçüldü. Bu amaçla biyompozit malzeme, 100  $\mu$ g mL<sup>-1</sup> süspansiyonlar halinde hazırlandı ve sonike edildi. Ölçümler, 25 °C'lik ortam sıcaklığında tek kullanımlık küvetlerde yapıldı. Toplam 13

ardışık ölçüm yapılarak, yoğunluğa göre boyut dağılımını oluşturmak için negatif olmayan bir en küçük kareler algoritması kullanıldı. Yoğunluk verileri daha sonra, ilgili popülasyonda temsil edilen örneğin yüzdesini gösteren, her büyüklükteki popülasyonun nispi miktarlarını karşılaştırmak için bir kütle veya hacim dağılımına dönüştürüldü.

### **5.2.3. BET Analizi**

Biyokompozitin spesifik yüzey alanı Brunauer-Emmett-Teller cihazı (BET; Quantachrome Autosorb®iQ-Chemi, ABD), kullanılarak 77 K'da N<sub>2</sub> adsorpsiyon izotermelerinden Brunauer-Emmett-Teller (BET) denklemi kullanılarak hesaplandı. Gaz adsorpsiyon ölçümünden önce numunenin vakum altında 200 °C'de 12 saat gazı giderildi. Adsorpsiyon verileri, göreceli bir basınçta elde edildi.

### **5.2.4. SEM Yüzey Morfolojisi ve Boyut Analizi**

KK/N-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> biyokompozitinin yüzey morfolojisi ve boyutu taramalı elektron mikroskobu (SEM; FEI Model Quanta 450 FEG, Hillsboro, OR, USA) kullanılarak görüntüledi. Görüntüler 15 kv hızlandırma gerilimi altında 20000X ve 80000X büyütme altında fotoğraflandı.

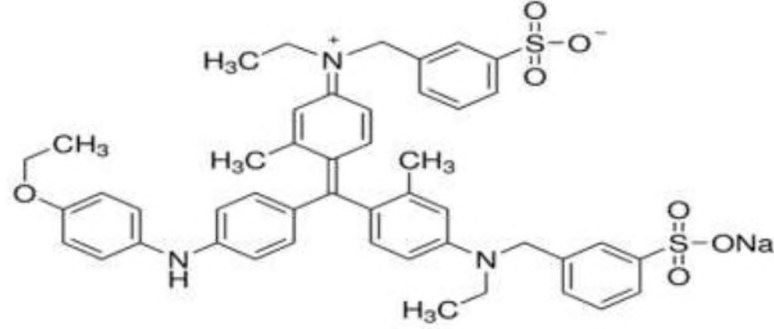
### **5.2.5. FT-IR Analizi**

Parlak Mavi G (PMG) boyarmaddesi ile KK/N-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> biyokompozitinin etkileşimini açıklamak için, deneylerde kullanılan biyokompozitin yüksek basınç altında KBr ile disk haline getirildikten sonra Bruker Tensor 27 spektrofotometresi ile FTIR spektrumları alınmıştır.

## **5.3. Boyarmadde Çözeltilerinin Hazırlanması**

Parlak Mavi G (PMG) boyarmaddesi Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Asidik bir boyarmadde olan PMG'nin molekül formülü C<sub>47</sub>H<sub>48</sub>N<sub>3</sub>NaO<sub>7</sub>S<sub>2</sub> şeklinde olup molekül ağırlığı ise 854.02 g mol<sup>-1</sup> dir. Tüm çalışma boyunca kullanılan boyarmadde 1000 mg L<sup>-1</sup> derişiminde hazırlanan stok çözeltiden seyreltilerek

kullanılmıştır. Boyarmadde çözeltilerinin pH' ı 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH çözeltileriyle ayarlanmıştır.



Şekil 5.2 PMG boyarmaddesinin molekül formülü

#### 5.4. Kullanılan Cihazlar

##### 5.4.1. Analitik terazi

Biyosorban ve kullanılan kimyasalların tartımları için, Mettler Toledo ML54/01 marka analitik terazi kullanılmıştır.

##### 5.4.2. pH metre

Çözelti pH' ının ayarlanması için Mettler Toledo marka pH metre kullanılmıştır.

##### 5.4.3. Etüv

Biyosorbanların kurutma aşamasında Memmert UN110 model etüv kullanılmıştır.

##### 5.4.4. Saf su cihazı

Çalışmalarımızda kullanılan saf suyu elde etmek için Labconco Water Pro PS marka saf su cihazı kullanılmıştır.

##### 5.4.5. UV spektrofotometresi

Çözeltideki boya derişimlerini kontrol etmek için Thermo Genesys 10S marka UV-görünür bölge spektrofotometresi ile çalışılmıştır.

#### **5.4.6. Öğütücü**

Çalışmada adsorbanın öğütülmesi için Retsch MM 400 model öğütücü kullanılmıştır.

#### **5.4.7. Santrifüj cihazı**

Çalışmada katı maddelerin çöktürülmesi amacıyla Nüve NF400 model santrifüj cihazı kullanılmıştır.

#### **5.4.8. Peristaltik pompa**

Ismatec marka 8 kanallı, farklı akış hızlarına ayarlanabilen peristaltik pompa sürekli sistemde biyosorpsiyon çalışmalarının araştırılmasında kullanılmıştır.

### **5.5. Biyosorpsiyon Koşullarının Belirlenmesi**

Biyosorpsiyon koşullarının belirlenmesi için kesikli sistemde boyar madde çözeltisinin pH'ı, temas süresi, sıcaklık, biyosorban miktarı, boyarmadde konsantrasyonu, tuz etkisi, biyosorpsiyon/desorpsiyon döngüsü ve gerçek atıksu parametreleri incelenmiştir. Sürekli sistemde ise akış hızı, biyosorban miktarı ve kırılma noktası değişkenleri araştırılmıştır.

#### **5.5.1. Kesikli sistemde pH'ın etkisi**

PMG boyarmaddesinin manyetik hale getirilmiş kestane kabuğu üstüne biyosorpsiyonuna pH faktörünün etkisi 1 ile 10 aralığında çalışılmıştır. 25 mg L<sup>-1</sup> derişimde hazırlanan boyarmadde 10 mL hacminde alınarak 0,04 g biyosorban ile 1 saat süresince karıştırılmıştır. Daha sonra katı faz ve süpernetant manyetik dekantasyon ile birbirinden ayrılmıştır. Süpernetantın 610 nm dalga boyunda UV spektrofotometrik yöntemle boya tayinleri yapılmıştır.

#### **5.5.2. Kesikli sistemde biyosorban miktarının etkisi**

Boyarmadde biyosorpsiyonuna biyosorban miktarının etkisi 0,005 ile 0,20 g biyosorban miktarı aralığında incelenmiştir. 10 mL PMG çözeltisi farklı biyosorban

miktarları ile 1 saat süre ile temas ettirilmiştir. Santrifüjleme işlemi sonrasında UV spektrofotometresi ile kantitatif tayinleri gerçekleştirilmiştir.

### **5.5.3. Karıştırma süresi ve sıcaklığın etkisi**

Biyosorpsiyon kapasitesi üzerine karıştırma süresinin etkisi 5 ile 90 dk süre aralığında incelenmiştir. PMG çözeltisinin sıcaklığı 20 °C olarak ölçülmüş ve optimum pH ve biyosorban miktarında çalışılmıştır. Santrifüjleme işleminden sonra UV spektrofotometrede tayin yapılmıştır.

### **5.5.4. Kesikli sistemde boyarmadde başlangıç derişiminin etkisi**

Boyarmadde çözeltileri 10 mL'lik balon joje ile tüplere eklenmiştir. 5-200 ppm aralığında çalışılmıştır. 0,08 g biyosorban miktarında 50 dk süre ile araştırılmıştır. Çalışmadan elde edilen deneysel veriler izoterm veriler ile değerlendirilmiştir.

### **5.5.5. Kesikli sistemde tuz etkisi**

Atıksular yüksek derişimlerde tuz içerebilmektedir. Tuz derişiminin biyosorpsiyon üzerine etkisi, 0,02-0,50 M derişim aralığında tuz içeren boya çözeltileri ile araştırılmıştır. Çalışma optimum pH, biyosorban miktarı ve sürede gerçekleştirilmiştir.

### **5.5.6. Kesikli sistemde biyosorpsiyon/desorpsiyon**

Biyosorbandan tekrar yararlanabilmesi için kesikli sistemde biyosorpsiyon ve desorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Kesikli sistemde 0,08 g biyosorban ile 25 mg L<sup>-1</sup> derişiminde 10 ml'lik boyarmadde çözeltisi ile biyosorpsiyon çalışması yapılmıştır. 50 dakika süresince boya çözeltisi ile temas eden biyosorban birkaç kez saf su ile yıkandıktan sonra, 10 ml 0,1 M NaOH çözeltisi ile 50 dakika süre ile temas ettirilmiştir. Bu işleme aynı biyosorban ile biyosorpsiyon-desorpsiyon döngüsü boyunca devam edilmiştir. Her döngüden elde edilen süpernetant UV spektroskopik yöntemle tayin edilmiştir.

### **5.5.7. Kesikli sistemde gercek atıksu**

Gerçek atıksu içerisinde PMG boyarmaddesinin derişimi  $25 \text{ mg L}^{-1}$  olacak çözelti hazırlanmıştır. Optimum biyosorpsiyon koşullarında biyosorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Sonrasında santrifüj yapılarak UV spektroskopik yöntemle tayin yapılmıştır.

### **5.5.8. Sürekli sistemde biyosorban miktarının etkisi**

Sürekli sistemde biyosorban miktarının etkisini incelemek için  $5 \text{ mL}$ 'lik şırıngalar cam pamuğu ile desteklenerek, üzerine  $0,02-0,20 \text{ g}$  arasında değişen miktarlarda biyosorban eklenmiştir. Bu amaçla PMG boyarmaddesinin pH değeri, kesikli sistemde optimum pH olarak belirlenen boyarmaddenin orijinal pH'ı olan  $6,91$  olarak seçilmiştir. Boyarmadde peristaltik pompa yardımıyla  $0,1 \text{ mL dk}^{-1}$  sabit akış hızında kolondan geçirilmiştir. Kolondan çıkan çözelti UV-spektroskopik yöntemle tayin edilmiştir.

### **5.5.9. Sürekli sistemde akış hızının etkisi**

Kolondan geçen çözeltinin optimum akış hızının belirlenmesi için  $5 \text{ mL}$ 'lik enjektör  $0,15 \text{ g}$  biyosorban ile doldurulmuş ve cam pamuğu ile desteklenmiştir.  $0,1-1,2 \text{ mL dk}^{-1}$  aralığında akış hızı değiştirilerek çalışılmıştır.

### **5.5.10. Sürekli sistemde kırılma noktasının tayini**

Sürekli sistemde  $0,15 \text{ g}$  miktarında kolon sistemi hazırlanmış ve  $25 \text{ mg L}^{-1}$  PMG çözeltisi  $0,2 \text{ mL dk}^{-1}$  akış hızında temas ettirilmiştir.  $1-180 \text{ dk}$  arasında belirli aralıklarla kolondan çıkan çözeltinin kantitatif tayini UV spektrofotometre ile yapılmıştır.

## 6. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

### 6.1. Biyosorbanın Karakterizasyonu

Çalışmada kullanılan KK/N-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> biyokompozit malzemenin karakterizasyonu SEM, FT-IR, BET, Zeta Potansiyeli ve Mössbauer teknikleri ile yapılmıştır.

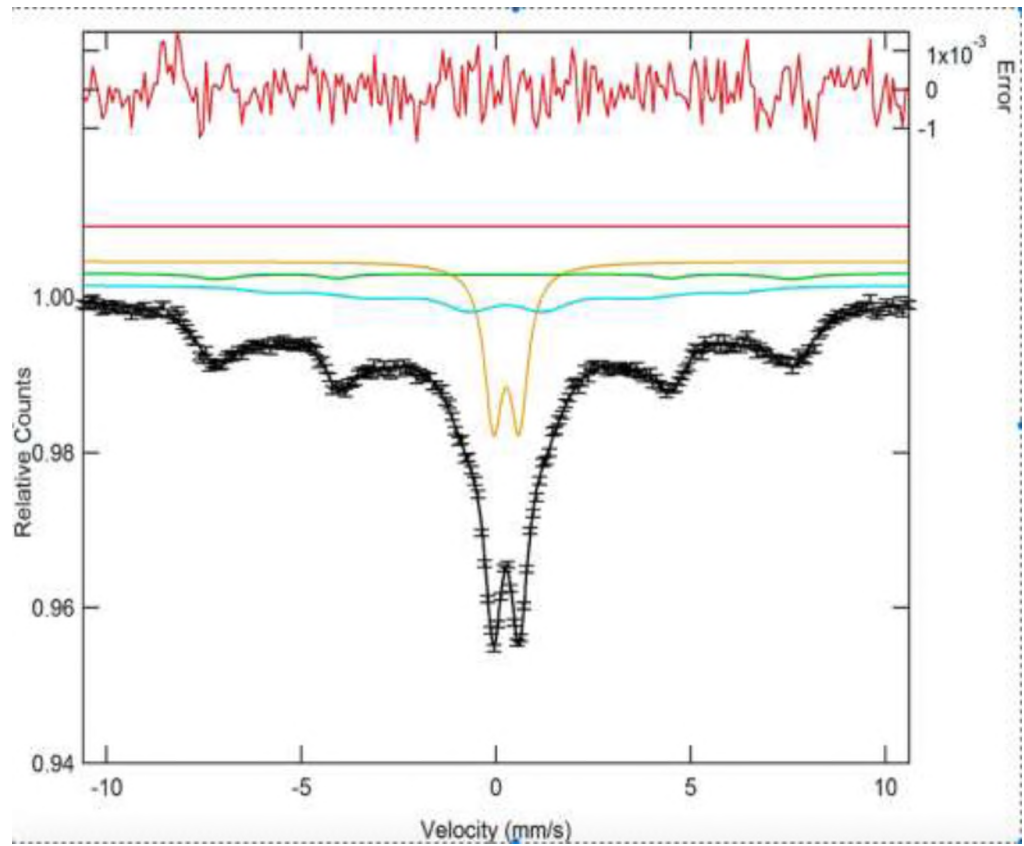
#### 6.1.1. Mössbauer Analizi

Elde edilen KK/N-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Mössbauer Spektrumu Parametreleri Tablo 1.'de; biyokompozitin, iki manyetik zeeman altılısı ve bir paramanyetik ikiliden oluşan RT Mössbauer spektrumu ise Şekil 6.1' de verilmiştir. Daha küçük bir izomer kaymasına sahip olan en büyük hyperfine alan, tetrahedral A bölgesindeki Fe<sup>3+</sup> iyonlarının karakteristiğidir, öte yandan nispeten daha küçük hyperfine alana sahip diğer altılı, oktahedral B bölgesindeki Fe<sup>3+</sup> iyonlarını temsil eder (Justin Joseyphus ve ark., 2006). A bölgesi hyperfine alanının B bölgesi alanına göre daha yüksek değere sahip olması, Fe<sup>3+</sup>- O<sup>2-</sup> bağının daha az kovalent doğasından kaynaklanmaktadır (Lakshman, Subba Rao ve Rao, 2006). Kimyasal izomer kayması, nükleer yarıçaptaki ve kimyasal çevredeki değişim nedeniyle oluşur. Manyetik olarak düzenlenmiş fazda demirin değerliğinin esas olarak izomer kayması ile ayırt edilmesi gerektiği bilinmektedir (Fe<sup>2+</sup> için 0.6-1.7 mms<sup>-1</sup>, Fe<sup>3+</sup> için 0.05-0.5 mms<sup>-1</sup> ve -0.15-0.05 mms<sup>-1</sup> için Fe<sup>4+</sup>) (Kozhevnikov ve ark., 2001). Bu nedenle izomer kayma değerleri, A ve B'deki Fe<sup>3+</sup> yük durumunun özelliklerini yansıtmaktadır. Q.S'nin değeri ise, kristal kafes yapısının simetrisi ve lokal bozulmaları hakkında bilgi sağlayabilir. A ve B bölgeleri için gözlenen QS değerleri önemsizdir, ihmal edilebilir. Bu, kristal yapının kübik simetriye sahip olduğunu gösterir.

**Çizelge 6.1.** Mössbauer Spektrum Parametreleri ( $H_{hf}$ : Aşırı ince manyetik alan I.S: İzomer Kayma. Q.S: Kuadrupol Yarıлма. W: Çizgi Genişliği  $R_A$ : Nispi

	Spektral Bileşen	I.S. ( $\pm 0.01$ ) ( $\text{mm s}^{-1}$ )	Q.S. ( $\pm 0.02$ ) ( $\text{mm s}^{-1}$ )	$H_{hf}$ ( $\pm 0.1$ ) (T)	Alan (%)
KK- $\text{Fe}_3\text{O}_4$	Sx- A: $\text{Fe}^{+3}$	0.2324	-0,006	45.771	25.38
	Sx- B <sub>1</sub> : $\text{Fe}^{+3}$	0.346	-0.047	37.112	52.64
	Db: $\text{Fe}^{+3}$	0.369	0.659	-	21.98

Alan)



**Şekil 6.1** KK/N- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  Nanoparçacıklarının Mössbauer Spektrumu

### 6.1.2. BET ve Zeta Potansiyel Analizi

KK/N-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> biyokompozitinin BET ve Zeta Potansiyel analizi ölçüm sonuçları Çizelge 6.2’de verilmiştir.

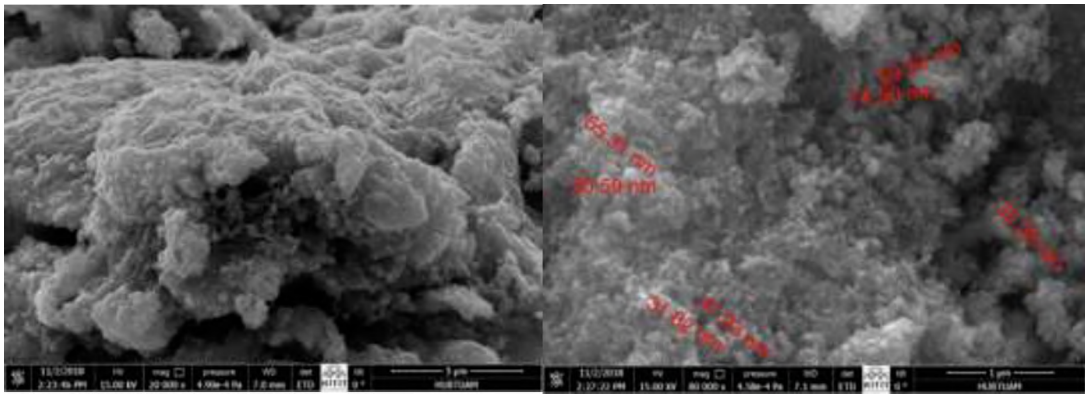
**Çizelge 6.2.** KK/N-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> biyokompozitinin BET ve Zeta Potansiyel Analizi Ölçüm Sonuçları

BET yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g)	27.980
Mikro gözenek yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g)	56.920
Ortalama gözenek çapı (Å°)	35
Zeta Potansiyel (mV)	-3,44

Hazırlanan nanokompozit malzemenin yüksek bir yüzey alanına ve yoğun gözenek dağılımına sahip olduğu görülmüştür. Zeta potansiyel değeri, öbeklenme/agregat oluşturma potansiyeli bulunduğunu göstermektedir. Ayrıca Zeta potansiyel ölçümü ile yüzey yükünün negatif olduğu belirlenmiştir.

### 6.1.3. SEM analizi

Biyosorbanın yüzey alanındaki görünümünü yorumlayabilmek ve değerlendirmek için SEM analizi yapılmıştır. SEM analizinin Şekil 6.2’de görüntüsü verilmiştir.

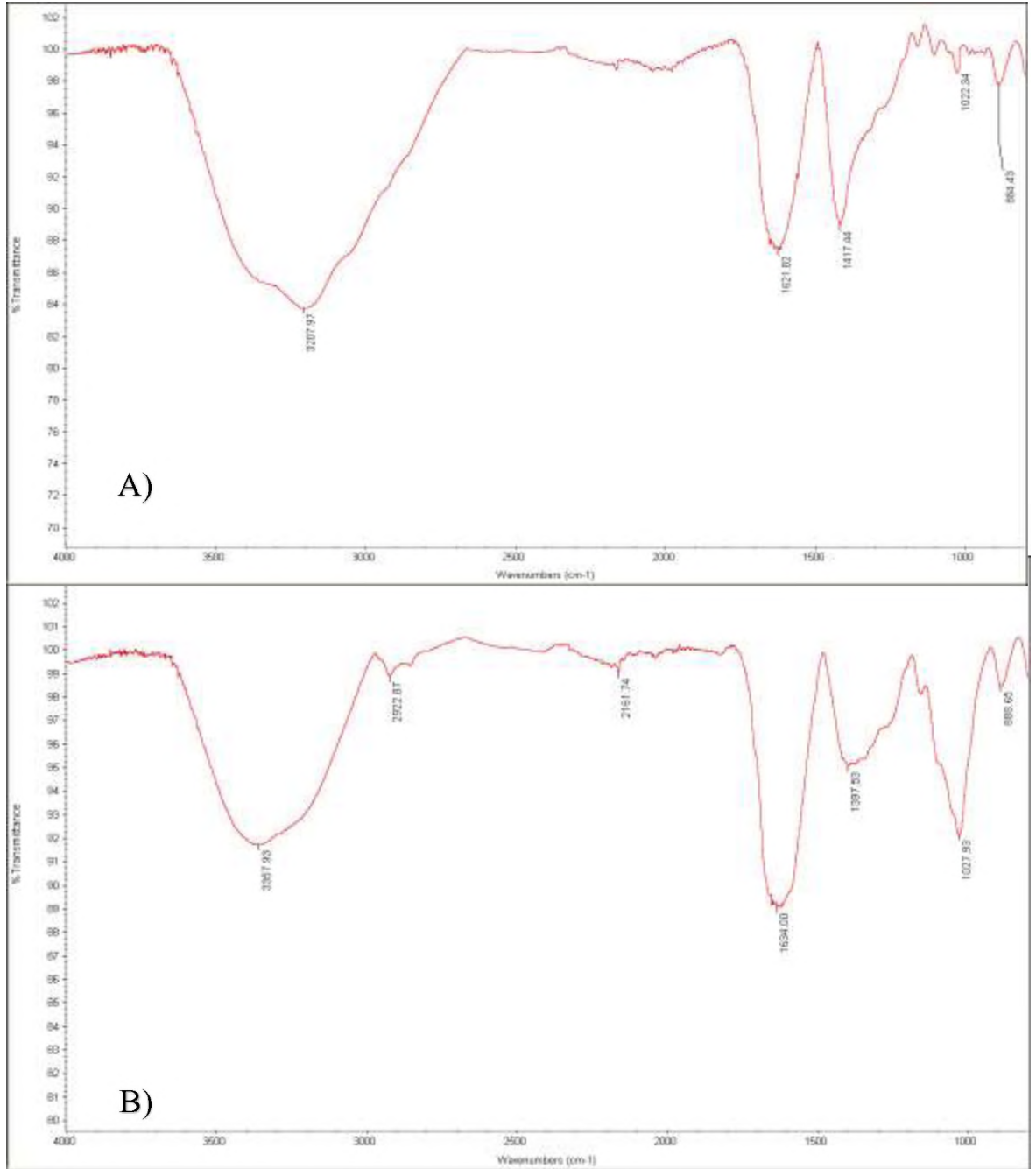


**Şekil 6.2** KK/N-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> biyosorbanın SEM görüntüsü

KK/N-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> biyokompozitinin SEM mikrografları 20000X ve 80000X büyütmede çekilmiştir. SEM analizi sonuçları incelendiğinde, yüzey morfolojisinin gözenekli ve girintili çıkıntılı yapısı ile yüksek yüzey alanına sahip olduğu, ayrıca 30- 74 nm aralığında değişen farklı boyutlarda gözeneklerinin bulunduğu saptanmıştır. Bu sonuçlar BET analizi ile de örtüşmektedir.

#### 6.1.4. FTIR analizi

Çalışmalarda kullanılmış olan KK/N-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> manyetik biyosorbanın fonksiyonel grupların varlığını ve etkinliğini yorumlayabilmek ve değerlendirmek için FTIR analizi yapılmıştır. Biyosorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR analiz gösterimi Şekil 6.3' te verilmektedir.



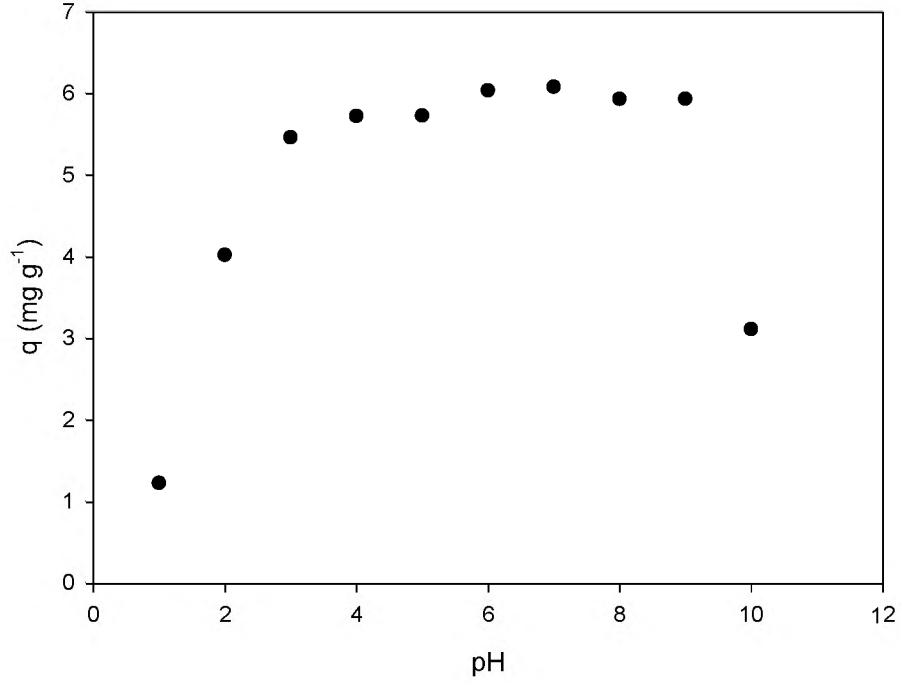
Şekil 6.3 KK/N- Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> biyosorbanın a) biyosorpsiyon öncesi b) biyosorpsiyon sonrası FTIR analizi

Biyosorpsiyon öncesi biyokompozite ait FTIR spektrumunda,  $3207\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen biyosorpsiyon spektrumu PMG boyarmadde biyosorpsiyonu sonrasında  $3357\text{ cm}^{-1}$ 'e artış göstermektedir. Biyosorpsiyon sonrası pikteki bu artış yapısında -OH gruplarının varlığını gösterir. Buna takiben  $3000\text{ cm}^{-1}$  ile  $2900\text{ cm}^{-1}$  aralığında biyosorpsiyon öncesinde gözlenmeyen  $2922\text{ cm}^{-1}$  olan bir pik biyosorpsiyon sonrasında C-H alifatik hidrojenlerin varlığı görülmüştür. Bu pikin biyosorpsiyon sonrasında gözlenmesi PMG boyarmaddesinin yapısına ait bir fonksiyonel grup olduğunu göstermektedir. Biyosorpsiyon öncesi ve sonrası  $1621\text{ cm}^{-1}$ 'den  $1634\text{ cm}^{-1}$ 'e artış ile biyosorpsiyon sonrasında alkenlerin varlığı görülmüştür.  $1650\text{ cm}^{-1}$  ile  $1400\text{ cm}^{-1}$  aralığında C=O gerilimi göstererek karbonil gruplarının varlığını göstermiştir.

## **6.2. Kesikli Sistemde Biyosorpsiyon Çalışmaları**

### **6.2.1. pH'ın etkisi**

KK/N- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ile PMG boyarmaddesi biyosorpsiyonuna pH etkisi oldukça önem taşımaktadır. Bu nedenle boya çözeltilerinin pH'ı 1-10 aralığında değiştirilmiş ve KK/N- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ile biyosorpsiyon çalışması yapılmıştır. Değişen pH'a karşı biyosorpsiyon kapasitesi değerleri grafiğe geçirilmiştir (Şekil 6.4).

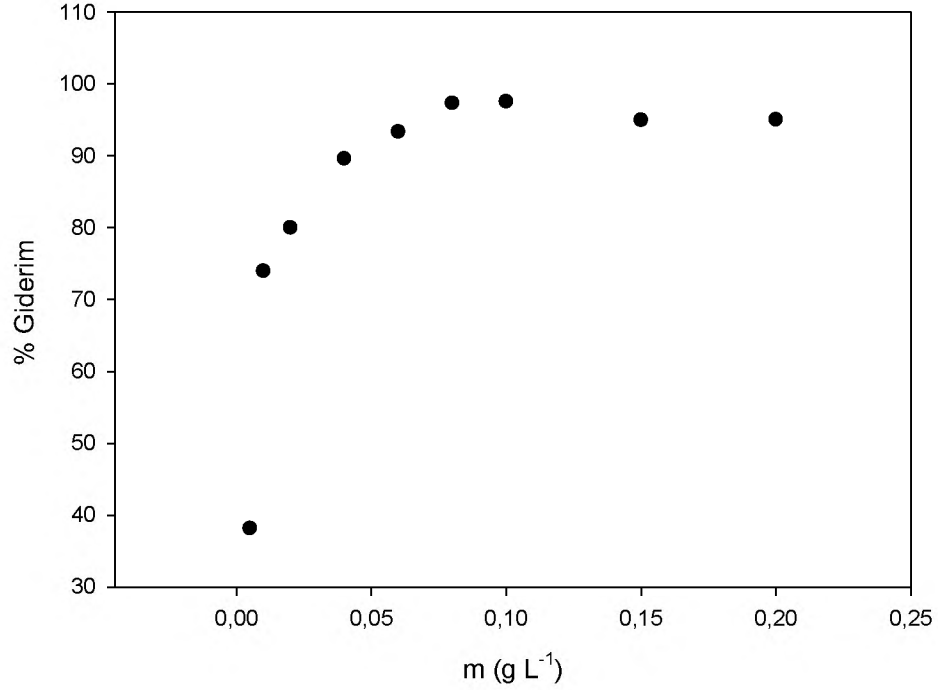


**Şekil 6.4** KK/N-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ile PMG biyosorpsiyonuna pH etkisi

Biyosorpsiyon kapasitesi pH 1-4 aralığında artarken pH 6'dan sonra neredeyse sabit kalmıştır. Biyosorpsiyonun pH'a bağlılığı biyokütlenin yüzeyindeki fonksiyonel gruplar ile boya molekülleri arasındaki elektrostatik çekim kuvveti ile açıklanabilir. Artan pH ile birlikte biyosorbanların yüzeyindeki negatif yük yoğunluğu da artmaya başladığı için, PMG boyar madde iyonlarının biyosorban üzerine bağlanma olasılığı da artmaktadır. Düşük pH değerlerinde biyosorbanların yüzeyindeki pozitif yük yoğunluğundan dolayı PMG iyonlarının yüzeye bağlanması zorlaşmakta ve biyosorpsiyon verimi düşük çıkmaktadır. Bundan sonraki çalışmalarda PMG boyar maddesinin orjinal pH değeri optimum pH olarak belirlenmiştir.

### 6.2.2. Biyosorban miktarının etkisi

KK/N-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ile PMG boyarmaddesi biyosorpsiyonuna biyosorban miktarlarının etkisi 0,005 g ile 0,20 g arasında değerlendirilmiştir. Artan biyokompozit miktarına karşı % giderim grafiği Şekil 6.5' de gösterilmiştir.

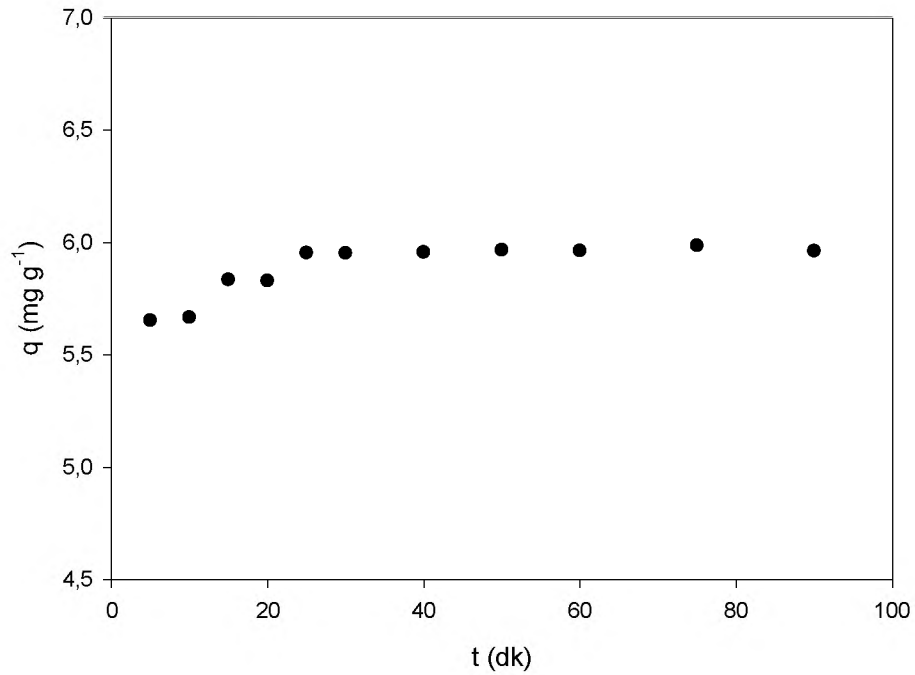


**Şekil 6.5** KK/N-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ile PMG biyosorpsiyonuna biyosorban miktarının etkisi

Biyosorban miktarı 0,005 g dan 0,08 g a arttırıldığında biyosorpsiyon verimi %39' dan %97'ye yükselmiştir. 0,08 g dan itibaren ise neredeyse sabit kalmıştır. Bu durum, biyosorban miktarındaki artışa bağlı olarak PMG iyonlarının tutunabileceği yüzey alanının da artması ile açıklanabilmektedir. Belli bir miktardan sonra biyosorban yüzeyinin doygunluğa ulaşmasıyla ise biyosorpsiyon verimleri sabitlenmektedir. Sonraki çalışmalarda, optimum biyokompozit miktarı PMG biyosorpsiyonu için 0,08 g olarak bulunmuştur.

### 6.2.3. Temas süresinin etkisi

KK/N-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ile PMG boyarmaddesi biyosorpsiyonuna temas süresinin etkisi 5 dk ile 90 dk arasında incelenmiştir. Deneysel verilerden elde edilen grafik Şekil 6.6' da verilmiş olup biyosorpsiyon kapasiteleri değerlendirilmiştir.



**Şekil 6.6** KK/N-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ile PMG biyosorpsiyonuna temas süresinin etkisi

Temas süresinin artmasıyla, biyosorpsiyon kapasitesi ilk 30 dk'da artmış daha sonra ise neredeyse sabit kalmıştır. Biyosorpsiyon dengesi 30 dk gibi kısa bir sürede kurulmuştur.

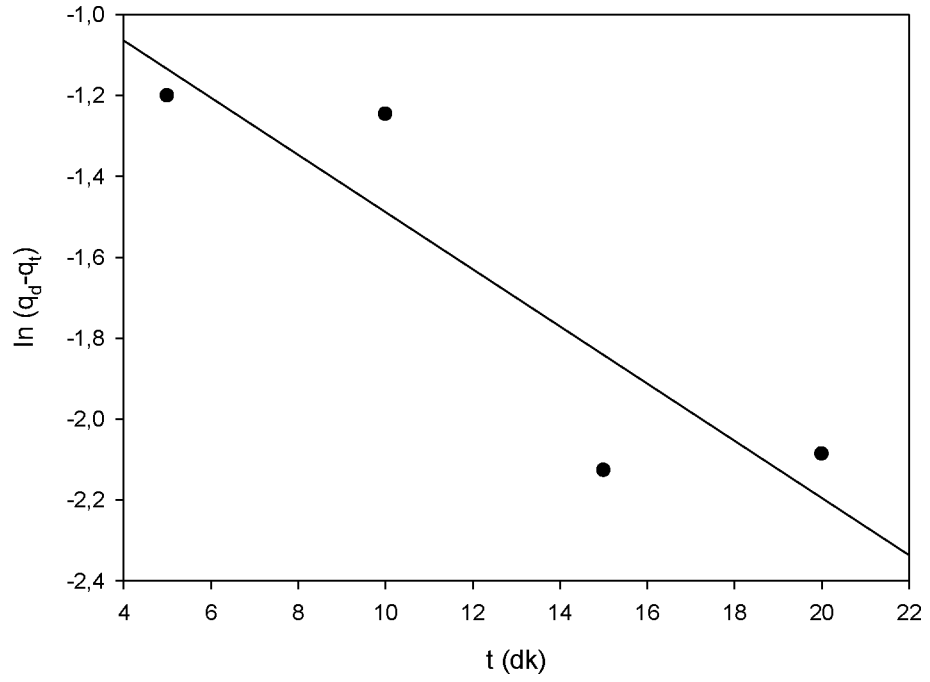
#### **6.2.4. Biyosorpsiyon kinetiği**

Biyokompozit malzeme ile PMG boyarmaddesi biyosorpsiyonu için elde edilen zamana bağlı veriler, biyosorpsiyon süreçlerinin kontrol mekanizması ile dinamiği hakkında bilgi sahibi olabilmek için yalancı-birinci dereceden (Lagergren, 1898) ve yalancı-ikinci dereceden (Ho and McKay, 1998) ve tanecik içi difüzyon (Weber ve Morris, 1963) kinetik modelleri ile değerlendirilmiştir. Bulunan değerlere göre,  $r^2$  ve denklem sabitleri Çizelge 6.3' de gösterilmiştir.

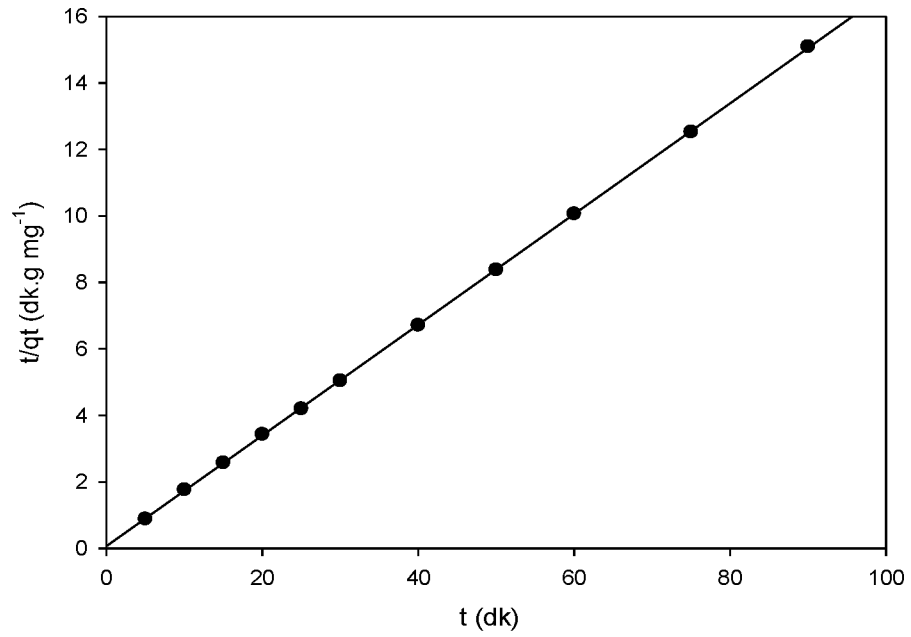
**Çizelge 6.3** KK/N-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ile PMG biyosorpsiyonu için kinetik parametreler

<i>Yalancı birinci dereceden kinetik denklemi</i>		
<i>R<sup>2</sup></i>	<i>k<sub>1</sub> (dk<sup>-1</sup>)</i>	<i>q<sub>e</sub> (mg g<sup>-1</sup>)</i>
0,800	0,070	0,457
<i>Yalancı ikinci dereceden kinetik denklemi</i>		
<i>R<sup>2</sup></i>	<i>k<sub>2</sub> (dk<sup>-1</sup>)</i>	<i>q (mg g<sup>-1</sup>)</i>
0,999	0,166	6,024
<i>Parçacık içi difüzyon denklemi</i>		
<i>R<sup>2</sup></i>	<i>k<sub>p</sub> (mg g<sup>-1</sup> dk<sup>-1</sup>)</i>	<i>C (mg g<sup>-1</sup>)</i>
0,696	0,044	5,628

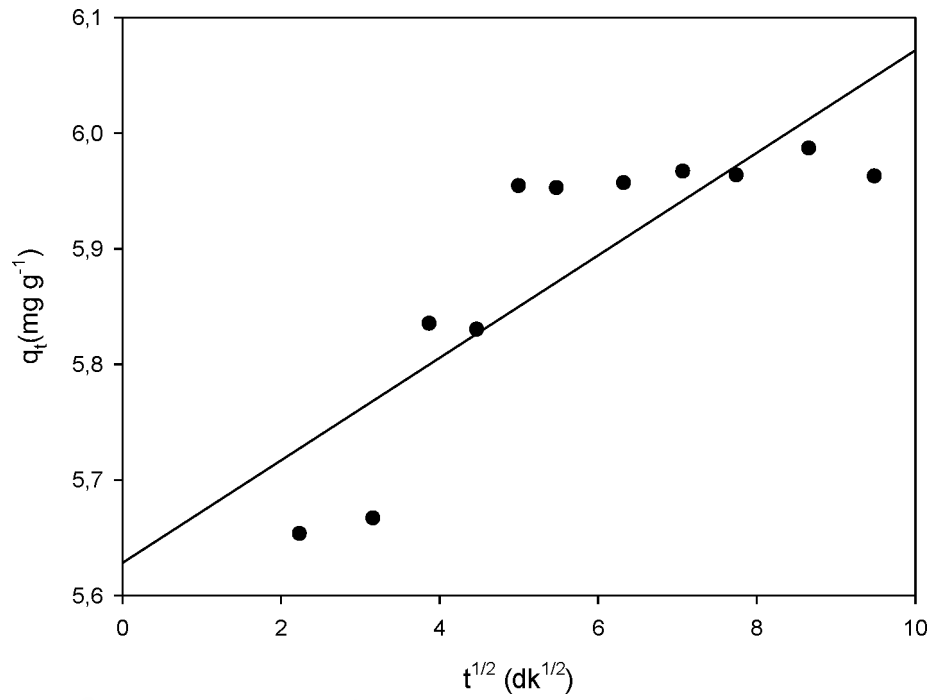
Şekil 6.7 ve Şekil 6.8 ve Şekil 6.9 incelendiğinde, KK/N-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ile PMG biyosorpsiyonun yalancı-ikinci dereceden kinetik modeli ile uyum içinde olduğu görülmektedir. Ayrıca Çizelge 6.3’de verilen R<sup>2</sup> değerleri (0,999) de sürecin yalancı-ikinci dereceden kinetik modeline uyumlu bir şekilde gerçekleştiğini desteklemektedir. Bu modelden hesaplanan q değerleri deneysel değerler ile de uyum içindedir. Diğer taraftan, yalancı-birinci dereceden ve tanecik içi difüzyon kinetik modellerine ait R<sup>2</sup> değerleri bu modellere uyum sağlamadığını göstermektedir.



**Şekil 6.7** KK/N-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ile PMG biyosorpsiyonu için yalancı-birinci dereceden kinetik grafiği



**Şekil 6.8** KK/N-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ile PMG biyosorpsiyonu için yalancı-ikinci dereceden kinetik grafiği



Şekil 6.9 KK/N-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ile PMG biyosorpsiyonu için parçacık içi difüzyon grafiği

#### 6.2.5. Biyosorpsiyon izotermi

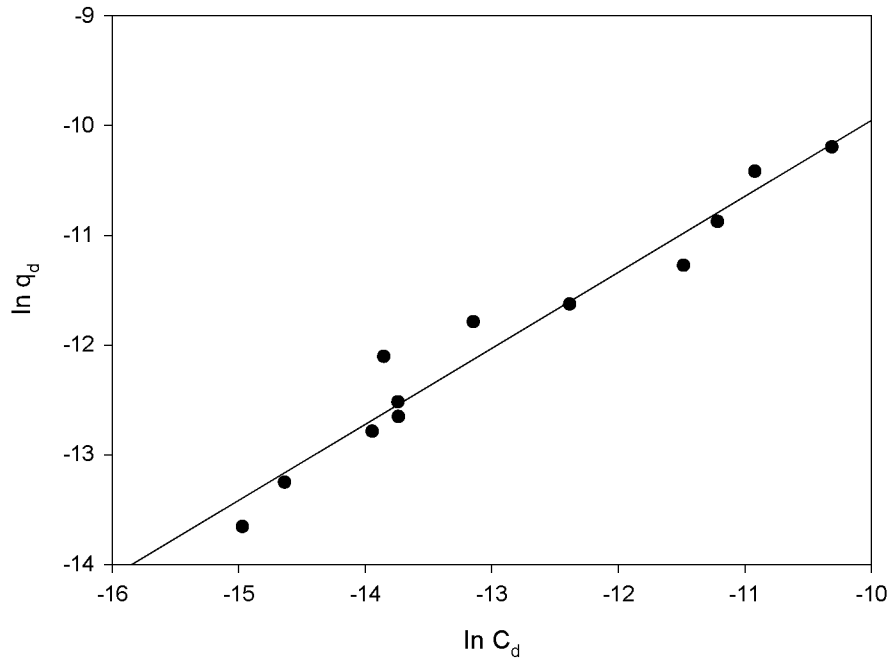
Biyosorpsiyon izotermelerinde, bir biyosorban yüzeyine biyosorplanan biyosorbatların denge koşulları incelenir. KK/N-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ile PMG biyosorpsiyonu için elde edilen veriler Freundlich, Langmuir ve Dubinin-Raduskevich (D-R) izoterm modelleri ile değerlendirilmiştir.

**Çizelge 6.4** KK/N-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ile PMG biyosorpsiyonu için izoterm sabitleri

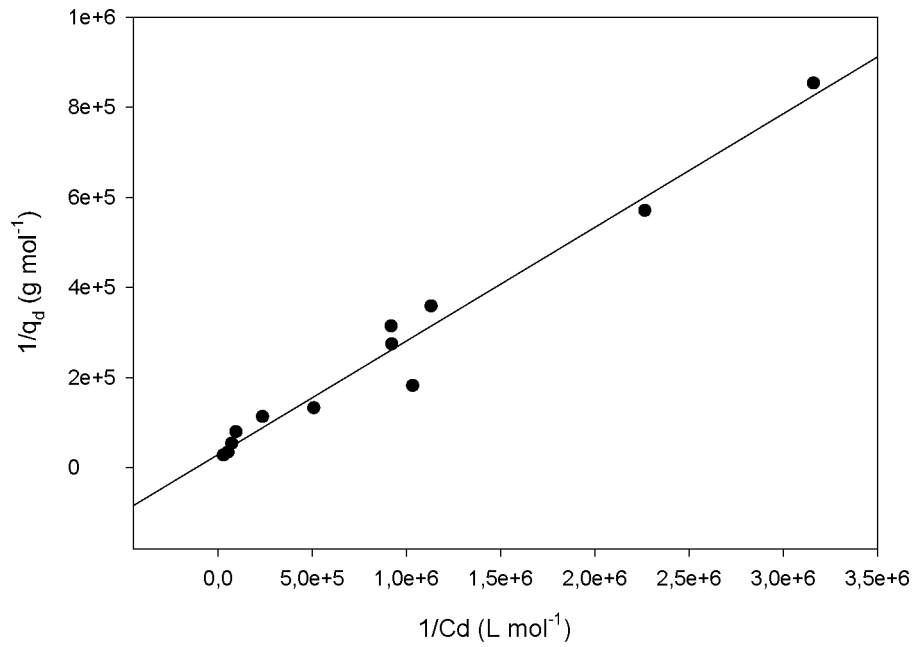
<i>Freundlich izoterm modeli</i>			
$r_F^2$	$K_F (L g^{-1})$	$n$	
0,954	0,0488	1,445	
<i>Langmuir izoterm modeli</i>			
$r_L^2$	$K_L (L g^{-1})$	$q_{max} (mol g^{-1})$	
0,970	11,59×10 <sup>4</sup>	3,42×10 <sup>-5</sup>	
<i>Dubin-Radushkevich izoterm modeli</i>			
$R_{D-R}^2$	$q_m (mol g^{-1})$	$\beta (mol^2 kj^{-2})$	$\epsilon (kj mol^{-1})$
0,954	0,0485	2,840×10 <sup>-4</sup>	24

İzoterm modeller için Çizelge 6.4' te de görüldüğü gibi, R<sup>2</sup> değerleri 0,970 ile en yüksek Langmuir izoterm modeline aittir. Freundlich ve D-R izoterm modellerinin R<sup>2</sup> değerleri 0,954 olarak bulunmuştur.

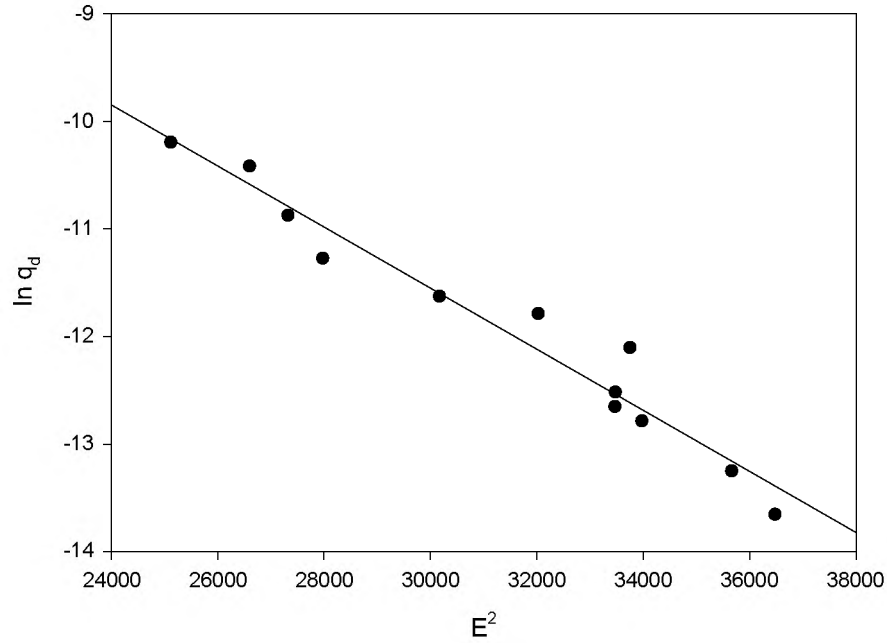
Elde ettiğimiz sonuçlar üzerine Langmuir, Freundlich, D-R izoterm modelleri kıyaslandığında Langmuir izoterm modeline daha iyi uyum sağladığı görülmüştür. KK/N-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> üzerine PMG boyarmaddesi biyosorpsiyonunun tek tabakalı olabileceğini göstermektedir. Ancak, Langmuir izoterm modelinin maksimum biyosorpsiyon kapasitesi 3,42×10<sup>-5</sup> ve K<sub>L</sub> ise 11,59×10<sup>4</sup> L g<sup>-1</sup> değerindedir. Dubinin-Radushkevich izoterm modelini incelendiğinde biyosorpsiyon serbest enerjisinin (ε), 24 olduğu görülmektedir. Bu durum kimyasal biyosorpsiyonun gerçekleştiğini işaret etmektedir. Freundlich izoterm modeline bakıldığında ise biyosorpsiyon şiddetini gösteren heterojenlik değerinin (n), 1,445 olduğu gözlemlenmiştir. Heterojenlik değerinin (n) 1'den büyük olması biyosorpsiyonun istemli olarak gerçekleştiğini göstermektedir. Bu gibi şartlarda biyosorpsiyonun kapasite artışı gözlenerek biyosorpsiyon merkezlerinin meydana geldiği görülmektedir.



Şekil 6.10 KK/N-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> PMG biyosorpsiyonu için Freundlich izoterm grafiği



Şekil 6.11 KK/N-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ile PMG biyosorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği



Şekil 6.12 KK/N-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ile PMG biyosorpsiyonu için D-R izoterm grafiği

### 6.2.6. Gerçek atıksu uygulamaları

KK/N-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ile PMG boyarmaddesinin gerçek atıksu ortamından giderimini araştırmak için bir tekstil fabrikasının çıkış atıksuyu çözelti ortamı olarak kullanılmıştır. Atıksudaki boya derişimi 25 mg L<sup>-1</sup> olacak şekilde hazırlanan çözelti ile optimum biyosorpsiyon koşullarında (orj çözelti pH'ı, 0,08 g biyosorban miktarı ve 30 dk karıştırma süresi) biyosorpsiyon çalışması yapılmıştır.

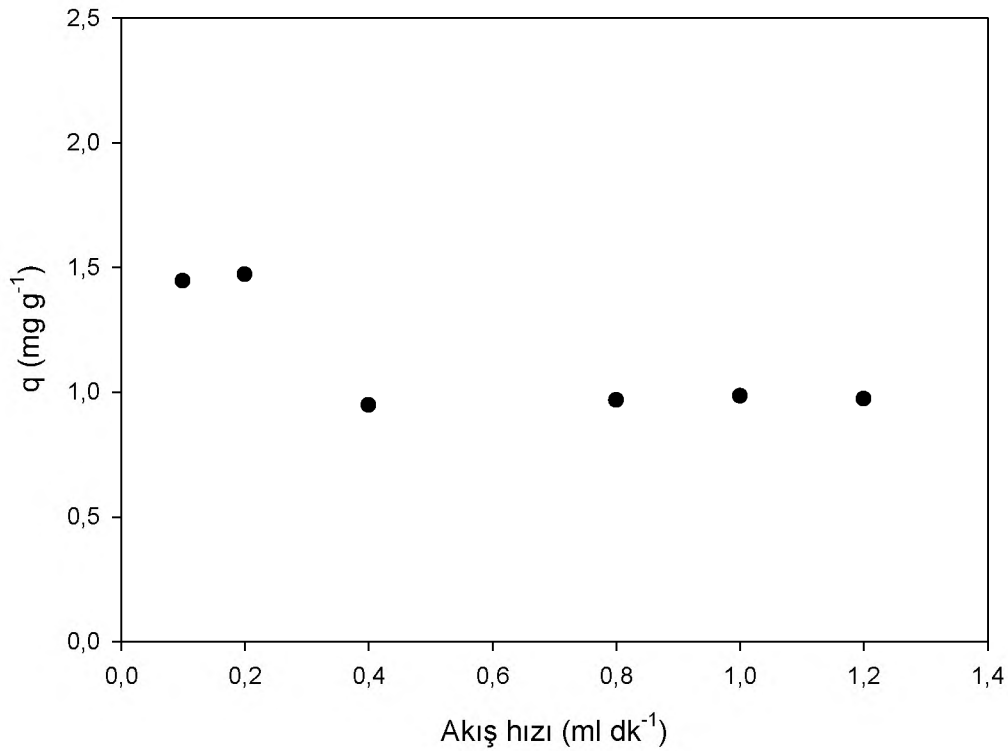
Gerçek atıksu ortamında PMG boyarmaddesinin giderim verimi %86,80 olarak bulunmuştur. Gerçek atıksu koşullarında; PMG gideriminde KK/N-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> biyokompozitinin yüksek verimli bir biyosorban olduğu görülmüştür.

### 6.3. Sürekli Sistem Biyosorpsiyon Çalışmaları

Sürekli sistemde PMG biyosorpsiyonu için akış hızı, biyosorban miktarı ve kırılma noktası parametreleri incelenmiştir.

### 6.3.1. Akış hızı

KK/N-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ile PMG boyarmaddesi biyosorpsiyonu için sürekli sistemde akış hızının etkisi 0,1-1,2 mL dk<sup>-1</sup> aralığında araştırılmıştır. Akış hızının biyosorpsiyon kapasitesi ile değişimi Şekil 6.13' te gösterilmiştir.



**Şekil 6.13** KK/N-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ile PMG biyosorpsiyonuna akış hızının etkisi

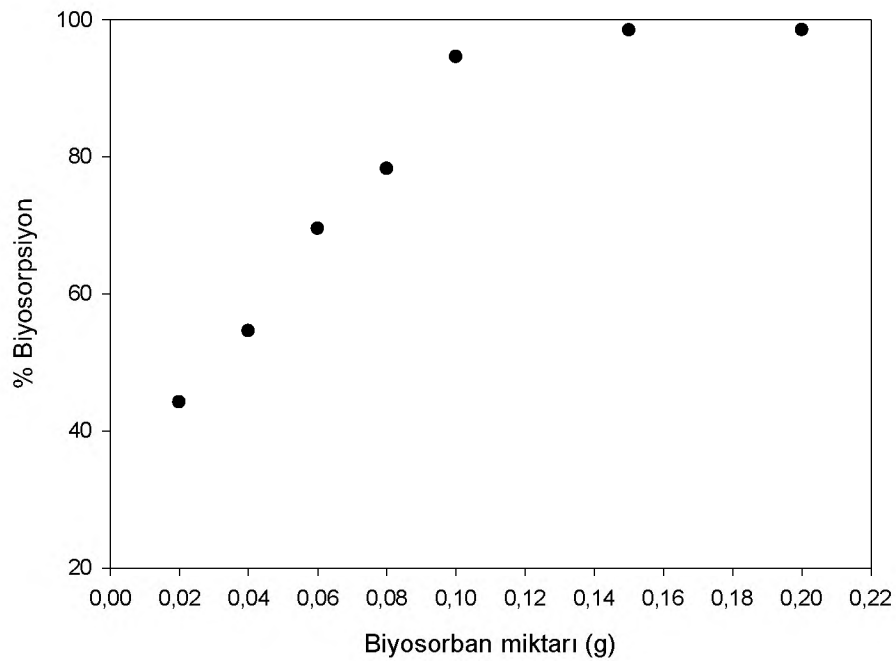
Sürekli sistemde en yüksek biyosorpsiyon verimi, 0,1 ve 0,2 mL dk<sup>-1</sup> akış hızlarında %94,26 olarak elde edilmiştir. Akış hızı 0,4 mg L<sup>-1</sup>'den 1,2 mg L<sup>-1</sup>'e arttırıldığında biyosorpsiyon verimi %49 'a kadar düşmüştür.

Düşük akış hızında PMG ile biyosorban kolon içerisinde daha uzun süre etkileşim halinde olduğu için, daha fazla PMG boyaları ortamdaki uzaklaştırılabilmektedir. Akış hızı arttırıldığında biyosorpsiyon verimlerinde azalma gözlenmesinin nedeni ise, yüksek akış hızlarında PMG ile biyosorbanın etkileşim süresinin azalması, bu nedenle PMG iyonların kolondan tutunmadan ayrılmasıdır. Biyosorpsiyon çalışmalarının

bundan sonraki aşamalarında PMG biyosorpsiyonu için 0,2 mL dk<sup>-1</sup> en uygun akış hızı olarak seçilmiştir.

### 6.3.2. Biyosorban miktarı

KK/N-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> biyokompoziti ile PMG boyarmaddesinin sürekli sistemde için uygun biyosorban miktarının belirlenmesi için 0,02- 0,20 g madde miktarları ile çalışılmıştır. Biyosorban miktarı ile biyosorpsiyon verimi grafiği Şekil 6.14' de gösterilmiştir.



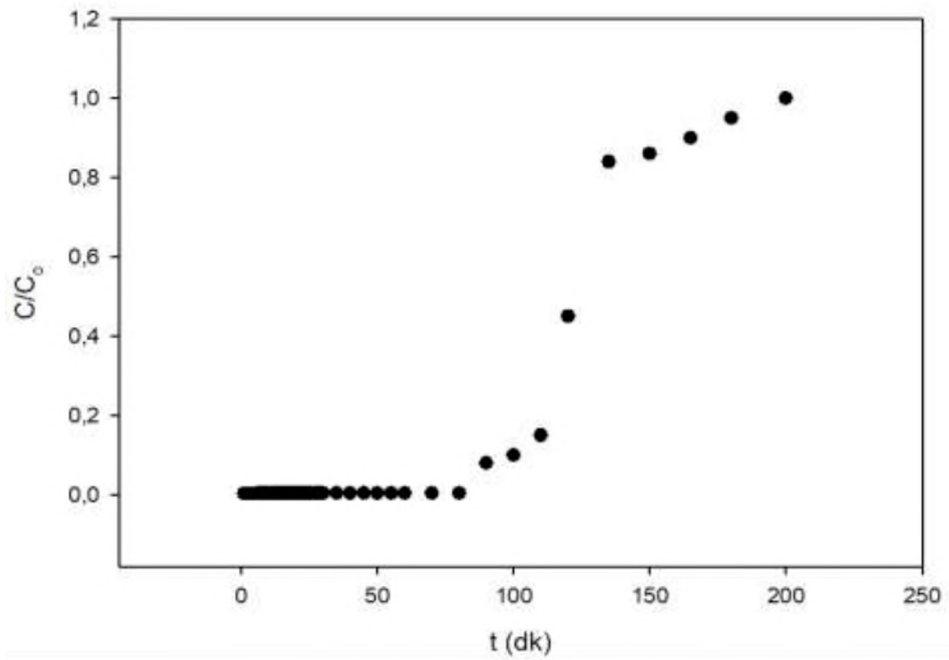
Şekil 6.14 KK/N-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ile PMG biyosorpsiyonuna biyosorban miktarının etkisi

Şekil 6.14' den de görüldüğü gibi biyosorban miktarı 0,02 g'dan 0,10 g'a arttırıldığında biyosorpsiyon verimi % 44,2'den %94,56'a artmıştır. 0,10 g biyosorban miktarından sonra biyosorpsiyon veriminin doyma noktasına ulaştığı görülmüştür.

### 6.3.3. Kırılma noktası

Çözeltide kullanılan KK/N-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> biyokompozitin endüstriyel ölçekte kullanılabilirliğinin bir diğer ölçüsü sürekli sistemde kırılma noktasının belirlenebilmesidir. PMG boyarmaddesiyle KK/N-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> biyosorpsiyonu için kolon sisteminde kırılma noktasının belirlenebilmesi için 1 ile 180 dk arasındaki sürelerde

değerlendirilmiş olup, 0,08 g biyosorban içeren kolondan 0,1 mL dk<sup>-1</sup> akış hızında boyar madde çözeltisi geçirilmiştir. Belirli sürelerde boyarmadde UV spektrofotometrede tayinleri yapılmıştır. Şekil 6.15’ de kırılma noktasının eğrisi, KK/N-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> manyetik ile PMG boyarmaddesi biyosorpsiyonunda grafikte gösterilmiştir.



**Şekil 6.15** KK/N-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ile PMG biyosorpsiyonuna kırılma noktası eğrisinin incelenmesi

Şekil 6.15’den de görüldüğü gibi sulu ortamdaki PMG boyar maddesinin 90.dk’ya kadar oldukça etkili bir şekilde uzaklaştığı görülmektedir. 140.’ İnci dk’dan itibaren ise biyokompozitin tamamen doygunluğa ulaştığı görülmüştür. 0,08 g miktarında gerçekleştirilen bu çalışmadan elde edilen veriler biyosorbanın geniş ölçekte uygulanmasının uygun olabileceğini göstermiştir.

## 7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, kestane kabuğu ve manyetit ile bir biyokompozit malzeme elde edilmiştir. Hazırlanan biyokompozit malzeme ile PMG boyar maddesinin çözelti ortamından biyosorpsiyon yöntemi ile giderimi için optimum koşullar araştırılmıştır. Bu amaçla, kesikli sistemde pH, adsorban miktarı, karıştırma süresi ve başlangıç PMG derişimi, tuz etkisi, biyosorpsiyon-desorpsiyon döngüsü ve gerçek atıksu; sürekli sistemde ise adsorban miktarı, akış hızı, kırılma noktası parametreleri incelenmiştir. KK/N-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> biyokompozit malzemenin karakterizasyonu için BET, Zeta Potansiyeli, SEM, Mössbauer ve FTIR analizleri yapılmıştır.

Kesikli sistemde optimum çözelti pH'ının belirlenmesi için pH 1-10 aralığında çalışılmış ve optimum pH çözeltinin orjinal pH değeri olan 6,91 olarak belirlenmiştir. Biyosorpsiyon yöntemi ile atıksu ortamından boyarmadde gideriminde pH'ın ayarlanmaması oldukça avantajlı bir durumdur.

KK/N-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> biyokompozitinin miktarı 0,02-0,20 g L<sup>-1</sup> aralığında araştırılmıştır. Biyokompozit miktarı 0,005 g L<sup>-1</sup> den 0,08 g L<sup>-1</sup> ye arttırıldığında biyosorpsiyon veriminin %39' dan %97'ye yükseldiği görülmüştür. 0,08 g L<sup>-1</sup> den itibaren ise neredeyse sabit kalmıştır. Kesikli sistemde optimum biyosorban miktarı 0,08 g L<sup>-1</sup> olarak belirlenmiştir.

Karıştırma süresi 5-90 dakika aralığında incelenmiştir. Kesikli sistemde biyosorpsiyon dengesi 30 dk gibi kısa bir sürede kurulmuştur. Temas süresi deneysel verileri yalancı-birinci dereceden, yalancı-ikinci dereceden ve tanecik içi difüzyon modelleri ile değerlendirilmiştir. Yalancı-ikinci dereceden kinetik model için R<sup>2</sup> değeri 0,999 olarak bulunmuştur. Ayrıca teorik olarak hesaplanan q değeri deneysel verilerle uyum sağlamaktadır.

Biyosorbat derişimi 5-200 mg L<sup>-1</sup> derişim aralığında araştırılmıştır. Elde edilen deneysel veriler Freundlich, Langmuir ve D-R izoterm modelleri ile değerlendirilmiştir. R<sup>2</sup> değerleri Freundlich, Langmuir ve D-R izoterm modelleri için sırasıyla 0,954; 0,970 ve 0,954 olarak bulunmuştur.

Sürekli sistemde optimum akış hızının belirlenmesi için 0,01-0,12 mL dk<sup>-1</sup> aralığında çalışılmıştır. Optimum akış hızı 0,02 mL dk<sup>-1</sup> olarak belirlenmiştir. Sürekli sistemde biyosorban miktarının belirlenmesi için 0,02 ile 0,2 g L<sup>-1</sup> madde miktarı aralığında optimum akış hızında çalışılmıştır. Biyosorban miktarı 0,02 g'dan 0,1 g'a arttırıldığında biyosorpsiyon verimi % 44,2'den %94,56'ya artmıştır. 0,1 g biyosorban miktarından sonra ise neredeyse sabit kalmıştır.

Sonuç olarak, doğada bol miktarda bulunan kestane kabuğuna manyetik özellik kazandırılarak, tekstil endüstrisinde kullanılan Parlak Mavi G (PMG) boyar maddesinin atıksulardan uzaklaştırılmasında yüksek verimli bir biyosorban olarak kullanılabilceği görülmüştür. Optimum pH çözeltinin orjinal pH değeri 6,91 olarak belirlenmiştir ve bu sonuç endüstriyel uygulamalarda büyük avantaj sağlamaktadır. Biyosorbanın düşük maliyetli, çevre dostu, doğada kolayca temin edilebilir, yüksek verimli ve manyetik özelliği sebebiyle çözelti ortamından ek bir saflaştırma adımına gerek kalmadan kolayca uzaklaştırılabilecek olması gibi özellikleri ile PMG boyar maddesinin gideriminde oldukça etkili bir biyosorban olduğu görülmektedir.

Optimum biyosorpsiyon koşullarında saf kestane kabuğu (SKK) ve KK/N-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>' ün PMG boyarmaddesi ile biyosorpsiyon çalışması yapılmıştır. SKK ile KK/N-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>' ün % giderim verimi sırasıyla %40,31 ve %97,31 bulunmuştur. Hazırlanan biyokompozit malzeme ile biyosorpsiyon veriminin neredeyse %100' e yaklaştığı görülmüştür.

## KAYNAKLAR

- Abbas, Salman H, Ibrahim M Ismail, Tarek M Mostafa, ve Abbas H Sulaymon. 2018. "Biosorption of Heavy Metals : A Review," no. January 2016.
- Ahmad, Wan Azlina, Wan Yunus Wan Ahmad, Zainul Akmar Zakaria ve Nur Zulaikha Yusof. 2012. "Application of Bacterial Pigments as Colorant." In . [https://doi.org/10.1007/978-3-642-24520-6\\_4](https://doi.org/10.1007/978-3-642-24520-6_4).
- Allen, S. J., G. Mckay ve J. F. Porter. 2004. "Adsorption Isotherm Models for Basic Dye Adsorption by Peat in Single and Binary Component Systems." *Journal of Colloid and Interface Science*. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.08.078>.
- Asgher, Mahwish. 2012. "Biosorption of Reactive Dyes: A Review." *Water, Air, and Soil Pollution*. <https://doi.org/10.1007/s11270-011-1034-z>.
- Awual, Md Rabiul, Majeda Khraisheh, Nabeel H. Alharthi, Monis Luqman, Aminul Islam, Mohammad Rezaul Karim, Mohammed M. Rahman ve Md Abdul Khaleque. 2018. "Efficient Detection and Adsorption of Cadmium(II) Ions Using Innovative Nano-Composite Materials." *Chemical Engineering Journal*. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.02.116>.
- Başer İNCİ, Yusuf İNANICI. 1990. "Boyarmadde Kimyası." In *Teknik Eğitim Fakültesi Marmara Üniversitesi*, 220.
- Bekir, Engin Eser. 2016. "Spektroskopi ve Spektrofotometri. Yrd. Doç. Dr. Bekir Engin Eser Zirve University EBN Medical School Department of Biochemistry.Pdf."
- Benkhaya, Said, Sara El Harfi ve Ahmed El Harfi. 2018. "Classifications , Properties and Applications of Textile Dyes : A Review" 3 (January 2017): 311–20.
- Bhatnagar, Amit ve Mika Sillanpää. 2011. "A Review of Emerging Adsorbents for Nitrate Removal from Water." *Chemical Engineering Journal*. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.01.103>.
- Bhute, K. H. Prabhu ve Aniket S. 2015. "Plant Based Dyes and Mordant : A Review." *Journal of Natural Products and Plant Resources*.
- Boparai, Hardiljeet K., Meera Joseph ve Denis M. O'Carroll. 2011. "Kinetics and Thermodynamics of Cadmium Ion Removal by Adsorption onto Nano Zerovalent Iron Particles." *Journal of Hazardous Materials*. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.11.029>.
- Çelik, S. 2011. "Bitkisel Doku Üzerine Neurospora Sitophila Hücrelerinin Gmmobilize Edilmesiyle Hazırlanan Biyokütle Sisteminin Reaktif Boyarmadde Biyosorpsiyonu Karakteristikleri." *Department of Chemistry*, no. 92: 1–21.

- Chowdhury Shamik, Chakraborty Sagnik, Saha Papita. 2011. "Biosorption of Basic Green 4 from Aqueous Solution by Ananas Comosus (Pineapple) Leaf Powder.Pdf." *Department of Biotechnology* 84 (2): 520–27.
- Chu, H. ., & Chen, K. 2002. "Reuse of Activated Sludge Biomass: II. The Rate Processes for the Adsorption of Basic Dyes on Biomass.Pdf." *Process Biochemistry* 37 ((10)): 1129–34.
- Crini, Grégorio, Eric Lichtfouse, Lee D. Wilson ve Nadia Morin-Crini. 2018. "Adsorption-Oriented Processes Using Conventional and Non-Conventional Adsorbents for Wastewater Treatment." In . [https://doi.org/10.1007/978-3-319-92111-2\\_2](https://doi.org/10.1007/978-3-319-92111-2_2).
- Dąbrowski, A. 2001. "Adsorption - From Theory to Practice." *Advances in Colloid and Interface Science*. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(00\)00082-8](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(00)00082-8).
- Dakiky, M., M. Khamis, A. Manassra ve M. Mer'eb. 2002. "Selective Adsorption of Chromium(VI) in Industrial Wastewater Using Low-Cost Abundantly Available Adsorbents." *Advances in Environmental Research*. [https://doi.org/10.1016/S1093-0191\(01\)00079-X](https://doi.org/10.1016/S1093-0191(01)00079-X).
- Damasceno, Barbara Souza, Anderson Felipe Viana da Silva ve Ana Cláudia Vaz de Araújo. 2020. "DYE ADSORPTION ONTO MAGNETIC AND SUPERPARAMAGNETIC Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NANOPARTICLES: A DETAILED COMPARATIVE STUDY." *Journal of Environmental Chemical Engineering* 8 (5): 103994. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103994>.
- Eltaweil, A. S., H. Ali Mohamed, Eman M. Abd El-Monaem ve G. M. El-Subruiti. 2020. "Mesoporous Magnetic Biochar Composite for Enhanced Adsorption of Malachite Green Dye: Characterization, Adsorption Kinetics, Thermodynamics and Isotherms." *Advanced Powder Technology* 31 (3): 1253–63. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2020.01.005>.
- Foo, K. Y. ve B. H. Hameed. 2010. "Insights into the Modeling of Adsorption Isotherm Systems." *Chemical Engineering Journal* 156 (1): 2–10. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>.
- Freundlich, H. 1906. "Über Die Adsorption in Lösungen, Universität Leipzig." *Zeitschrift Für Physikalische Chemie* 57: 385–470. [https://doi.org/10.1007/978-94-017-7194-8\\_19](https://doi.org/10.1007/978-94-017-7194-8_19).
- Fu, Yuzhu ve T. Viraraghavan. 2001. "Fungal Decolorization of Dye Wastewaters: A Review." *Bioresource Technology* 79 (3): 251–62. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00028-1](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00028-1).
- Gómez, V., M. S. Larrechi ve M. P. Callao. 2007. "Kinetic and Adsorption Study of Acid Dye Removal Using Activated Carbon." *Chemosphere*. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.03.076>.

- Gong, R., Ding, Y., Li, M., Yang, C., Liu, H., & Sun, Y. (2005). 2005. "Utilization of Powdered Peanut Hull as Biosorbent for Removal of Anionic Dyes from Aqueous Solution.Pdf." *Dyes and Pigments* 64 (3): 187–92.
- Hamutoğlu, Rasim, Adnan Berk Dinçsoy, Demet Cansaran-Duman ve Sümer Aras. 2012. "Biyosorpsiyon, Adsorpsiyon ve Fitoremediasyon Yöntemleri ve Uygulamaları." *Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi* 69 (4): 235–53. <https://doi.org/10.5505/TurkHijyen.2012.94914>.
- Ho, Y. ve McKay, G. 1999. "Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes." *Process Biochemistry* 34 (5): 451–65.
- Hou, Pan, Chaoting Shi, Lan Wu ve Xiandeng Hou. 2016. "Chitosan/Hydroxyapatite/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Magnetic Composite for Metal-Complex Dye AY220 Removal: Recyclable Metal-Promoted Fenton-like Degradation." *Microchemical Journal*. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2016.04.022>.
- Hu, Juncheng, Zhi Song, Lifang Chen, Haijian Yang, Jinlin Li ve Ryan Richards. 2010. "Adsorption Properties of MgO(111) Nanoplates for the Dye Pollutants from Wastewater." *Journal of Chemical and Engineering Data*. <https://doi.org/10.1021/je100274e>.
- Irish, D. 1984. "Monochromators." In *Practical Absorption Spectrometry*. [https://doi.org/10.1007/978-94-009-5550-9\\_4](https://doi.org/10.1007/978-94-009-5550-9_4).
- Justin Joseyphus, R., A. Narayanasamy, K. Shinoda, B. Jeyadevan ve K. Tohji. 2006. "Synthesis and Magnetic Properties of the Size-Controlled Mn-Zn Ferrite Nanoparticles by Oxidation Method." *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 67 (7): 1510–17. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2005.11.015>.
- Kara, İlknur. 2012. "İi Removal of Reactive Red 45 (RR45) Dye From Aqueous Solutions." *Dissertation, Doctoral* 45.
- Keyhanian, Fereshte, Shahab Shariati, Mohammad Faraji ve Maryam Hesabi. 2016. "Magnetite Nanoparticles with Surface Modification for Removal of Methyl Violet from Aqueous Solutions." *Arabian Journal of Chemistry* 9: S348–54. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2011.04.012>.
- "Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution." 1998. *Process Safety and Environmental Protection* 76 (2): 183–91. <https://doi.org/10.1205/095758298529326>.
- Kozhevnikov, V. L., I. A. Leonidov, M. V. Patrakeeve, E. B. Mitberg ve K. R. Poepelmeier. 2001. "Electrical Properties of the Ferrite SrFeO<sub>y</sub> at High Temperatures." *Journal of Solid State Chemistry* 158 (2): 320–26. <https://doi.org/10.1006/jssc.2001.9120>.
- Lagergren. 1898. "Lagergren, S. (1898) Zur Theorie Der Sogenannten Adsorption Geloster Stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar, 24, 1-

39.” *The Journal of Chemical Physics*.

- Lakshman, A., P. S.V. Subba Rao ve K. H. Rao. 2006. “Mössbauer Spectroscopic Analyses of Mg<sub>0.9</sub>Cu<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.05</sub>Cr<sub>x</sub>Fe<sub>1.95-x</sub>O<sub>4</sub> Spinel Ferrites.” *Materials Letters* 60 (1): 7–10. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.07.043>.
- Liu, Xiaoyan, Wei Wang ve Peng Xu. 2010. “Improving the Wash Fastness of Direct Dyes on Cotton by Si/Ti Composite Nanosol.” *Fibres and Textiles in Eastern Europe* 78 (1): 93–97.
- Madrakian, Tayyebeh, Abbas Afkhami ve Mazaher Ahmadi. 2012. “Adsorption and Kinetic Studies of Seven Different Organic Dyes onto Magnetite Nanoparticles Loaded Tea Waste and Removal of Them from Wastewater Samples.” *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 99: 102–9. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.09.025>.
- Mayerhöfer, Thomas G., Harald Mutschke ve Jürgen Popp. 2016. “Employing Theories Far beyond Their Limits—The Case of the (Boguer-) Beer–Lambert Law.” *ChemPhysChem*, 1948–55. <https://doi.org/10.1002/cphc.201600114>.
- McKay, Gordon. 1984. “TWO-RESISTANCE MASS TRANSFER MODELS FOR THE ADSORPTION OF DYESTUFFS FROM AQUEOUS SOLUTIONS USING ACTIVATED CARBON.” *Journal of Chemical Technology and Biotechnology, Chemical Technology* 34 A (6): 294–310. <https://doi.org/10.1002/jctb.5040340604>.
- Millington, Keith R., Keith W. Fincher ve A. Lee King. 2007. “Mordant Dyes as Sensitisers in Dye-Sensitised Solar Cells.” *Solar Energy Materials and Solar Cells*. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2007.05.020>.
- Mohapatra, M., D. Hariprasad, L. Mohapatra, S. Anand ve B. K. Mishra. 2012. “Mg-Doped Nano Ferrihydrite - A New Adsorbent for Fluoride Removal from Aqueous Solutions.” *Applied Surface Science*. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.12.047>.
- Mokhatab, Saeid, William A. Poe ve John Y. Mak. 2019. *Natural Gas Dehydration and Mercaptans Removal. Handbook of Natural Gas Transmission and Processing*. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-815817-3.00009-5>.
- Mousa, S. M., N. S. Ammar ve H. A. Ibrahim. 2016. “Removal of Lead Ions Using Hydroxyapatite Nano-Material Prepared from Phosphogypsum Waste.” *Journal of Saudi Chemical Society*. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2014.12.006>.
- Myers, Alan L. ve Peter A. Monson. 2014. “Physical Adsorption of Gases: The Case for Absolute Adsorption as the Basis for Thermodynamic Analysis.” *Adsorption*. <https://doi.org/10.1007/s10450-014-9604-1>.
- Nadafi, K., M. Vosoughi, A. Asadi, M. Omidvar Borna ve M. Shirmardi. 2014.

- “Reactive Red 120 Dye Removal from Aqueous Solution by Adsorption on Nano-Alumina.” *Journal of Water Chemistry and Technology*. <https://doi.org/10.3103/S1063455X14030059>.
- Nasirimoghaddam, S., S. Zeinali ve S. Sabbaghi. 2015. “Chitosan Coated Magnetic Nanoparticles as Nano-Adsorbent for Efficient Removal of Mercury Contents from Industrial Aqueous and Oily Samples.” *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.12.020>.
- Nguyen, Thai Anh ve Ruey Shin Juang. 2013. “Treatment of Waters and Wastewaters Containing Sulfur Dyes: A Review.” *Chemical Engineering Journal*. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.12.102>.
- Onyango, M.S., Kojima, Y., Aoyi, O., Bernardo, E.C. ve Matsuda, H. 2004. “Adsorption Equilibrium Modeling and Solution Chemistry Dependence of Fluoride Removal from Water by Trivalent-Cation-Exchanged Zeolite F-9, Journal of Colloid and Interface Science.Pdf.” *Journal of Colloid and Interface Science*, no. 279: 341–50.
- Orbak, İlkün. 2009. “Aktif Karbon İle Çevre Kirletici Bazı Unsurların Giderilmesi.” *Thesis 20*: 227.
- Qiu, Hui, Lu Lv, Bing Cai Pan, Qing Jian Zhang, Wei Ming Zhang ve Quan Xing Zhang. 2009. “Critical Review in Adsorption Kinetic Models.” *Journal of Zhejiang University: Science A*. <https://doi.org/10.1631/jzus.A0820524>.
- Rajabi, Mostafa, Kazem Mahanpoor ve Omid Moradi. 2019. “Preparation of PMMA/GO and PMMA/GO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanocomposites for Malachite Green Dye Adsorption: Kinetic and Thermodynamic Studies.” *Composites Part B: Engineering* 167 (March): 544–55. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.03.030>.
- Saratale, R. G., G. D. Saratale, J. S. Chang ve S. P. Govindwar. 2011. “Bacterial Decolorization and Degradation of Azo Dyes: A Review.” *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2010.06.006>.
- Sharma, Sapna, Renu Saxena ve Ghanesh Gaur. 2014. “Study of Removal Techniques for Azo Dyes by Biosorption: A Review.” *IOSR Journal of Applied Chemistry*. <https://doi.org/10.9790/5736-071010621>.
- Shen, Y. F., J. Tang, Z. H. Nie, Y. D. Wang, Y. Ren ve L. Zuo. 2009. “Preparation and Application of Magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles for Wastewater Purification.” *Separation and Purification Technology*. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2009.05.020>.
- Srivastava, Varsha, C. H. Weng, V. K. Singh ve Y. C. Sharma. 2011. “Adsorption of Nickel Ions from Aqueous Solutions by Nano Alumina: Kinetic, Mass Transfer, and Equilibrium Studies.” *Journal of Chemical and Engineering Data*.

<https://doi.org/10.1021/je101152b>.

- Temel, Kimyasal. 2016. "ERCIYES ÜNİVERSİTESİ Çevre Mühendisliği Bölümü Fiziksel ve Kimyasal Temel İşlemler Laboratuvarı Dersi Güncelleme: Eylül 2016."
- Tran, Thuan Van, Vu Dai Cao, Vinh Huu Nguyen, Bich Ngoc Hoang, Dai Viet N. Vo, Trinh Duy Nguyen ve Long Giang Bach. 2020. "MIL-53 (Fe) Derived Magnetic Porous Carbon as a Robust Adsorbent for the Removal of Phenolic Compounds under the Optimized Conditions." *Journal of Environmental Chemical Engineering* 8 (1): 102902. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.102902>.
- Turkyilmaz, Havva, Tolga Kartal ve Sibel Yigitarslan Yildiz. 2014. "Optimization of Lead Adsorption of Mordenite by Response Surface Methodology: Characterization and Modification." *Journal of Environmental Health Science and Engineering*. <https://doi.org/10.1186/2052-336X-12-5>.
- Tykodi, Ralph J. 1954. "Thermodynamics of Adsorption." *The Journal of Chemical Physics* 22 (10): 1647–54. <https://doi.org/10.1063/1.1739867>.
- Vasanth Kumar, K., V. Ramamurthi ve S. Sivanesan. 2006. "Biosorption of Malachite Green, a Cationic Dye onto Pithophora Sp., a Fresh Water Algae." *Dyes and Pigments*. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2005.02.005>.
- Weber, J. ve Morris. 1963. "Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution." *Journal of the Sanitary Engineering Division* 89 (2): 31–60. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.04.002>.
- Yaman, Prof Mehmet. 2010. "Enstrumental Analiz Ders Notlari," 60.
- Zhang, Qisheng, Bo Li, Shuping Huang, Hiroko Nomura, Hiroyuki Tanaka ve Chihaya Adachi. 2014. "Efficient Blue Organic Light-Emitting Diodes Employing Thermally Activated Delayed Fluorescence." *Nature Photonics* 8 (4): 326–32. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2014.12>.

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Coşkun ÖZALTAN

### EĞİTİM DURUMU

- 2016, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi- Fen Fakültesi, Kimya Bölümü
- 2017, Hititsem- İş Sağlığı ve Güvenliği Eğitimi
- 2019, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Pedagojik Formasyon Eğitimi
- 2020, Hitit Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı- Analitik Kimya Tezli YL

