ANKARA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

REMAZOL BRILLIANT BLUE R (C.I. REACTIVE BLUE 19) BOYARMADDESİNİN TEKSTİL ATIK SULARINDAN FİZİKSEL, KİMYASAL VE BİYOLOJİK YÖNTEMLER İLE ARITIMI VE YÖNTEMLERİN KARŞILAŞTIRILMASI

Ece UZEL

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ANKARA

2018

Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI

Ece UZEL tarafından hazırlanan "**Remazol Brilliant Blue R (C.I. Reactive Blue 19) Boyarmaddesinin Tekstil Atık Sularından Fiziksel, Kimyasal ve Biyolojik Yöntemler ile Arıtımı ve Yöntemlerin Karşılaştırılması**" adlı tez çalışması 20.06.2018 aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Afife GÜVENÇ

Jüri Üyeleri

Başkan: Prof. Dr. Deniz TANYOLAÇ
Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Üye : Prof. Dr. Zeki AKTAŞ
Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Üye : Prof. Dr. Afife GÜVENÇ
Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Atila YETİŞEMİYEN
Enstitü Müdürü

ETİK

Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun olarak davrandığımı, yararlandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.

20.06.2018



Ece UZEL

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

REMAZOL BRILLIANT BLUE R (C.I. REACTIVE BLUE 19) BOYARMADDESİNİN TEKSTİL ATIK SULARINDAN FİZİKSEL, KİMYASAL VE BİYOLOJİK YÖNTEMLER İLE ARITIMI VE YÖNTEMLERİN KARŞILAŞTIRILMASI

Ece UZEL

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Afife GÜVENÇ

Atık su hacmi ve bileşimi göz önüne alındığında, tekstil endüstrisinin çevresel açıdan en kirletici endüstrilerden biri olduğu görülmektedir. Tekstil fabrikalarının çevreye boşalttığı boyarmadde içeren atık sular, canlılar üzerinde olumsuz etkilere sebep olmaktadır. Bu durumun önüne geçmek için, tekstil atık sularının arıtılması ve boyarmadde renginin giderilmesi gerekmektedir. Ancak, boyarmadde renk giderimi maliyetli olabilmektedir. Maliyeti düşürmek için ucuz madde ve yöntemler bulunmak zorundadır.

Bu çalışmada tekstil endüstrisinde kullanılan Remazol Brilliant Blue R (C.I. Reactive Blue 19) sentetik boyarmaddesinin tekstil atık suyundan adsorpsiyon yöntemiyle fiziksel, ozonlama yöntemiyle kimyasal ve biyosorpsiyon yöntemiyle biyolojik arıtımı gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon yöntemiyle Remazol Brilliant Blue R (RBBR) giderimi çalışmalarında adsorplayıcı olarak yumurta kabuğu, limon kabuğu, yeşil çay atığı, siyah çay atığı, kağıt atığı, kahve telvesi, zeytin çekirdeği, ceviz kabuğu ve kozalak kullanılmıştır (C_0=100 mg/L, $C_{Ad.}$=50 g/L, pH=6, T=30 °C, N=150 rpm, Elek genişliği (kahve telvesi hariç)=1000-2000 µm, kahve telvesinin elek genişliği=250 µm üstü). Yapılan çalışmalar sonucunda fiziksel arıtım için hem ön işlem gerektirmemesi hem de en yüksek renk giderimi (% 85) gerçekleştirmesi nedeniyle, en uygun adsorplayıcının yumurta kabuğu olduğu tespit edilmiştir. Kimyasal arıtımda ozonlama yöntemiyle RBBR giderimi çalışmalarında % 97 oranında giderim sağlanmıştır (C_0=100 mg/L, pH=6, T=30 °C, Q_{ozon}=5 g/h). Biyolojik arıtımda biyosorpsiyon yöntemiyle RBBR giderimi çalışmalarında biyosorplayıcı olarak *Pseudevernia furfuracca* isimli liken kullanılarak % 81 oranında RBBR giderimi gerçekleştirilmiştir (C_0=100 mg/L, $C_{Ad.}$=50 g/L, pH=6, T=30 °C, N=150 rpm, Elek genişliği=1000-2000 µm). Yumurta kabuğu ve liken ile yapılan kinetik çalışmalar sonucunda, hem yumurta kabuğu ile adsorpsiyonun hem de liken ile biyosorpsiyonun yalancı-ikinci-mertebe hız modeline uyduğu görülmüştür. Buna ek olarak yumurta kabuğu ve liken ile yapılan denge çalışmaları sonucunda ise, hem yumurta kabuğu ile adsorpsiyonun hem de liken ile biyosorpsiyonun Langmuir denge modeline uyduğu tespit edilmiştir. Yumurta kabuğunun adsorpsiyonu ile rengi giderilmiş atık suyun, likenin biyosorpsiyonu ile rengi giderilmiş atık suyun ve ozonlama ile rengi giderilmiş atık suyun kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ölçümleri yapılmış olup, ozonlama ile rengi giderilmiş atık suda % 9 KOİ giderimi sağlanmıştır. Bununla birlikte, her üç yöntemle renk giderimi yapılan suların renk açısından zehirli olup olmadığı da araştırılmıştır. Atık suda canlı yaşayabilirliğini tespit etmek amacıyla *Pseudomonas putida KT2440 (DSM 6125)* isimli bakteri türü ile yapılan çalışmalar neticesinde bakterilerin arıtılmış atık sularda üreyebildikleri görülmüştür (T=30 °C, N=150 rpm, $t_{çoğalma}$=28 h, pH=7). En fazla bakteri üremesinin (21.8 g/L), yumurta kabuğuna adsorpsiyon ile arıtılmış atık suda gerçekleştiği saptanmıştır.

Haziran 2018, 145 sayfa

Anahtar Kelimeler: Remazol Brilliant Blue R (C.I. Reactive Blue 19), adsorpsiyon, biyosorpsiyon, ozonlama, renk giderimi

ABSTRACT

Master Thesis

DECOLORIZATION OF REMAZOL BRILLIANT BLUE R (C.I. REACTIVE BLUE 19) FROM TEXTILE WASTEWATER BY PHYSICAL, CHEMICAL AND BIOLOGYCAL METHODS AND COMPARING OF METHODS

Ece UZEL

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Science
Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Afife GÜVENÇ

When the volume and composition of wastewater are taken into consideration, it appears that the textile industry is one of the most polluting industries in terms of environment. Wastewater containing dyes emanated by textile factories cause negative effects on living things. In order to prevent this situation, it is necessary to clean the textile waste water and remove the color of the dyestuff. However, dye color removal can be costly. Inexpensive materials and methods are needed to reduce costs.

In this study, removal of Remazol Brilliant Blue R (CI Reactive Blue 19) dye used in textile industry has been realized by physical (adsorption), chemical (ozonation) and biological (biosorption) methods. Egg shell, lemon peel, green tea waste, black tea waste, paper waste, Turkish coffee grounds, olive kernels, walnut shells and pine cones were used as adsorbent in Remazol Brilliant Blue R (RBBR) removal by adsorption method (C_0=100 mg/L, $C_{Ad.}$=50 g/L, pH=6, T=30 °C, N=150 rpm, sieve width (except coffee grounds)=1000-2000 µm, sieve width of coffee grounds = over 250 µm). As a result of the experiments done, it has been determined that the most suitable adsorbent is egg shell because it does not need pre-treatment for physical treatment and it performs the highest color removal (85 %). Ozonation method provided 97 % recovery of RBBR removal (C_0=100 mg/L, pH=6, T=30 °C, Q_{ozon}=5 g/h). In the study of RBBR removal by biosorption method, 81 % RBBR removal was performed by using *Pseudevernia furfuracca* lichen as biosorbent (C_0=100 mg/L, $C_{Ad.}$=50 g/L, pH=6, T=30 °C, N=150 rpm, sieve width = 1000-2000 µm). As a result of the kinetic experiments made with egg shell and lichen, it was found that both the adsorption with egg shell and the biosorption with lichen matched the pseudo-second-order velocity equation. In addition, as a result of balance studies with egg shell and lichen, it was determined that both egg shell adsorption and lichen biosorption meet the Langmuir equation. Chemical oxygen demand (COD) measurements of wastewater removed dye by egg shell (adsorption), ozon (ozonation) and lichen (biosorption) have been carried out and it has been seen that COD of the effluent wastewater is reduced by 9 % by ozonation. In addition, it has been researched whether the water that has been color-repellent by all three methods is poisonous in vivo. As a result of experiments with *Pseudomonas putida KT2440 (DSM 6125)* named bacteria species in order to determine viable viability in wastewater, it has been found that bacteria can be produced (21.8 g) in treated wastewater during studies (T=30 °C, N=150 rpm, $t_{reproduction}$=28 h, pH=7). It was determined that the highest amount of bacterial reproduction occurred in the waste water removed RBBR by egg shell (adsorption).

June 2018, 145 pages

Key Words: Remazol Brilliant Blue R (C.I. Reactive Blue 19), adsorption, biosorption, ozonation, decolorization

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmamı yaptığım süreç içerisinde bilgi ve deneyimleriyle bilimsel anlamda bana çok şey katarak akademik ve kişisel gelişimime katkıda bulunan saygıdeğer danışman hocam Prof. Dr. Afife GÜVENÇ'e (Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı) sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Araştırmalarımın farklı aşamalarında bilgi, fikir ve deneyimlerinden yararlandığım Prof. Dr. Emine BAYRAKTAR'a (Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı), Prof. Dr. Ülkü MEHMETOĞLU'na (Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı), Prof. Dr. Nuray YILDIZ'a (Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı), Prof. Dr. Zeki AKTAŞ'a (Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı), Prof. Dr. Ali KARADUMAN'a (Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı), Prof. Dr. Atila YILDIZ (Ankara Üniversitesi Biyoloji Bölümü Anabilim Dalı) ve Arş. Gör. Rahime SONGÜR'e (Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı) teşekkürlerimi sunarım.

Mikroorganizmalar ile yapmış olduğum çalışmamda benden yardımlarını esirgemeyen Yüksek Lisans Öğrencisi Elif UZUN'a (Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı) teşekkür ederim.

Hayatımın her anında olduğu gibi tez çalışmam süresince de varlıklarıyla beni yalnız bırakmayan, maddi manevi desteklerini benden esirgemeyen aileme en içten duygularla teşekkür ederim.

Ece UZEL
Ankara, Haziran 2018

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI
ETİK……...…...i
ÖZET……ii
ABSTRACT……iii
TEŞEKKÜR……iv
SİMGELER DİZİNİ……..……..x
ŞEKİLLER DİZİNİ……xi
ÇİZELGELER DİZİNİ……...……xiii
1. GİRİŞ……...……1
2. KURAMSAL TEMELLER……4
2.1 Tekstil Endüstrisinin Tanımı…….……...4
2.2 Tekstil Endüstrisi Atık Suları…….……..4
2.3 Boya ve Boyarmadde…….……5
2.4 Boyarmaddelerin Sınıflandırılması …….……7
2.4.1 Boyarmaddelerin çözünürlüklerine göre sınıflandırılması……7
2.4.1.1 Suda çözünen boyarmaddeler……7
2.4.1.2 Suda çözünmeyen boyarmaddeler……7
2.4.2 Boyarmaddelerin boyama özelliklerine göre sınıflandırılması……..8
2.4.2.1 Bazik boyarmaddeler……..8
2.4.2.2 Asit boyarmaddeler……9
2.4.2.3 Direkt (substantif) boyarmaddeler……9
2.4.2.4 Mordan boyarmaddeler……..9
2.4.2.5 Reaktif boyarmaddeler……...9
2.4.2.6 Küpe boyarmaddeleri……10
2.4.2.7 İnkişaf boyarmaddeler…….....10
2.4.2.8 Metal-kompleks boyarmaddeler……..10
2.4.2.9 Dispersiyon boyarmaddeler……..10
2.4.2.10 Pigment boyarmaddeler……..10
2.4.3 Boyarmaddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması……..10
2.4.3.1 Azo boyarmaddeler……...11

2.4.3.2 Nitro ve nitroso boyarmaddeleri……..11
2.4.3.3 Polimetin boyarmaddeleri……...11
2.4.3.4 Arilmetin boyarmaddeleri……11
2.4.3.5 Aza [18] annulen boyarmaddeleri……11
2.4.3.6 Karbonil boyarmaddeleri……11
2.4.3.7 Kükürt boyarmaddeleri……12
2.5 Tekstil Endüstrisi Atık Sularının Renk Gideriminde Kullanılan Yöntemler……...12
2.5.1 Fiziksel yöntemler……12
2.5.2 Kimyasal yöntemler……13
2.5.3 Biyolojik yöntemler……13
2.6 Adsorpsiyon ve Biyosorpsiyon Olgusuna İlişkin Bazı Kavramlar……..14
2.7 Adsorpsiyon / Biyosorpsiyon İzotermleri……..15
2.8 Adsorpsiyon / Biyosorpsiyon Denklemleri……18
2.8.1 Langmuir denklemi……..18
2.8.2 Freundlich Denklemi……19
2.9 Adsorpsiyon Kinetiği……...19
2.10 Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)……20
2.11 Mikroorganizma……21
2.12 Remazol Brilliant Blue R (C.I. Reactive Blue 19)……...21
2.13 Yumurta Kabuğu……...22
2.14 Siyah Çay ve Yeşil Çay……..22
2.15 Türk Kahvesi……..23
2.16 Çam Kozalağı ……23
2.17 Ceviz Kabuğu……23
2.18 Zeytin Çekirdeği……24
2.19 Kağıt……24
2.20 Limon Kabuğu……...25
2.21 Liken……...25
2.22 Ozon……26
3. KAYNAK ARAŞTIRMASI……..27
4. MATERYAL VE YÖNTEM……46
4.1 Materyal……...46

4.1.1 Kullanılan kimyasal maddeler ve katı atıklar……...46

4.1.2 Kullanılan alet ve teçhizatlar……...48

4.2 Yöntem……..49

4.2.1 Maksimum dalga boyunun belirlenmesi…….…...49

4.2.2 Kalibrasyon grafiğinin hazırlanması……...……...50

4.2.3 Adsorpsiyon / biyosorpsiyon / ozonlama ile boyarmadde giderim çalışmaları…….50

4.2.4 Denge çalışmaları…….…….……53

4.2.5 Kinetik çalışmalar…….53

4.2.6 pH etkisinin incelendiği çalışmalar……..…...54

4.2.7 KOİ ölçüm çalışmaları……..……..…….55

4.2.8 Mikroorganizma üretme zehirlilik kontrol çalışmaları……56

5. BULGULAR VE TARTIŞMA…….59

5.1 Ön İşleme Tabi Tutulmamış Yumurta Kabuğu Çalışmalarında Uygun Adsorplayıcı Dozu……....59

5.2 RBBR Adsorpsiyonunda Ön İşleme Tabi Tutulmamış Adsorplayıcı Türünün Etkisi…….60

5.2.1 Ön işleme tabi tutulmamış yumurta kabuğu ile RBBR giderimi……61

5.2.2 Ön işleme tabi tutulmamış siyah çay atığı ile RBBR giderimi…….63

5.2.3 Ön işleme tabi tutulmamış yeşil çay atığı ile RBBR giderimi……..67

5.2.4 Ön işleme tabi tutulmamış kahve telvesi ile RBBR giderimi……67

5.2.5 Ön işleme tabi tutulmamış kozalak ile RBBR giderimi……68

5.2.6 Ön işleme tabi tutulmamış ceviz kabuğu ile RBBR giderimi……...68

5.2.7 Ön işleme tabi tutulmamış zeytin çekirdeği ile RBBR giderimi……..68

5.2.8 Ön işleme tabi tutulmamış kağıt atığı ile RBBR giderimi……69

5.2.9 Ön işleme tabi tutulmamış limon kabuğu ile RBBR giderimi……..69

5.3 Adsorpsiyonla RBBR Gideriminde Ön İşleme Tabi Tutulmuş Adsorplayıcı Türü Etkisi……..……69

5.3.1 Ön işleme tabi tutulmuş yumurta kabuğu ile RBBR giderimi…….70

5.3.2 Ön işleme tabi tutulmuş siyah çay atığı ile RBBR giderimi…….74

5.3.3 Ön işleme tabi tutulmuş yeşil çay atığı ile RBBR giderimi……...74

5.3.4 Ön işleme tabi tutulmuş kahve telvesi ile RBBR giderimi……75

5.3.5 Ön işleme tabi tutulmuş kozalak ile RBBR giderimi……75

5.3.6 Ön işleme tabi tutulmuş ceviz kabuğu ile RBBR giderimi……...75

5.3.7 Ön işleme tabi tutulmuş zeytin çekirdeği ile RBBR giderimi……...76

5.3.8 Ön işleme tabi tutulmuş kağıt atığı ile RBBR giderimi……76

5.3.9 Ön işleme tabi tutulmuş limon kabuğu ile RBBR giderimi……..76

5.4 Likenin RBBR Boyarmaddesini Biyosorplaması ile RBBR Giderimi……77

5.5 RBBR Boyarmaddesinin Ozonlama ile Giderimi…….....80

5.6 Adsorpsiyon ve Biyosorpsiyon İzotermlerinin Çizilmesi…….....81

5.6.1 Ön işleme tabi tutulmayan yumurta kabuğu için adsorpsiyon izotermlerinin çizilmesi…….……...82

5.6.2 Ön işleme tabi tutulan liken için adsorpsiyon izotermlerinin çizilmesi……...83

5.7 Adsorpsiyon ve Biyosorpsiyon Kinetiği…….....86

5.7.1 Ön işleme tabi tutulmayan yumurta kabuğu için adsorpsiyon kinetiği……..86

5.7.2 Ön işleme tabi tutulmuş liken için biyosorpsiyon kinetiği……87

5.8 RBBR Boyarmaddesinin Giderimine Boyarmadde Başlangıç pH'ı Etkisi..…..89

5.9 RBBR Boyarmaddesinin Gideriminde Boyarmadde Çözeltilerinde KOİ Değerlerindeki Değişim……..…….....97

5.10 RBBR Giderimi Yapılmış Çözeltilerde Mikroorganizma Üretme Çalışmaları……...100

6. TARTIŞMA VE SONUÇ……102

KAYNAKLAR…….111

EKLER…….118

EK 1 Remazol Brilliant Blue R (RBBR) Boyarmaddesinin Kalibrasyon Grafiği……...119

EK 2 *Pseudomonas putida* KT2440 (DSM 6125) Bakterilerinin Kalibrasyon Grafiği…….121

EK 3 12.5 g/L Adsorplayıcı Dozunda Ön İşleme Tabi Tutulmamış Yumurta Kabuğu ile Adsorpsiyon Çalışmaları Sonuçları……122

EK 4 50 g/L Adsorplayıcı Dozunda Ön İşleme Tabi Tutulmamış Yumurta Kabuğu ile Adsorpsiyon Çalışmaları Sonuçları……123

EK 5 50 g/L Adsorplayıcı Dozunda Ön İşleme Tabi Tutulmamış Katı Atıklar ile Adsorpsiyon Çalışmaları Sonuçları……...……...124

EK 6 50 g/L Adsorplayıcı Dozunda Ön İşleme Tabi Tutulmuş Yumurta Kabuğu ile Adsorpsiyon Çalışmaları Sonuçları……..127

EK 7 50 g/L Adsorplayıcı Dozunda Ön İşleme Tabi Tutulmuş Katı Atıklar ile Adsorpsiyon Çalışmaları Sonuçları……...……...128

EK 8 50 g/L Adsorplayıcı Dozunda Ön İşleme Tabi Tutulmuş Liken ile Biyosorpsiyon Çalışması Sonuçları……...131

EK 9 Ozonlama ile RBBR Giderimi Deney Sonuçları……...132
EK 10 Adsorpsiyon ve Biyosorpsiyon İzotermlerinin Çizilmesi…….133
EK 11 Adsorpsiyon ve Biyosorpsiyon Kinetiği…….138
EK 12 *Pseudomonas putida* KT2440 (DSM 6125) Bakterisinin Üremesi...…...144
ÖZGEÇMİŞ……145

SİMGELER DİZİNİ

$C_{bakteri}$	*Pseudomonas putida* KT2440 (DSM 6125) bakterisinin derişimi (g/L)
C_{RBBR}	Remazol Brilliant Blue R / Reactive Blue 19 derişimi (mg/L)
°C	Santigrat derece
O_3	Ozon
q_e	Dengede birim adsorban/biyosorban yüzeyinde adsorplanan/biyosorplanan madde miktarı (mg/g)
q_t	t sürede adsorplanan veya biyosorplanan madde miktarı (mg/g)

Kısaltmalar

AR 151	Acid Red 151
BOİ	Biyolojik oksijen ihtiyacı
cm	Santimetre
d	Gün
EC	Elektrokoagülasyon
g	Gram
h	Saat
KOİ	Kimyasal oksijen ihtiyacı
L	Litre
MB	Methylene Blue
MEG	Monoetilen glikol
min	Dakika
mg	Miligram
PFOA	Perfloroktil alümina
pH	Power of hydrogen / hidrojenin gücü
PU	Poliüretan
RB 5	Reactive Black 5
RBBR / RB 19	Remazol Brilliant Blue R / Reactive Blue 19
RO	Reactive Orange 16
t	Süre
TOK	Toplam organik karbon
WAO	Wet air oxidation/ıslak hava oksidasyonu
WPO	Wet peroxide oxidation/ıslak peroksit oksidasyonu

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Adsorpsiyon izotermlerinin 6 karakteristik tipi (Sarıkaya 2003)……..….16

Şekil 2.2 Remazol Brilliant Blue R'nin fotoğrafı ve yarı açık formülü (https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov 2018a, https://www.sigmaaldrich.com 2018b, http://www.slice-of-the-moon.com 2018c)….....21

Şekil 2.3 *Pseudevernia furfuracea* (http://www.lichens.lastdragon.org 2018d)……..26

Şekil 3.1 Adsorbent dozunun renk giderim yüzdesine etkisi (Hameed 2009)……..…...30

Şekil 3.2 PH'ın adsorpsiyon kapasitesine etkisi (Hameed 2009)……...….30

Şekil 3.3 Boyarmadde başlangıç derişiminin ve temas süresinin MB'nin adsorpsiyonuna etkisi (Hameed 2009)……..……..……...……...…… 31

Şekil 3.4 Sentetik ve gerçek su örneklerinin adsorpsiyon yüzdesinin pH değerlerine göre değişimi (Kyzas 2012)……..……..32

Şekil 3.5 Renk giderim yüzdesinin pH ile değişimi (Yari vd. 2015)…….....34

Şekil 3.6 Renk giderim yüzdesinin temas süresi ile değişimi (Yari vd. 2015)……..…..35

Şekil 3.7 Renk giderim yüzdesinin adsorbent dozu ile değişimi (Yari vd. 2015)……35

Şekil 3.8 Boyarmadde başlangıç derişiminin renk giderimi yüzdesine etkisi (Yari vd. 2015)……...……..……...……....36

Şekil 3.9 PH'ın biyosorpsiyon kapasitesine (Ergene vd. 2009)……..…….……..…..38

Şekil 3.10 RBBR başlangıç derişiminin biyosorpsiyon kapasitesine etkisi (Ergene vd. 2009)……..……..……..…38

Şekil 3.11 Sıcaklığın biyosorpsiyon kapasitesine etkisi (Ergene vd. 2009)……..…..…..39

Şekil 3.12 Biyosorpsiyon kapasitesinin zamana bağlı olarak değişimi (Ergene vd. 2009)…….……...… 39

Şekil 3.13 PH'ın biyosorpsiyon kapasitesine etkisi (Iqbal ve Saeed 2007)……...40

Şekil 3.14 Sıcaklığın biyosorpsiyon kapasitesine etkisi) (Iqbal ve Saeed 2007)…….....41

Şekil 3.15 Temas süresinin biyosorpsiyon kapasitesine etkisi (Iqbal ve Saeed 2007)…….……..….41

Şekil 3.16 RBBR başlangıç derişiminin biyosorpsiyon kapasitesine etkisi (Iqbal ve Saeed 2007).....42

Şekil 3.17 Boyarmadde başlangıç derişiminin ve sürenin renk giderim yüzdesine etkisi (Erol ve Özbelge 2008)……..…….……...44

Şekil 3.18 O_3, EC, O_3+EC yöntemleri ile RB 19'un renk giderim yüzdesinin zamana bağlı olarak değişimi (Song vd. 2008)……...……45

Şekil 5.1 RBBR boyarmaddesinin yumurta kabuğu ile adsorpsiyonunda çözeltideki RBBR boyarmaddesinin derişiminin zamana bağlı değişimi …….……...60

Şekil 5.2 Ön işleme tabi tutulmamış katıların temas süresinin RBBR'nin derişimine etkisi 64

Şekil 5.3 Ön işleme tabi tutulmamış katıların temas süresinin RBBR adsorpsiyon kapasitesine etkisi ……..…….65

Şekil 5.4 Ön işleme tabi tutulmamış katıların temas süresinin RBBR giderim yüzdesine etkisi ……...…….……..…..66

Şekil 5.5 Ön işleme tabi tutulmuş katı atıkların temas süresinin RBBR'nin derişimine etkisi ……..……71

Şekil 5.6 Ön işleme tabi tutulmuş katıların temas süresinin RBBR adsorpsiyon kapasitesine etkisi ……....72

Şekil 5.7 Ön işleme tabi tutulmuş katıların temas süresinin RBBR giderim yüzdesine etkisi ……73

Şekil 5.8 Ön işleme tabi tutulmuş liken (*Pseudevernia furfuracca*) temas süresinin RBBR'nin derişimine etkisi…….……...78

Şekil 5.9 Ön işleme tabi tutulmuş liken (*Pseudevernia furfuracca*) temas süresinin RBBR'nin biyosorpsiyon kapasitesine etkisi ……..……..79

Şekil 5.10 Ön işleme tabi tutulmuş liken (*Pseudevernia furfuracca*) temas süresinin RBBR'nin giderim yüzdesine etkisi ……..……..……..……..79

Şekil 5.11 Ozonlama ile RBBR gideriminde, çözeltideki RBBR'nin zamana göre değişimi ……...……..……..……..……...…….....81

Şekil 5.12 Ozonlama ile RBBR gideriminde, çözeltideki RBBR giderim yüzdesinin zamana göre değişimi ……..……..……....81

Şekil 5.13 RBBR – ön işleme tabi tutulmamış yumurta kabuğu ikilisinin adsorpsiyon izotermleri …….…….....83

Şekil 5.14 RBBR – ön işleme tabi tutulmuş liken ikilisinin biyosorpsiyon izotermleri …….……...……...84

Şekil 5.15 Ön işleme tabi tutulmamış yumurta kabuğu ile RBBR'nin adsorpsiyonunda pH ve RBBR derişimindeki değişim …….…..……92

Şekil 5.16 Ön işleme tabi tutulmuş yeşil çay atığı ile RBBR'nin adsorpsiyonunda pH ve RBBR derişimindeki değişim …….....93

Şekil 5.17 Ön işleme tabi tutulmamış limon kabuğu ile RBBR'nin adsorpsiyonunda pH ve RBBR derişimindeki değişim…….....94

Şekil 5.18 Ön işleme tabi tutulmuş liken (*Pseudevernia furfuracca*) ile RBBR'nin biyosorpsiyonunda pH ve RBBR derişimindeki değişim …….…….....95

Şekil 5.19 5 g/h debili ozonlama ile RBBR'nin gideriminde pH ve RBBR derişimindeki değişim …….....96

Şekil 5.20 Bakterilerin, RBBR giderimi yapılmış çözeltilerde ve RBBR giderimi yapılmış çözeltilere eşdeğer derişimlerde hazırlanmış olan çözeltilerde çoğalma öncesi ve çoğalma sonrası derişimleri ……...101

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1 PH değerinin renk giderim yüzdesine etkisi (Erol ve Özbelge 2008)……44

Çizelge 4.1 Remazol Brilliant Blue R (RBBR) boyarmaddesinin özellikleri (https://www.sigmaaldrich.com 2018b)……..…….....46

Çizelge 4.2 Adsorplayıcı ve biyosorplayıcı türünün etkisine dair yapılan çalışmalardaki deney koşulları…….....52

Çizelge 4.3 Ozonlama ile RBBR giderimi çalışmalarının deney koşulları……52

Çizelge 4.4 Yumurta kabuğu ile adsorpsiyon veya liken ile biyosorpsiyon denge çalışması deney koşulları…….....53

Çizelge 4.5 Kinetik çalışma deney koşulları……..…….54

Çizelge 4.6 pH çalışmaları deney koşulları…….54

Çizelge 4.7 KOİ çalışmaları deney koşulları……...55

Çizelge 4.8 LB ortamı içeriği……..57

Çizelge 4.9 Mikroorganizma çoğaltma çalışmaları deney koşulları……...57

Çizelge 5.1 Katıların Langmuir ve Freundlich modellerine uygunluğunun karşılaştırması……..……85

Çizelge 5.2 RBBR boyarmaddesi için elde edilen yalancı-birinci-mertebe, yalancı-ikinci-mertebe ve partikül içi difüzyon hız sabitleri……...88

Çizelge 5.3 pH'a bağlı boyarmadde giderim yüzdeleri……..…90

Çizelge 5.4 Ozonlama yöntemi ile RBBR giderimi öncesi ve sonrası KOİ değerleri…….……...……..…..97

Çizelge 5.5 Adsorpsiyon yöntemi ile RBBR giderimi öncesi ve sonrası KOİ değerleri…….……...98

Çizelge 5.6 Biyosorpsiyon yöntemi ile RBBR giderimi öncesi ve sonrası KOİ değerleri…….……..……...…..99

Çizelge 6.1 Sonuçların karşılaştırılması……..……..……107

1.GİRİŞ

Tekstil, insanoğlunun kendini soğuktan, sıcaktan ve diğer doğa olaylarından koruma gereksinimi ile birlikte, var oluşunun ilk günlerinden başlayarak güncelliğini korumuştur. İnsanlar yüzyıllardır, günlük yaşamlarının hemen hemen her alanında tekstil ürünlerini kullanmaktadırlar. Önceleri salt korunma ve örtünme amacıyla kullanılan tekstil ürünleri, daha sonra moda gibi, insan ruhuna hitap eden güzellik amaçları için kullanılmıştır. Günümüzde tekstil ürünleri, bebek bezinden kefene, sabah kullandığımız diş fırçasındaki naylon elyafından, hastanelerdeki ürünlere kadar, hemen hemen her yerde kullanılmaktadır (Kozak 2010). Bunun sonucu olarak da, tekstil endüstrisinin önemi artmakta ve tekstil endüstrisinin üretim faaliyetleri her geçen gün ivme kazanmaktadır.

Sentetik boyar maddeler, tekstil endüstrileri ve diğer birçok endüstriyel faaliyette yoğun bir biçimde kullanılmaktadır. Tekstilin yıllık dünya üretimi 30 milyon tondur ve bunun için yılda ortalama 700.000 tonun üzerinde yaklaşık 10.000 farklı boya üretilmekte olup, bu boyaların % 10'u endüstriyel arıtma tesisi çıkış suları ile alıcı su ortamlarına verilmektedir (Kaykıoğlu ve Debik 2006). Türkiye'de ise tekstil boyama ve apre fabrikalarından kaynaklı toplam atık su hacmi yıllık 150 milyon metrik ton olup, bunun üçte ikisini boya ve durulama banyoları oluşturmaktadır (Kobya vd. 2003). Atık sularda renk ve organik maddelerin varlığı bir sorundur ve deşarj edilmeden önce giderilmesi gerekmektedir (Manu ve Chaudhari 2002). Ancak boya, tekstil atık sularında arıtımı en zor olan parametredir (Şen ve Demirer 2003). Çünkü, tekstil endüstrisinde ürünlerde kullanılan boyarmaddelerin deterjan gibi çeşitli kimyasallara, ısı ve ışığa dayanıklı olarak üretilmesi, boyarmaddelerin parçalanmasını zorlaştırmaktadır.

Parçalanamayan boyarmaddeler, suda yaşayan canlılar için toksik, kanserojenik, mutajenik ve teratojenik olmakta, alıcı ortamın çözünmüş oksijenini hızla tüketmekte, atık suların kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ) üzerinde dalgalanmalara neden olmakta, çevrede ve su kütlelerinde estetik bozulmalara neden olmakta ve bunlara benzer pek çok çevresel sorunlara yol açmaktadır. Bunlara ek olarak, suyun altına ışık nüfuzunu engellemesi nedeniyle, suda yaşayan bitkilerin

fotosentetik aktivitesini önemli ölçüde etkilemektedir. Buna bağlı olarak, su bitkileri ile beslenen canlılar ve bu canlılar ile beslenen ile beslenen canlılar etkilenmekte ve bu böyle sürüp gitmekte, bu durum doğadaki besin zincirinin ve dengenin bozulmasına neden olmaktadır. Canlı sağlığı için risk oluşturan kimyasallar besin zinciri yoluyla pek çok canlının organizmasına geçerek birikmekte ve canlı vücudunda sorunlara yol açabilmektedir. Ayrıca atık sularda bulunan boyarmaddeler su ve çevrede estetik bozulmalara da neden olabilmektedir. Tüm bu sebeplerden dolayı, tekstil atık sularının alıcı ortamlara verilmeden önce bünyesindeki boyarmaddelerin giderilmesi gerekmektedir.

Tekstil endüstrisi atık sularında renge bağlı sorunları ortadan kaldırmak için pek çok yöntem kullanılmaktadır. Bu yöntemler çok çeşitli olmasına karşın, fiziksel (adsorpsiyon, membran filtrasyon, iyon değişimi vb.), kimyasal (ozonlama, fotokimyasal yöntem, sodyum hipoklorit, fenton ayıracı, elektrokimyasal yöntem, ses ötesi dalgalar (SÖD), ıslak hava ve peroksit oksidasyonu (WAO,WPO) ile kimyasal floklaştırma ve çöktürme yöntemleri) ve biyolojik (aerobik biyobozunma, anaerobik biyobozunma, biyosorpsiyon, biyobirikim) olarak 3 ana başlıkta toplanabilmektedir.
Tekstil endüstrisi atık sularındaki boyarmaddeyi uzaklaştırma işlemi, kullanılan madde ve tercih edilen yönteme göre yüksek maliyetli olabilmektedir. Maliyeti düşürmek için boyarmaddenin gıda atıkları ya da çevrede bulunan doğal maddeler kullanılarak ve ekonomik yöntemler tercih edilerek giderimi etkili bir yoldur. Günümüzde tekstil endüstrisi atık sularının renk giderimi için, adsorban olarak bitki ve gıda atıklarının kullanımı, biyosorban olarak biyokütle (liken, mantar, alg v.b.) kullanımı büyük ilgi uyandırmaktadır. Ayrıca, ozonlama yöntemi de, kısa sürede renk giderimi sağlamaktadır.

Bu tez çalışmasında; tekstil endüstrisinde kullanılan Remazol Brilliant Blue R (C.I. Reactive Blue 19) boyarmaddesinin tekstil atık sularından adsorpsiyon yöntemiyle fiziksel, ozonlama yöntemiyle kimyasal ve biyosorpsiyon yöntemiyle biyolojik arıtımı gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon yöntemiyle Remazol Brilliant Blue R (RBBR) giderimi çalışmalarında, adsorplayıcı olarak yumurta kabuğu, limon kabuğu, yeşil çay atığı, siyah çay atığı, kağıt atığı, kahve telvesi, zeytin çekirdeği, ceviz kabuğu ve

kozalak kullanılmıştır. Ozonlama yöntemiyle RBBR giderimi çalışmalarında 5 g/h debide ozon kullanılmıştır. Biyosorpsiyon yöntemiyle arıtım çalışmalarında ise, biyosorplayıcı olarak *Pseudevernia furfuracca* isimli liken kullanılarak RBBR giderimi gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon, ozonlama ve biyosorpsiyon çalışmaları sonucu RBBR giderimi 594 nm dalga boyunda tespit edilmiştir. Yumurta kabuğu ve likenin sorpsiyon izotermlerinin hangi sorpsiyon izotermine daha fazla uyum sağladığı tespit edilmiştir. Adsorpsiyon ve biyosorpsiyon kinetiği irdelenerek hız sabitleri bulunmuştur. Bu çalışmalara ek olarak; yumurta kabuğunun RBBR'yi adsorplaması ile rengi giderilmiş atık suyun, likenin RBBR'yi biyosorplaması ile rengi giderilmiş atık suyun ve ozonlama ile rengi giderilmiş atık suyun kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ölçümleri yapılmıştır. Son olarak da; , her üç yöntemle renk giderimi yapılan suların renk açısından zehirli olup olmadığı da araştırılmıştır. Atık suda canlı yaşayabilirliğini tespit etmek amacıyla *Pseudomonas putida* KT2440 (DSM 6125) isimli bakteri türü ile çalışmalar yapılmıştır. Tüm yapılan çalışmalar göz önünde bulundurularak, RBBR'nin sentetik sulu çözeltisinden giderimi için en uygun yöntem tespit edilmeye çalışılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Tekstil Endüstrisinin Tanımı

Tekstil endüstrisi iplik, kumaş ve kıyafet gibi tekstil ürünlerinin tasarımı ve üretimi ile ilgili bir endüstridir. Tekstil, doğal ve yapay liflerin önce eğrilerek düzgün ve kesintisiz bir ipliğe, sonra dokunarak kumaş, bez, halı vb. ürünlere dönüştürülmesini kapsayan işlemler dizisidir. Ülkemizde ve Dünya'da tekstil endüstrisi, liflerin kullanım şartlarına ve özelliklerine göre 3 dala ayrılır (Tünay ve Kabdaşlı 1996):

i) Yünlü Tekstil Endüstrisi
ii) Pamuklu Tekstil Endüstrisi
iii) Sentetik Tekstil Endüstrisi

2.2 Tekstil Endüstrisi Atık Suları

Tekstil, deri ve boya endüstrisi gibi farklı endüstrilerden kaynaklanan atık sular potansiyel kanserojen olarak bilinen tehlikeli ve toksik bileşikleri içermektedirler. Hacmi ve bileşimi göz önüne alındığında, tekstil endüstrisinden kaynaklanan atık sular diğer endüstriyel sektörlere oranla daha fazla kirletici özelliğe sahiptir (Vandevivere vd. 1998). Tekstil endüstrisinde ürünlerin her kilogramı başına yaklaşık olarak 40-65 litre atık su meydana gelmektedir (Kaykıoğlu ve Debik 2006). Atık suların içinde bulunan boyarmaddeler yeteri kadar arıtılamazlarsa kentsel kanalizasyon sistemlerinin ya da ikincil arıtma ünitelerinin performansının inhibe olmasına neden olmakta ve alıcı ortamdaki sucul yaşamı olumsuz yönde etkilemektedir. Bunun doğal bir sonucu olarak, da boyalı atık suların etkili ve uygun yöntemlerle arıtılması tekstil sektörü için önemli bir konu olup, deşarj standartları ile ilgili olarak konulan kısıtlamalar da günden güne daha katı bir hale gelmektedir (Birgül ve Solmaz 2007). Ancak tekstil atık sularının arıtım işlemleri de ek bir maliyeti de beraberinde getirmekte olup, mümkün olduğunca etkili ve az maliyetli arıtım yöntem ve malzemelerine ihtiyaç duyulmaktadır.

2.3 Boya ve Boyarmadde

Cisimlerin yüzeyinin ya dış etkilerden korunması ya da güzel bir görünüm sağlaması için renkli hale getirilmesinde kullanılan maddelere "boya" denilmektedir. Cisimlerin (kumaş, elyaf vb.) renkli hale getirilmesinde kullanılan maddelere ise 'boyar madde' denir (Bozkan 2012).

Boyarmaddeler farklı kimyasal yapılar içermektedirler. Fakat genel olarak kromofor ve fonksiyon grubu (oksokrom) olmak üzere iki kısımdan oluşmaktadırlar. Kromofor, boyanın rengi için önemli bir gruptur. Bir ya da birden çok bağ içermektedir. Bu bağlar değişkendir ve ışığı absorplayarak, boyanın parlak renkli görünümünü sağlamaktadırlar (Kaykıoğlu ve Debik 2006). Kromofor grupları; nitro ($R.NO_2$), nitroazo (N_2O), azo (-N=N-), karbonil (C=O), etilenik çifte bağ (-C=C), tiyokarbonil (-C=S-) gibi çifte bağlı gruplardan oluşmaktadır (Arıcı 2000). Boyalarda en yaygın kullanılan kromofor grubu, azo grubudur. Diğer önemli gruplar indigo ve sülfür içermektedir. Fonksiyonel grup (oksokrom) ise, boyanın pamuk ya da yün ipliğine bağlanmasını sağlamaktadır. (Kaykıoğlu ve Debik 2006). Başka bir deyişle, boyarmadde molekülünün elyafı çekmesini ve boyarmaddenin suda çözünmesini sağlamaktadır. Fonksiyonel gruplar (oksokrom); amino ($-NH_2$), yer değiştiren amino (NHR, $-NR_2$), hidroksil (-OH), metoksil (OCH_3), sülfonik (SO_3H) ve karboksil (COOH) gruplarından oluşmaktadır (Arıcı 2000). Farklı tip tekstil materyallerinin boyanması için, farklı tip fonksiyonel gruplar kullanılmaktadır (Kaykıoğlu ve Debik 2006).

Dünyada yılda bir milyon ton boyarmadde üretilmektedir. Azo boyalar, dünyada % 60-70 gibi bir kullanım oranına sahiptir ve pamuklu kumaş boyamada kullanılmaktadır. Bu boyalar, tipik olarak -N=N- şeklinde karakterize edilmektedir. İndigo boyalar da, pamuklu kumaşları işleyen tekstil endüstrisinin önemli bir kısmını teşkil etmektedir. İndigonun en önemli tekstil uygulaması, kot kumaşların ve diğer mavi pamuklu giysilerin boyanmasıdır. İndigo boyalar suda çözünmediği için karmaşık bir uygulama işlemine sahiptir. Günümüzde bu boyanın kullanımı, boyanın indirgenerek suda çözünebilir (leuco indigo) hale dönüştürülmesi ile yapılmaktadır. Modern tekstil boyama proseslerinde, indigo boyaların indirgenmesi sodyum ditiyonit ($Na_2S_2O_4$) gibi

güçlü indirgenler kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Bu durum, boyama banyoları çıkış suyu ve yıkama sularında ciddi kirlenme problemlerine sebep olmaktadır. Çünkü, indirgeyici maddeler sonuçta geri dönüştürülemeyen türlere yükseltgenmekte; sülfit, sülfat, tiyosülfat ve toksik sülfit gibi maddeler boyama ünitelerinden gelen atık suyu kirletmektedir. Ayrıca, yükseltgenme reaksiyonlarına hassas boyama banyolarının kararlı hale getirilmesi için kullanılan indirgeyici maddelerin gereğinden fazla kullanılması sonucunda da atık sularda, aerobik arıtım sürecini olumsuz yönde etkileyecek düzeyde ditiyonit bulunabilmektedir (Kaykıoğlu ve Debik 2006).

Boyamaddeler yalnızca estetik problemlere değil, biyolojik girişimlere, ışığa, sıcaklığa ve oksidasyona direnç gösterirler. Renkleri, biyolojik olarak parçalanmamaları ve canlılar üzerinde potansiyel toksisite oluşturmaları nedeni ile atık su arıtımında problem yaratmaktadır. Boyarmadde banyolarındaki sıvı içerisinde, yaklaşık 1000 mg/L boya derişimi bulunmaktadır. Reaktif boyaların hidrolizi kolaydır, fakat kumaşta tutunamayan miktarları oldukça fazladır. Başlangıçtaki boyarmadde miktarının % 40'ı kumaşa sabitlenmeden kalmakta ve atık suya geçmektedir. Tekstil atık sularının kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) derişimleri genellikle 1000 mg/L civarında değişirken, içindeki boyar madde derişimi maksimum 200-400 mg/L civarında olmaktadır. Tekstil endüstrilerinde kumaşa bağlanmamış kalıntı boyalar da atık sularda rengin artışına neden olurlar. Tekstil endüstrisinde Türkiye'de mevcut arıtma prosesleri istenen renk ve KOİ giderimini sağlayamamakta ve alıcı ortam deşarj limitleri aşılmaktadır. Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği'nde renk standardı olmadığından boyarmaddeleri içeren arıtma tesisi çıkış suları alıcı ortam kalite ve görüntüsünü estetik açıdan bozmaktadır. Doğal su kütleleri içerisinde rengin varlığı nedeniyle estetik bozulma meydana gelmekte ve çözünmüş oksijenin geçirimliliği engellenmektedir. Su kütlelerinde çözünmüş oksijenin azalması su ortamında hayatı ciddi şekilde etkilemektedir (Kaykıoğlu ve Debik 2006).

2.4 Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

Boyarmaddeler birkaç şekilde sınıflandırılabilir. Sınıflandırmada çözünürlük, kimyasal yapı, boyama özellikleri, kullanılış yerleri gibi çeşitli karakteristikler göz önüne alınabilir (Özcan 1984, Başer ve İnanıcı 1990).

2.4.1 Boyarmaddelerin çözünürlüklerine göre sınıflandırılması

2.4.1.1 Suda çözünen boyarmaddeler

Boyarmadde molekülü en az bir tane tuz oluşturabilen grup taşır. Suda çözünebilen boyarmaddeler, tuz teşkil edebilen grubun karakterine göre üçe ayrılır (Başer ve İnanıcı 1990):

a. **Anyonik suda çözünen boyarmaddeler:** Suda çözünen grup olarak sülfonik ($-SO_3^-$) ve karbosilik ($-COO^-$) asitlerin sodyum tuzlarını içerirler.
b. **Katyonik suda çözünen boyarmaddeler:** Molekülün çözünürlüğü sağlayan grup olarak bir bazik grup, asitlerle tuz teşkil etmiş halde bulunur.
c. **Zwitter iyon karakterli boyarmaddeler:** Bunların molekülünde hem asidik hem de bazik gruplar bulunur.

2.4.1.2 Suda çözünmeyen boyarmaddeler

Suda çözünmeyen boyarmaddeleri; substratta çözünen boyarmaddeler, organik çözücülerde çözünen boyarmaddeler, geçici çözünürlüğü olan boyarmaddeler, polikondenzasyon boyarmaddeleri, elyaf içinde oluşturulan boyarmaddeler ve pigmentler olmak üzere çeşitli gruplara ayırmak mümkündür (Başer ve İnanıcı 1990).

a. **Substratta çözünen boyarmaddeler:** Suda çok ince süspansiyonları halinde dağıtılarak, özellikle sentetik elyaf üzerine uygulanan dispersiyon boyarmaddeleri bu sınıfa girer (Başer ve İnanıcı 1990).

b. **Organik çözücülerde çözünen boyarmaddeler:** Bu sınıfta olan boyarmaddeler her çeşit organik çözücüde çözünürler (Başer ve İnanıcı 1990).
c. **Geçici çözünürlüğü olan boyarmaddeler:** Çeşitli indirgeme maddeleri ile suda çözünebilir hale getirildikten sonra elyafa uygulanabilirler. Daha sonra elyaf içinde iken yeniden yükseltgenerek suda çözünmez hale getirilirler (Başer ve İnanıcı 1990).
d. **Polikondenzasyon boyarmaddeleri:** Son yıllarda geliştirilen ve elyaf üzerine uygulanırken veya uygulandıktan sonra birbiri ile veya başka moleküllerle kondanse olarak büyük moleküller oluşturan boyarmaddelerdir (Başer ve İnanıcı 1990).
e. **Elyaf içinde oluşturulan boyarmaddeler:** İki ayrı bileşenden elyaf içinde kimyasal bir reaksiyonla oluşturulan boyarmaddeler bu sınıfa girer. Bunlar, suda çözünmeyen pigmentlerdir. Azoik boyarmaddeler ve ftalosiyaninler bu sınıfa girer (Başer ve İnanıcı 1990) .
f. **Pigmentler:** Elyafa ve diğer substratlara karşı affinitesi olmayan, boyarmaddelerden farklı yapıda bileşiklerdir (Başer ve İnanıcı 1990).

2.4.2 Boyarmaddelerin boyama özelliklerine göre sınıflandırılması

Boyarmaddeleri boyama özelliklerine göre; bazik boyarmaddeler, asidik boyarmaddeler, direkt boyarmaddeler, mordan boyarmaddeler, reaktif boyarmaddeler, küper boyarmaddeleri, inkişaf boyarmaddeler, metal-kompleks boyarmaddeler, dispersiyon ve pigment boyarmaddeler olarak sınıflara ayırmak mümkündür. (Özcan 1984, Başer ve İnanıcı 1990, Kurbanova vd.1998).

2.4.2.1 Bazik boyarmaddeler

Organik bazların hidroklorürleri şeklinde olup, katyonik grubu renkli kısımda taşırlar. Pozitif yük taşıyıcı olarak N veya S atomu içerirler. Yapılarında dolayı bazik olarak etki ettiklerinden anyonik grup içeren liflere bağlanırlar (Özcan 1984).

2.4.2.2 Asit boyarmaddeler

Sülfonik asitlerin ve nitrofenollerin sodyum tuzlarıdır. Asit boyarmaddeleri anyonik boyarmaddeler grubuna girer. Asit boyarmaddeler elyafa iyonik bağ ile bağlanırlar (Özcan 1984).

2.4.2.3 Direkt (substantif) boyarmaddeler

Genellikle sülfonik, bazen de karboksilik asitlerin sodyum tuzlarıdır. Direkt boyarmaddeler önceden bir işlem yapılmaksızın (mordanlama) boyarmadde çözeltisinden selüloz veya yüne doğrudan doğruya çekilirler. Elyafın iç misellerinde hiç bir kimyasal bağ meydana getirmeksizin depo edilirler (Başer ve İnanıcı 1990).

2.4.2.4 Mordan boyarmaddeler

Yün boyamacılığında kullanılan nötral boyarmaddelerdir. Asidik boyalar için metal hidroksitleri, bazik boyalar için tannik asit mordan olarak kullanılır (Başer ve İnanıcı 1990).

2.4.2.5 Reaktif boyarmaddeler

Elyaf yapısındaki fonksiyonel gruplar ile gerçek kovalent bağ oluşturabilen reaktif gruplar içeren boyarmaddelerdir. Gerçek kovalent bağ nedeniyle elyaf üzerine kuvvetle tutunurlar. Reaktif grup molekülün renkli kısmına bağlıdır. Bütün reaktif boyarmaddelerde ortak olan özellik hepsinin kromofor taşıyan renkli grup yanında bir reaktif, bir de moleküle çözünürlük sağlayan grup içermesidir (Başer ve İnanıcı 1990).

Reaktif boyarmaddeler, yaygın olarak, selüloz liflerinin boyanmasında kullanılırlar. Pamuğun yapısında bulunan selüloz, reaktif boyarmaddenin aktif grupları belli ortamda kimyasal etkileşime girerek kovalent bağ oluşturur ve böylece, haslıkları yüksek ve parlak renkte boyamalar elde edilir (Özcan 1984, Başer ve İnanıcı 1990, Kurbanova vd. 1998).

2.4.2.6 Küpe boyarmaddeleri

Karbonil grubu içeren ve suda çözünmeyen boyarmaddelerdir (Kurbanova vd. 1998).

2.4.2.7 İnkişaf boyarmaddeler

Bu boyarmaddelerde, elyaf affinitesi olan bileşen, önce elyafa emdirilir. Daha sonra ikinci bileşenle reaksiyona sokularak suda çözünmeyen boyarmaddeye dönüştürülür (Başer ve İnanıcı 1990).

2.4.2.8 Metal-kompleks boyarmaddeler

Belirli gruplara sahip bazı azo boyarmaddeleri ile metal iyonlarının kompleks teşkili ile oluşturdukları boyarmaddelerdir (Başer ve İnanıcı 1990).

2.4.2.9 Dispersiyon boyarmaddeler

Suda eser miktarda çözünebilen, bu nedenle sudaki dispersiyonları halinde uygulanabilen boyarmaddelerdir (Başer ve İnanıcı 1990).

2.4.2.10 Pigment boyarmaddeler

Kimyasal bağ ve absorpsiyon yapmayan, elyaf affinitesi olmayan, elyaf yüzeyine bağlanan boyarmaddelerdir (Kurbanova vd. 1998).

2.4.3 Boyarmaddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması

Boyarmaddeleri kimyasal yapılarına göre; azo boyarmaddeler, nitro ve nitroso boyarmaddeler, polimetin boyarmaddeler, arilmetin boyarmaddeler, aza [18] annulen boyarmaddeler, karbonil boyarmaddeleri ve kükürt boyarmaddeleri olarak sınıflandırılabilirler (Özcan 1984, Başer ve İnanıcı 1990, Kurbanova vd.1998).

2.4.3.1 Azo boyarmaddeler

Azo boyalar kimyasal yapılarında en az bir Ar-N=N-Ar grubu içeren organik boyarmaddelerdir (Başer ve İnanıcı 1990).

2.4.3.2 Nitro ve nitroso boyarmaddeleri

Bu sınıf boyarmaddeler kimyasal yapılarında nitro veya nitroso grubu ile birlikte elektrodonör grup ihtiva eder (Başer ve İnanıcı 1990).

2.4.3.3. Polimetin boyarmaddeleri

Renkli bileşikler içinde büyük bir grup oluşturan boyarmaddelerdir (Özcan 1984).

2.4.3.4 Arilmetin boyarmaddeleri

Genel formülleri Ar-X=Ar şeklinde olan boyarmaddelerdir (Kurbanova vd.1998).

2.4.3.5 Aza [18] annulen boyarmaddeleri

18 π elektronlu ve konjuge durumda çift bağları ihtiva eden siklik bir renk verici yapıya sahip boyarmaddelerdir (Kurbanova vd.1998).

2.4.3.6 Karbonil boyarmaddeleri

Molekül yapısında konjuge çift bağlar ve bunlara konjuge durumda en az iki karbonil grubu içeren bileşiklerdir (Özcan 1984).

2.4.3.7 Kükürt boyarmaddeleri

Aromatik aminlerin, fenollerin, kükürt ve sodyum sülfür veya sodyum polisülfür ile reaksiyonundan meydana gelen, suda çözünmeyen, makromoleküler yapılı, renkli organik bileşiklerdir (Başer ve İnanıcı 1990).

2.5. Tekstil Endüstrisi Atık Sularının Renk Gideriminde Kullanılan Yöntemler

Tekstil endüstrisi atık sularına uygulanan pek çok renk giderim yöntemi bulunmaktadır. Bu yöntemler; fiziksel, kimyasal ve biyolojik renk giderim yöntemleri olmak üzere üç ana başlık altında sınıflandırılmaktadır (Crini 2006).

2.5.1. Fiziksel yöntemler

Adsorpsiyon, membran filtrasyonu ve iyon değişimi yöntemleri tekstil endüstrisi atık sularının renk gideriminde kullanılan fiziksel yöntemlerdir (Kocaer ve Alkan 2002, Crini 2006).

- **Adsorpsiyon yöntemi**

Ekonomik açıdan uygun bir yöntemdir. Tekstil endüsrisi atık sularının arıtımında, yüksek oranda arıtım sağlamaktadır. Boya/sorbent etkileşimi, adsorbanın yüzey alanı, tanecik büyüklüğü, sıcaklık, pH ve temas süresi gibi pek çok fiziko-kimyasal faktör arıtım oranını etkilemektedir (Kocaer ve Alkan 2002).

Adsorpsiyonla renk gideriminde en çok kullanılan adsorban aktif karbondur. Ancak aktif karbon pahalı bir malzemedir. Adsorban olarak kullanılabilen diğer bir malzeme bataklık kömürüdür. Bataklık kömürü aktif karbona göre daha ucuzdur ancak aktif karbonun toz haldeki yapısından kaynaklanan geniş yüzey alanı daha yüksek bir adsorpsiyon kapasitesini ifade etmektedir. Ağaç kırıntıları, uçucu kül+kömür karışımı, silika jeller, doğal killer, mısır koçanı gibi malzemeler de, boya gideriminde adsorban

olarak kullanılabilmektedir. Bunların ucuz ve elde edilebilir oluşu boyar madde giderimindeki kullanımını ekonomik açıdan cazip kılmaktadır (Kocaer ve Alkan 2002).

2.5.2. Kimyasal yöntemler

Tekstil endüstrisi atık sularının arıtımında yaygın olarak kullanılan kimyasal yöntemler oksidasyon yöntemleri, kimyasal çöktürme ve flokülasyon yöntemi ile arıtımdır (Crini 2006).

- **Oksidasyon yöntemi**

Oksidasyon kimyasal yöntemler içinde en yaygın olarak kullanılan renk giderme yöntemidir. Bunun en büyük nedeni uygulanmasının basit oluşudur. Kimyasal oksidasyon sonucu boya molekülündeki aromatik halka kırılarak atık sudaki boyar madde giderilir. Başlıca oksidasyon yöntemleri; fenton ayıracı yöntemi, ozonlama, fotokimyasal yöntem, sodyum hipoklorit yöntemi ve elektrokimyasal yöntemdir (Kocaer ve Alkan 2002) .

2.5.3. Biyolojik yöntemler

Biyolojik arıtım, endüstriyel proseslerden alıcı sistemlere transfer olan organikler için en önemli giderim prosesidir. Biyolojik arıtma sistemleri, kimyasal ve fiziksel arıtma yöntemlerine göre daha az çamur üretmesi, maliyetinin daha düşük olması veya alıcı ortamlar için zararlı yan ürünlerin oluşmaması gibi özelliklerinden dolayı tekstil endüstrisi atık sularının arıtımı için çözüm olabilmektedir. (Kocaer ve Alkan 2002). Tekstil endüstrisi atık sularının arıtımında yaygın olarak kullanılan biyolojik yöntemler; biyobozunma yöntemi, biyosorpsiyon yöntemi ve biyobirikim yöntemi olmaktadır. Biyobozunma yöntemi de, kendi içinde aerobik biyobozunma ve anaerobik biyobozunma olmak üzere ikiye ayrılmaktadır.

- **Biyosorpsiyon yöntemi**

Kimyasal maddelerin mikrobiyal kütle tarafından adsorpsiyonu veya kütlede birikimi biyosorpsiyon olarak ifade edilmektedir. Ölü bakteriler, algler, likenler, maya ve mantarlar boyar madde içeren atık suların renginin giderilmesinde kullanılabilmektedir. Tekstil boyalarının kimyası geniş bir yelpazede değişiklik gösterdiği için mikroorganizmalarla olan etkileşimler boyanın kimyasına ve mikrobiyal kütlenin spesifik kimyasına dayanmaktadır. Bu nedenle kullanılan mikroorganizmanın cinsine ve boyaya bağlı olarak farklı bağlanma hızları ve kapasiteleri söz konusudur. Boyar madde içeren atık su çok toksik olduğunda biyosorpsiyon avantajlı olmaktadır (Kocaer ve Alkan 2002).

2.6 Adsorpsiyon ve Biyosorpsiyon Olgusuna İlişkin Bazı Kavramlar

Atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyine tutunması adsorpsiyon; atom, iyon ya da moleküllerin mikrobiyal kütlenin/biyokütlenin yüzeyine tutunması biyosorpsiyon olarak tanımlanmaktadır. Molekülleri adsorbe eden katı adsorplayıcı/adsorban/ adsorbent olarak ya da molekülleri adsorbe eden canlı ya da cansız biyolojik bir katı ise biyosorplayıcı/biyosorban/biyosorbent olarak adlandırılmaktadır. Adsorplayıcının birim kütlesinin adsorpladığı, adsorplanan miktarı adsorpsiyon kapasitesi (mg/g); biyosorplayıcının birim kütlesinin biyosorpladığı, biyosorplanan miktarı biyosorpsiyon kapasitesi olarak ifade edilmektedir.

Hem adsorpsiyon kapasitesi, hem de biyosorpsiyon kapasitesi için aynı denklem kullanılmaktadır ve bu denklem,

$$q_t = (C_0 - C_t)\ V / m \qquad (2.1)$$

ifadesi ile verilmektedir. Dengedeki adsorpsiyon kapasitesi ise,

$$q_e = (C_0 - C_e)\ V / m \qquad (2.2)$$

ile ifade edilmektedir. Burada;

C_0 : Çözeltide başlangıçtaki boyarmadde derişimi (mg/L),

C_t : Çözeltide t süre sonrasındaki boyarmadde derişimi (mg/L),

C_e : Çözeltide dengedeki boyarmadde derişimi (mg/L),

q_t : Adsorpsiyon/biyosorpsiyon kapasitesi (mg boya /g katı),

q_e : Dengedeki adsorpsiyon/biyosorpsiyon kapasitesi (mg boya /g katı),

V : Çözelti hacmi (mL),

m : Adsorplayıcı / biyosorplayıcı kütlesi (g).

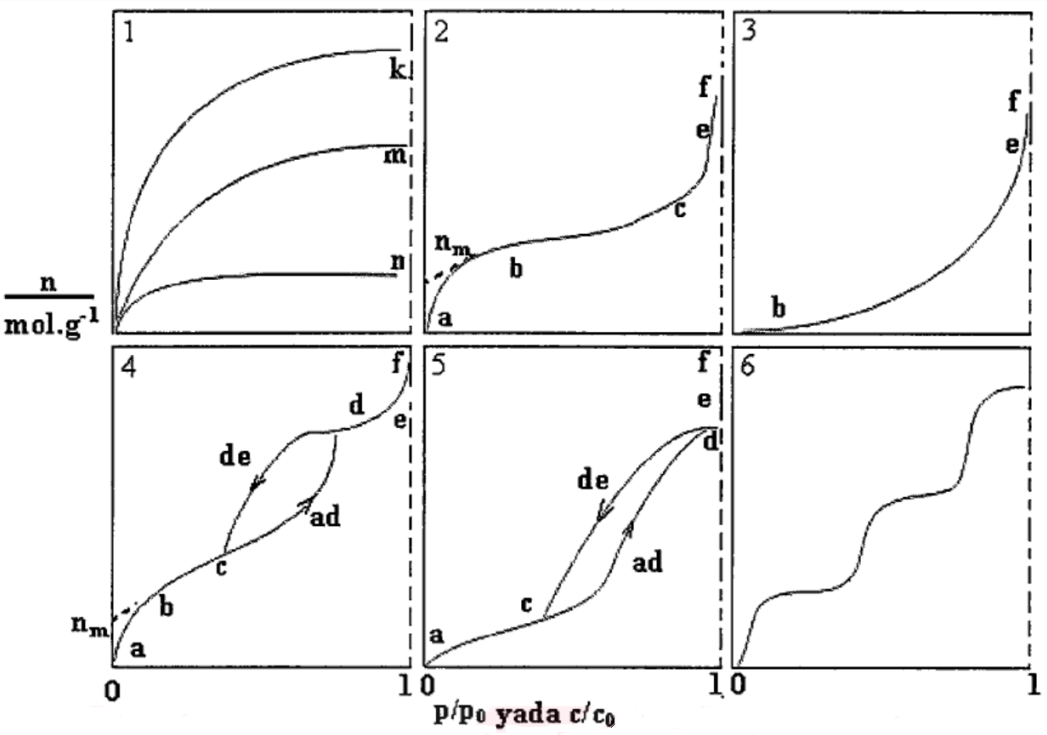
Adsorplanan/biyosorplanan madde miktarını yüzdece ifade etmek de mümkündür. Bunun için adsorplama/biyosorplama ile giderim yüzdesi,

$$\% \text{ Boyarmadde giderim} = (C_0 - C_e) \times 100 / C_0 \qquad (2.3)$$

denklemi ile hesaplanabilmektedir.

2.7 Adsorpsiyon / Biyosorpsiyon İzotermleri

Denel yoldan belirlenen adsorpsiyon/biyosorpsiyon izotermleri Şekil 2.1'de şematik olarak çizilen 6 tip izoterm eğrisinden birine daha çok benzemektedir. Daha çok buhar fazından adsorpsiyon için çizilen bu izotermlerin bazıları çözeltiden adsorpsiyon ve biyosorpsiyon için de geçerlidir. Şekildeki p/p^0 bağıl denge basıncını, c/c^0 ise bağıl denge derişimini göstermektedir. Buradaki p^0 doygun buharın basıncını, c^0 ise doygun çözeltinin derişimini yani çözünürlüğü göstermektedir. Aynı izotermler p/p^0 yerine p denge basıncı ve c/c^0 yerine de c denge derişimi alınarak da çizilebilir. Burada n, gram adsorplayıcı/biyosorplayıcı başına adsorplanan/biyosorplanan, mol cinsinden boyarmadde miktarını ifade etmektedir.



Şekil 2.1 Adsorpsiyon izotermlerinin 6 karakteristik tipi (Sarıkaya 2003)

1. tip izoterm: Monomoleküler yani tek tabakalı olan kimyasal adsorpsiyon izotermi "k" ve "n" eğrilerine benzemektedir. Diğer taraftan, mikrogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi "k" eğrisine, makrogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi ise "n" eğrisine yakındır. Adsorplama gücü yüksek olan mikrogözeneklerin yüzeyleri monomoleküler olarak kaplandığında gözenekler tümüyle dolduğundan adsorpsiyon tamamlanmış olacaktır. Diğer taraftan, adsorplama gücü düşük olan makrogözeneklerin gözenekleri monomoleküler olarak kaplandığında adsorpsiyon yine tamamlanmış olacaktır. Bu nedenle, mikro- ve makrogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermleri aralarındaki yükseklik farkı dışında şeklen birbirine benzemektedir. Çözeltilerden adsorpsiyon izotermleri "k", "n" ve "m" eğrilerinden birine yakın olarak ortaya çıkmaktadır (Sarıkaya 2003).

2. tip izoterm: Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermleri bu eğriye benzemektedir. İzotermin "ab" parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, "bc" parçası boyunca ise çok tabakalı adsorpsiyon ve kılcal yoğunlaşma tamamlanmaktadır.

Doygunluk noktasına gelindiğinden dolayı “ef” boyunca adsorplanan madde sıvı ya da katı olarak yığın halde ayrılır (Sarıkaya 2003).

3. tip izoterm: Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermleri bu eğriye benzemektedir. Adsorplama gücü çok düşük olan katılardaki adsorpsiyon izotermleri bu tipe uymaktadır (Sarıkaya 2003).

4. tip izoterm: Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermleri bu eğriye benzemektedir. İzotermin “ab” parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, “bc” parçası boyunca çok tabakalı adsorpsiyon, “cd” parçası boyunca ise kılcal yoğunlaşma olmaktadır. Kılcal yoğunlaşma tamamlandıktan sonra gözeneklerin ağızlarındaki çukur yüzeyler “de” boyunca dolmakta ve “ef” boyunca adsorplanan madde yığın olarak ayrılmaktadır. Genellikle mikro- ve mezogözenek içeren katılardaki adsorpsiyon izotermleri bu tipe uymaktadır (Sarıkaya 2003).

5. tip izoterm: Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermleri bu eğriye benzemektedir. İzotermin “ac” parçası boyunca yüzey tek tabakalı ya da çok tabakalı olarak kaplandıktan sonra “cd” boyunca kılcal yoğunlaşma olmaktadır. Adsorplama gücü düşük olan mezogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermleri bu tipe benzemektedir (Sarıkaya 2003).

6. tip izoterm: Basamaklı olan bu izoterm tipine çok az rastlanmaktadır. Mikrogözenekler yanında farklı boyutlarda mezogözenek grupları içeren katılardaki adsorpsiyon izotermleri bu tipe benzemektedir (Sarıkaya 2003).

2.8 Adsorpsiyon / Biyosorpsiyon Denklemleri

Denel yoldan belirlenen adsorpsiyon izotermlerini ve diğer adsorpsiyon verilerini değerlendirebilmek için çok sayıda denklem türetilmiştir. Adsorplanan ve adsorplayıcı maddelerin özelliklerine göre bir adsorpsiyon için bu eşitliklerden biri ya da birkaçı daha uygun olmaktadır. Çokça kullanılan adsorpsiyon denklemleri; Langmuir denklemi, Brunauer-Emmett-Teller (BET) denklemi, Polonyi denklemi, Dubinin-Radushkevich-Kagener (DRK) denklemi, De Boer-Lippens (BL) denklemi, Kiselev denklemi, Freundlich denklemi vb.dir (Sarıkaya 2003). Burada Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon denklemleri üzerinde durulacaktır.

2.8.1 Langmuir denklemi

Tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon ve çözeltiden adsorpsiyon için de geçerli olan bu eşitliğe Langmuir denklemi denir ve bu denklem;

$$q_e = \frac{Q^0 K C_e}{1 + K C_e} \tag{2.4}$$

ifadesi ile verilir (Sarıkaya 2003).

Langmuir denkleminin lineer bir ifadesi:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q^0 K C_e} + \frac{1}{Q^0} \tag{2.5}$$

şeklindedir. Burada;

C_e : Boyarmadde çözeltisindeki denge derişimi (mg/L),

q_e : Dengedeki adsorpsiyon/biyosorpsiyon kapasitesi (mg boyarmadde/g katı),

Q^0: Adsorplayıcının/biyosorplayıcının tek tabaka doygunluk kapasitesi (mg boyarmadde/g katı),

K : Adsorpsiyon / biyosorpsiyon enerjisi ile ilgili Langmuir sabiti (L/mg).

Q^0 ve K değerleri; $(1/c_e)$-$(1/q_e)$ grafiğinin eğiminden ve kesim noktasından hesaplanabilir.

2.8.2 Freundlich Denklemi

İdeal olarak temiz ve homojen olmayan katı yüzeylerindeki çok tabakalı adsorpsiyonlar için geçerli olan eşitliğe Freundlich denklemi denir ve bu denklem;

$$q_e = K_F\, C_e^{\,1/n} \tag{2.6}$$

ifadesi ile verilir (Sarıkaya 2003). Bu denklem, her iki tarafının e tabanında logaritması (In'i) alınarak kolayca doğrusallaştırılabilir:

$$\text{In } q_e = \text{In } K_F + \frac{1}{n} \text{In } C_e \tag{2.7}$$

Burada;

C_e: Boyarmadde çözeltisindeki denge derişimi (mg/L),
q_e: Dengedeki adsorpsiyon/biyosorpsiyon kapasitesi (mg boyarmadde/g katı),
K_F: Adsorpsiyon/biyosorpsiyon kapasitesi ile ilgili Freundlich sabiti (mg/g) (L/mg)1/n
1/n: Adsorpsiyon yoğunluğu (şiddeti) ile ilgili bir sabit

Freundlich sabitleri K_F ve 1/n sırasıyla adsorpsiyon/biyosorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon/biyosorpsiyon gücü ile ilgilidir. 1/n ve K_F değerleri In Ce – In q_e grafiğinin eğimi ve kesim noktasından hesaplanabilir (Sarıkaya 2003).

2.9 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon prosesinin kinetik modellemesinde çeşitli denklemler kullanılmaktadır. Bunlardan en yaygın olanları; psödo-birinci-mertebe hız denklemi, psödo-ikinci mertebe hız denklemi ve partikül içi difüzyon modelidir. Bu modellere ait denklemler aşağıda verilmektedir:

- Psödo-birinci - mertebe hız denklemi / Lagergren Denklemi (Dahri vd. 2014)

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \qquad (2.8)$$

- Psödo- ikinci - mertebe hız denklemi / Ho Denklemi (Dahri vd. 2014)

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \qquad (2.9)$$

- Partikül içi difüzyon denklemi / Weber ve Morris Denklemi (Cao vd. 2014)

$$q_t = k_1 \sqrt{t} + c \qquad (2.10)$$

2.10 Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)

Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), sulardaki karbonlu maddelerin karbondioksite dönüşene kadar ilave edilecek oksijeni ifade etmektedir. Evsel ve endüstriyel atık suların organik kirlilik derecesini belirlemede kullanılan en önemli parametrelerden biridir. Tabiatta organik maddeler (karbonlu maddeler), oksitlenerek kararlı maddeler olan karbondioksit ve suya dönüşmektedirler. İlgili tepkime aşağıda görülmektedir:

$$C_nH_aO_bN_c + (n + \frac{9}{4} - \frac{b}{2} - \frac{3}{4} c) O_2 \longrightarrow nCO_2 + (\frac{a}{2} - \frac{3}{2} c) H_2O + c\ NH_3$$

KOİ testinde, oksijen yerine yüksek oksitleyici özellikte oksidant kimyasal kullanılır. Oksidasyonun hızlandırılması ve tamamlanması için kuvvetli asidik ve yükseltilmiş sıcaklık şartlarında, katalizörlerin mevcudiyetinde reaksiyon gerçekleştirilir. Testte elde edilen bilgi ise, sudaki kirletici maddedeki karbonu gidermek için harcanan oksidant miktarıdır. Sonuçta testle elde edilen oksijen ihtiyaç atık suyun içindeki C miktarının dolaylı bir ölçüsü olur. Ancak bu testte organik bileşikler yukarda ifade edilen yüksek oksitleyici şartlara direnç gösterirler. Dolayısıyla bu test suyun içindeki tüm karbonun

bir ölçüsü olamaz. Ancak kimyasal oksidantla oksitlenebilen karbonları kapsar. Sularda bulunan karbonu doğrudan ölçmenin yolu toplam organik karbon (TOK) ölçümleridir (Tan 2006).

KOİ, nehir ve endüstriyel atıkların incelenmesi çalışmalarında önemli ve çabuk sonuç veren bir parametredir.

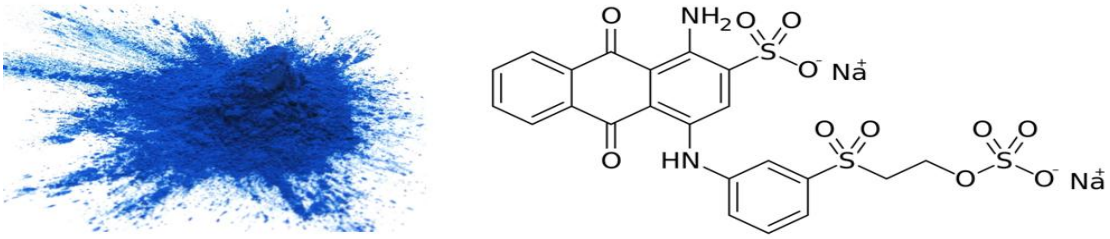
2.11 Mikroorganizma

Mikroskobik (çıplak gözle görülemeyecek kadar küçük olup ancak mikroskop ile görülebilen) organizmaların genel adıdır.

Bakteriler tek hücreli mikroorganizma grubudur. Tipik olarak birkaç mikrometre uzunluğundadır (Erdeleklioğlu 2009).

2.12 Remazol Brilliant Blue R (C.I. Reactive Blue 19)

Tekstil endüstrisinde kullanılan yaklaşık 10 000 farklı boyarmaddeden bir tanesidir. Anyonik olup suda çözünebilen antrakinon reaktif koyu mavi renkli bir boyarmaddedir. C.I. Reactive Blue 19, Remazol Brilliant Blue R, Remalan Brilliant Blue R, Cavalite Brilliant Blue R isimleriyle de bilinmektedir. Kapalı formülü $C_{22}H_{16}N_2Na_2O_{11}S_3$ olup açık formülü ile fotoğrafı Şekil 2.2'de görülmektedir. CAS numarası 2580-78-1, renk indeks numarası 61200, EC numarası 219-949-9, MDL numarası MFCD00001215 ve molekül ağırlığı 626.54 g/mol'dür (https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov 2018a, https://www.sigmaaldrich.com 2018b).



Şekil 2.2 Remazol Brilliant Blue R'nin fotoğrafı ve yarı açık formülü (https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov 2018a, https://www.sigmaaldrich.com 2018b, http://www.slice-of-the-moon.com 2018c)

2.13 Yumurta Kabuğu

Yumurtanın dış kabuğu, yumurtanın toplam ağırlığının % 10-11'ini oluşturur. Ortalama 5-6 g yumurta kabuğunun, kırılma dayanımı >30N'dur ve kalınlığı 300-350 mikrometredir. Bu yapı, mikrobiyal ve fiziksel çevreden ve su ve gaz değişimi kontrolünde yumurtanın içeriğinin korumada gerçekten önemli bir rol oynar. Yumurta kabuğunun kalsiyum içeriği yaklaşık olarak 1.7-2.5 gramdır. Ortalama bir yumurta kabuğu; % 94-97 kalsiyum karbonat, % 0.3 fosfor, % 0.2 magnezyum, % 2'den az organik madde ve eser miktarda sodyum, potasyum, mangan, demir, bakır içerir (Karagöz 2011).

2.14 Siyah Çay ve Yeşil Çay

Çay, *Camellia sinensis* olarak bilinen bir bitkinin yapraklarından elde edilen ve dünyada sudan sonra 2. sırada yer alan en yaygın içecektir. Her yıl yaklaşık olarak 2.5 milyon ton kuru çay üretilmektedir. Genel olarak üretildiği ülkeler: Hindistan, Çin, Sri Lanka, Türkiye, Rusya ve Japonya'dır. Üç farklı şekilde elde edilen çay; yeşil çay, siyah çay ve oolong çay olarak bilinmektedir. Yeşil çay fermente edilmemiş, siyah çay tam fermente edilmiş ve oolong çay ise, yarı fermente edilmiş bir özelliktedir. Dünyada üretilen ve tüketilen çayın % 78'si siyah çay, % 20'si yeşil çay ve % 2 oranında ise oolong çaydır. Yeşil çay en çok Çin, Japonya, Hindistan ve daha az oranda Kuzey Afrika'da siyah çay Orta Doğu batı ülkeler ve bazı Asya ülkelerinde, oolong çay ise Güneydoğu Çin ve Taywan'da tüketilmektedir (Çelik 2006).

Yapılan birçok test sonucunda, siyah ve yeşil çayın benzer etkilere sahip olduğu görülmüştür. Flavonoller (% 6-8), theaflavinler (% 3-6) ve thearubiginler (% 12-18) gibi polifenoller, kateşinler (% 3-10), amino asitler (% 13-15), metilksantinler (% 8-11), karbonihidratlar (% 15), proteinler (% 1), mineraller (% 10), uçucu maddeler (% < 0.1), fenolik asitler ve debsidler (% 10-12), kafein başta olmak üzere 4000'den çok kimyasal madde içermektedirler (Çelik 2006).

2.15 Türk Kahvesi

Kahve, *Rubiace*a familyasına ait bir bitkidir ve cinsi *coffea*'dır. Ticari olarak iki önemli türü vardır. Bunlar, *Coffea arabica Linn* ve *Coffea conefera Pierre ex Frochner*'dir. Geleneksel isimlendirmede bu iki tur Coffea arabica ve Coffea robusta olarak bilinmektedir. Klorojenik asit ve kafein gibi bileşenler içermektedir (Metin 2006).

2.16 Çam Kozalağı

Çam kozalağı dünyada çok büyük miktarlarda üretilen ormansal bir yan üründür. Odunsu yapısından dolayı yakıt olarak kullanılan çam kozalağının önemli bir endüstriyel kullanımı yoktur. Önemli miktarda selüloz, hemiselüloz ve lignin içeren çam kozalağı poröz yapısı sulu ortamlardan organik maddelerin adsorpsiyonu için uygun bir adsorbenttir (Tanyıldızı ve Altundoğan 2017). Özellikle gerek ülkemizde gerekse Avrupa'da geniş yayılış gösteren sarıçam (*Pinus sylvestris*) kozalağında lipofilik maddeler, 3,4-dihidroksibenzoik asit (0.03 mg/g) ve kateşin (0.03 mg/g) olarak adlandırılan fenolik yapıda bileşenler bulunaktadır (Dönmez 2010).

2.17 Ceviz Kabuğu

Bazı araştırmacılar tarafından anavatanı Anadolu olarak da gösterilen ceviz (*Juglans regia* L.) Balkanlardan, Türkiye, Lübnan, Irak'ın kuzey bölgeleri, İran, Kafkas dağları, Afganistan ve Çin'e kadar olan bölgede doğal yayılım göstermektedirler. Farklı bölgelerde yetişen cevizler 15 farklı türe sahip olup bu türler içinde *Juglans regia* L. büyüklüğü, tatlılığı, ince kabuğa sahip olması ve kolay kırılması nedeniyle en fazla yetiştirilen ve en fazla ticari öneme sahip olan türdür. Ceviz *(J. regia* L.*)* ülkemiz içinde önemli bir ürün olup, yıllık 129.614 ton ceviz üretimi ile Türkiye, Dünya ceviz üretiminde Çin, ABD ve İran'dan sonra 4. sırada yer almaktadır. Ceviz ülkemizin hemen her bölgesinde meyvesi ve kerestesi için yetiştirilmektedir (Bakkalbaşı vd. 2010). Ancak ceviz kabuğundan yeterince yararlanılamamaktadır. Ceviz kabuğunun yapısında ağırlıkça % 25.5 selüloz $(C_6H_{10}O_5)_n$, % 22.2 oranında ksilan $(C_5H_8O_4)_m$ gibi

hemiselülozlar ve % 52.3 lignin $[C_9H_{10}O_3(OCH_3)_{0.9\text{-}1.7}]_x$'den oluşan üç temel bileşen bulunmaktadır (Demirbaş 2005).

2.18 Zeytin Çekirdeği

Akdeniz ülkelerinde çok eski çağlardan beri süregelen zeytin (*Olea europaea* L.) yetiştiriciliği günümüzde önemli ve geleneksel bir agro-endüstriyel faaliyet durumundadır. Dünya yıllık toplam zeytin üretiminin 13 milyon ton olduğu, toplam üretimin en büyük payının başta İspanya (% 52.2), İtalya (% 27.9), Yunanistan (% 17.3), Portekiz (% 2.1) olmak üzere Avrupa ülkelerinde gerçekleştirildiği, Tunus (% 5.9), Suriye (% 4.8), Türkiye (% 4.6), Fas (% 3.2) ve Cezayir'in (% 1.2) ise diğer önemli yağ üreten ülkeler arasında yer aldığı bildirilmektedir. Türkiye'de Ege, Marmara, Akdeniz, Güneydoğu Anadolu ve Karadeniz Bölgelerinde oldukça geniş bir alanda zeytin yetiştiriciliği yapılmaktadır (Basmacıoğlu-Malayoğlu ve Aktaş 2011).

Zeytin çekirdeğinin bir adı da prina olan ve zeytinyağı fabrikalarının bir artığı olup, Akdeniz ülkelerinde görülen önemli bir biyokütle çeşididir. Prina, düşük bir maliyetle oldukça büyük miktarlarda elde edilebilir. Bitkisel yağlar ve prina, kükürt içermeyen alternatif yakıtlar olarak dikkate alınabilir. Prina aslında bir atık madde olduğu için diğer atıklar gibi uygun ve kabul edilebilir bir kullanım olmaması halinde problemler yaratabilir (Karagöz 2011). Zeytin çekirdeğinin yapısında; tokoferoller, polifenoller, fosfolipidler, karotenoidler, klorofiller, steroller ve skualenler vb. maddeler bulunur (Basmacıoğlu-Malayoğlu ve Aktaş 2011).

2.19 Kağıt

Kâğıt, bitkisel liflerin hamur haline getirilip yapraklar halinde kurutulması ile elde edilen yarı sentetik bir maddedir. Kâğıt hammaddesi olarak günümüzde odun kullanılmakta ise de tarih boyunca bambu, pamuk, keten, kenevir, paçavra ve ipler yaygın olarak kullanılmıştır (Konuklar 2011). Odunun kimyasal yapısında hücre çeperinin ana bileşenleri olan selüloz, hemiselülozlar ve lignin gibi polimer bileşikler

bulunmaktadır. Bunun yanı sıra odunda daha düşük molekül ağırlığa sahip ve ekstraktifler olarak adlandırılan bileşenler de mevcuttur (Dönmez ve Dönmez 2013).

2.20 Limon Kabuğu

Limon (*Citrus limon* L.) yıl boyunca büyümeyi sürdüren, kışın yapraklarını dökmeyen küçük bir ağaç türüdür. Yapısında uçucu yağ taşıyan bu küçük ağaçların meyveleri ülkemizde Ege ve Akdeniz gibi bölgelerde yaygın bir şekilde bulunur. Limondan elde edilen limon suyu yaklaşık % 5 oranında asit içerdiğinden dolayı pH değeri 2 ile 3 arasında değişmektedir. Limon kabuğu lignin ve selüloz gibi esas bileşenleri içeren karmaşık bir materyaldir. Limon suyu sitrik asitin önemli miktarını içerirken limon kabuğu esasen selüloz, hemi-selüloz ve pektin maddelerinden oluşur. Limon kabuğunda % 8 nem, % 6.5 kül, % 76 karbonihidrat, % 7.8 indirgen şeker, % 23 pektin, % 42.8 holoselüloz, % 60 hemiselüloz, % 0.9 protein ve % 2 yağ bulunmaktadır (Topal vd. 2011).

2.21 Liken

Likenler, bitkiler ve mantarlardan farklı olarak tek bir organizma değil, mantarlar ile alglerin veya siyanobakterilerin beraberliğinden ve bütünlüğünden oluşmuş simbiyotik canlılardır (Koçer 2012). Likenler kendilerini oluşturan mantar ve alglere benzemeyen yeni bir morfolojik ve fizyolojik yapı kazanırlar ve bu nedenle onlar farklı türler olarak kabul edilirler. Likenlerin yapısına katılan algler *Cyanobacteria* (mavi-yeşil algler) ve *Clorophyta* (yeşil algler) grubu, mantarlar ise *Phycomycetes* (algimsi mantarlar), *Ascomycetes* (askuslu mantarlar) ve daha ender olarak da *Bacidiomycetes* (bazidli mantarlar) grubu üyelerdir. Likeni meydana getiren organizmaların farklı ortamlara adaptasyon başarısı yüksektir. Likenler kayalar, ağaçların gövde, dalları ve hatta yaprakları, toprak, kiremit, beton, cam, ahşap materyal, deri, kumaş gibi doğal ve yapay çok değişik substratlar üzerinde kolayca büyüyebilmektedirler. Deniz seviyesinden yüksek dağlara, çöllerden arktik bölgelere, tropiklere kadar dünyanın hemen hemen her yerinde ise yayılış gösterirler (Koçer 2012). *Pseudevernia furfuracea* (L.), köknarların ve çamların kabuğunda yetişen tıpta, mumyalamada, parfüm yapımında ve ağır

metallerin sorpsiyonunda kullanılan bir liken türüdür. Yapısında 2-hidroksi-4-metoksi-3,6-dimetil benzoik asit, atranorin, oksifosodik asit, virensik asit, ergosterol, ergesterol peroksit, likosterol, physodic asit, olivetoric asit ve oxyphysodic asit gibi bileşenler bulunmaktadır (Manrique ve Lopez 1991). Şekil 2.3'de *Pseudevernia furfuracea* görülmektedir.



Şekil 2.3 *Pseudevernia furfuracea* (http://www.lichens.lastdragon.org 2018d)

2.22 Ozon

Ozon (O_3), oksijenin doğada yüksek enerjili elektrik akımına ve ultraviyole (UV) ışınlarına maruz kalması sonucunda oluşan, 3 oksijen atomu taşıyan bir moleküldür. Oda sıcaklığında gaz halinde bulunur. Renksiz ve kendine has karakteristik bir kokusu vardır. Ozon, güçlü bir oksidasyon oluşturma yeteneğine ve kararsız bir yapıya sahiptir. Doğal ozon oluşumunda gerekli olan elektrik akımı, çok yüksek enerjiye ihtiyaç duyar. Bu nedenle ozon, sentetik olarak da üretilebilir. Bu amaçla, medikal ozon jeneratörlerinden yararlanılarak mikrogram (µg) düzeyinde ozon elde edilir. (Güzel v.d. 2011). Oksijenin elektrik akımından geçirilmesi sırasında oksijen molekülü parçalanarak reaktif serbest oksijen atomuna dönüşmektedir. Serbest oksijen atomları ($O^{\bullet}$) moleküler oksijenle karşılaştığında son derece kararsız olan ozon molekülü (O_3) oluşmaktadır. Ozon hızlı bir şekilde moleküler oksijene (O_2) ve serbest oksijen atomlarına ($O^{\bullet}$) dönüşmektedir. Daha sonra yeniden diğer serbest oksijen atomları ile birleşebileceği gibi, serbest oksijen atomları moleküler oksijene de dönüşebilmektedir. Bu moleküller ortamdaki diğer reaktiflerle de reaksiyona girebilmektedir. Bu nedenle ozon son derece reaktif bir bileşen olarak tanımlanmaktadır (Ekici vd. 2006).

3. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Boyarmadde içeren tekstil atık sularının arıtım ve renk giderimi üzerine pek çok yöntem ve çalışma bulunmaktadır. Çalışmalar incelendiğinde, özellikle pek çok kimyasala ve çevresel şartlara karşı dayanıklılık gösteren ve giderimi zor olan azoreaktif ve antrakinon reaktif boyarmaddelerin tekstil atık sularından giderimi üzerine çalışmalar yapıldığı görülmüştür. Boyarmaddelerin gideriminde birbirinden farklı boyarmadde ve giderim yöntemleri denenmiş ve farklı deney koşullarında çalışılmıştır. Öncelikle Remazol Brilliant Blue R (Reactive Blue 19) boyarmaddesinin fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler ile giderimini inceleyen makaleler incelenerek, aynı boyarmaddenin arıtımında kullanılan farklı parametreler, maddeler ve yöntemlerin renk giderimine etkisine bakılmıştır. Sonra ise, farklı doğal maddelerin adsorbent (adsorplayıcı)/biyosorbent (biyosorplayıcı) olarak tercih edildiği veya ozonlama ile giderildiği, farklı boyarmaddelerin giderimi üzerine yapılan çalışmalar incelenmiştir.

Bilir vd. (2012), yer fıstığı kabuğunu; polietilen glikol-400, monoetilen glikol (MEG) ve sülfürik asit ile 2 saat 160 °C'de kurutarak sıvılaştırmışlardır. Daha sonra bu sıvılaştırılmış yer fıstığı kabuğu ile difenilmetan diizosiyanat ve MEG maddelerinin tepkimesi sonucu poliüretan (PU) tipi sert köpük elde etmişlerdir. Son olarak da poliüretan (PU) tipi sert köpüğü, 150 mg/L'lik derişime sahip RBBR sulu çözeltisindeki boyarmaddeye karşı adsorbent (adsorplayıcı) olarak kullanarak pH 3'te ve 60 °C'de, 60 dakika kadar kısa bir süre içerisinde % 100'e varan renk giderimi elde etmişlerdir. Bunun sonucunda da, yerfıstığı kabuğundan hazırlanan PU tipi sert köpüğün adsorbent olarak kullanımının tekstil atık sularındaki boyarmaddelerin renk gideriminde iyi bir alternatif olduğu sonucuna varmışlardır. 593 nm dalga boyunda ve 130 rpm'de çalışmışlardır. Çalışmalarının Langmuir izotermine ve psödo-ikinci-mertebe kinetik modele uyduğunu tespit etmişlerdir.

Geçgel ve Kolancılar (2012), aktive edilmiş çam kozalağının RBBR boyarmaddesi için iyi bir adsorbent olup olmadığını araştırmışlardır. Bu amaçla başlangıçtaki boya derişimi, temas süresi, sıcaklık, adsorbent dozu ve pH gibi deneysel parametreleri incelemişlerdir. Yapılan incelemeler sonucunda 50 ile 200 mg/L arasında değişen her

başlangıç boya derişimi için 100 dakikalık bir temas süresinin, 1 g/L'lik adsorbent dozunun, pH 2'nin optimum koşullar olduğu ve çam kozalağının iyi bir adsorbent olduğu neticesine varmışlardır. % 100'e varan renk giderimi gerçekleştirmişlerdir.

Dağdelen vd. (2014), 100 mesh boyutundaki nitrik asit ile işleniş pirinayı adsorbent olarak kullanarak RBBR sulu çözeltisinde % 94.52 renk giderimi gerçekleştirmişler ve pH, başlangıçtaki boya derişimi, temas süresi, adsorbent dozu, sıcaklık gibi parametreleri incelemişlerdir. Bu çalışmaya paralel olarak, bir de ticari aktif karbon ile RBBR boyarmaddesini gidermişlerdir. Son olarak da, bu iki çalışmanın sonuçlarını karşılaştırmışlardır. Bu karşılaştırmada pirinanın adsorpsiyon kapasitesinin (q_t) 23.64 mg/g ve renk giderim yüzdesinin % 94.52 iken aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesinin 199.45 mg/g ve renk giderim yüzdesinin % 99.72 olduğunu kaydetmişlerdir. Bu veriler ışığında, ticari aktif karbonun pahalı olduğu gerçeği ve renk giderim yüzde değerlerinin birbirine yakın olması da göz önünde bulundurularak pirinanın, RBBR boyarmaddesi renk gideriminde iyi bir adsorbent olabileceği sonucuna varmışlardır. Optimum temas süresinin 250 dakika, optimum RBBR boyarmaddesi başlangıç derişiminin 100 mg/L, optimum pH'ın 3 ve optimum sıcaklığın 50 °C olduğunu tespit etmişler, analizlerini 593 nm dalga boyunda gerçekleştirmişlerdir. Çalışmalarının Langmuir, Freundlich, Temkin izotermlerinin üçüne de uyduğunu buna ek olarak psödo-ikinci- mertebe ile parçacık içi difüzyon modelinin ikisine de uyduğunu görmüşlerdir.

Ahmad vd. (2015), karpuz kabuğu dilimlerinden ürettikleri aktif karbonu adsorbent olarak kullanarak RBBR sulu çözeltisinde % 98 civarlarında renk giderimi gerçekleştirmişlerdir. 20 saatlik temas süresinin, 20 mg/L ile 500 mg/L arası başlangıç derişimindeki RBBR sulu çözeltileri için yeterli olduğunu, optimum pH'ın 2 ve optimum sıcaklığın 60 °C olduğunu görmüşlerdir. 590 nm dalga boyunda ve 120 rpm'de çalışmışlardır. Çalışmalarının Lanmuir izotermine ve psödo-ikinci-mertebe modeline uyduğunu belirtmişlerdir.

Dahri vd. (2014), Malachite Green boyarmaddesinin sulu çözeltisinde 355 mm ve altındaki boyutlarda ceviz kabuğunu adsorbent olarak kullanarak pH, temas süresi,

boyarmadde başlangıç derişimi ve adsorbent dozu parametrelerinin boyarmadde adsorpsiyon verimine etkilerini incelemişlerdir. 618 nm dalga boyunda ve 250 rpm'de çalışmışlardır. Yapılan çalışmalar sonucunda, optimum pH'ın 2 ve 10, optimum temas süresinin ise 2 saat olduğunu tespit etmişlerdir. Buna ek olarak çalışmalarının Langmuir izotermine ve psödo-ikinci-mertebe modeline uyduğunu vurgulamışlardır.

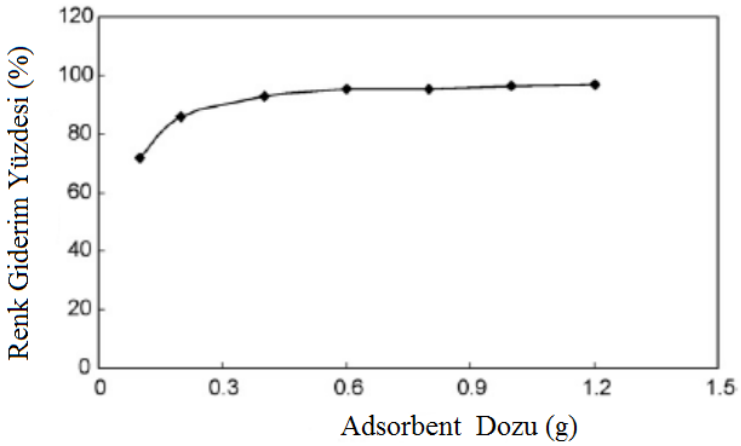
Cao vd. (2014), 65-70 μm modifiye edilmiş ceviz kabuğunu adsorplayıcı olarak kullanarak Reactive Brilliant Red K-2BP boyarmaddesinin giderimini incelemişlerdir. 180 min temas süresinin, 40 °C'lik sıcaklığın, 200 mg/L boyarmadde derişiminin, 568.18 mg/g biyosorpsiyon kapasitesinin optimum parametreler olduğunu tespit ederek % 100 e varan renk giderimi gerçekleştirmişlerdir. 180 rpm'de çalışmışlardır. Çalışmalarının Langmuir izotermine ve psödo-ikinci-mertebe modeline uyduğunu belirtmişlerdir.

Kumar vd. (2010), Congo Red boyarmaddesini kaju kabukları ile % 100 oranında gidermişlerdir. 30 g/L adsorbent dozunu, pH 2'yi, 30 °C sıcaklığı ve 90 min temas süresini 20 mg/L derişiminde boyarmadde çözeltisi için optimum parametreler olarak tespit etmişlerdir. 120 rpm'de ve 497 nm dalga boyunda çalışmışlardır. Çalışmalarının Redlich-Peterson, Koble-Corrigan, Sips ve Toth izotermlerine uyduğunu tespit etmişlerdir. Psödo-ikinci-mertebe denklemine uyduğunu belirtmişlerdir.

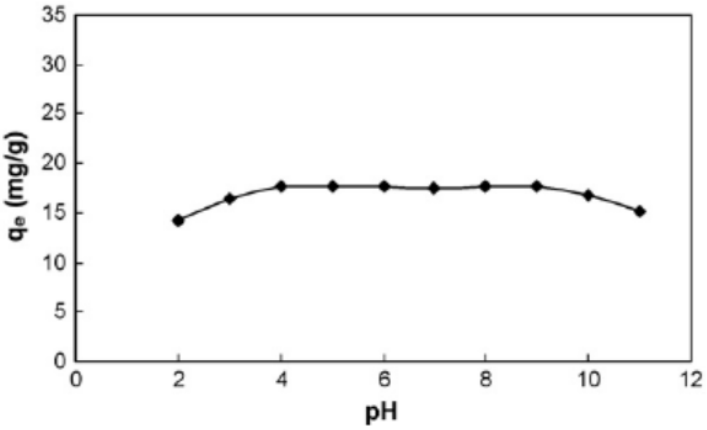
Weng vd. (2013), gerçek tekstil atık suyunda bulunan çeşitli boyarmaddeleri 0.149 mm demlemeden arta kalan yeşil çay atığı ile adsorbe ederek % 85 boyarmadde giderimi gerçekleştirmişlerdir. 0.12 g/L adsorplayıcı dozunu, pH 2'yi, 26 °C'yi optimum parametreler olarak tespit etmişlerdir. Çalışmalarının Langmuir izotermine uyduğunu belirtmişlerdir.

Dakhil (2013), 5-8 mm demlemeden arta kalan siyah çay atığı ile Methylene Blue (MB) boyarmaddesini adsorbe ederek % 98 oranında 50 mg/L'lik MB giderimi gerçekleştirmiştir. 180 min temas süresini, 1 g/L adsorplayıcı dozunu, 130 rpm çalkalama hızını, 30 °C sıcaklığı, pH 7'yi optimum şartlar olarak tespit etmiştir. 668 nm dalga boyunda çalışmıştır. Çalışmalarının Freundlich izotermine uyduğunu belirtmiştir.

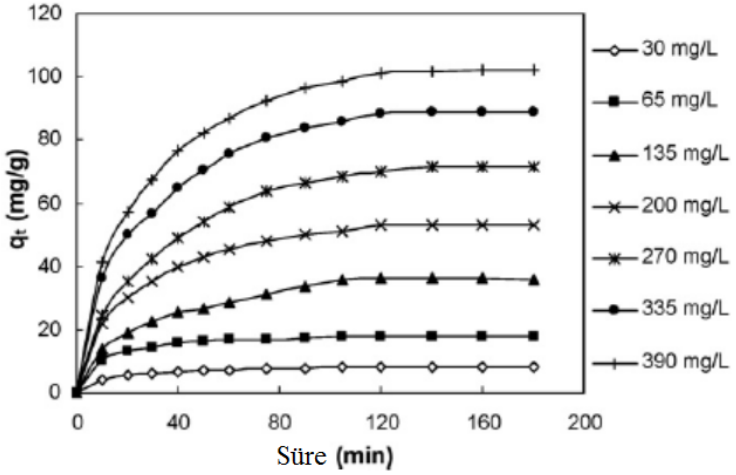
Hameed (2009), Methylene Blue (MB) boyarmaddesini 0.5-1mm demlemeden arta kalan siyah çay atığı ile adsorbe ederek Methylene Blue sulu çözeltisinde % 90 renk giderimi elde etmiştir. 30 °C'de 15.5 mg/g adsorpsiyon kapasitesine ulaşmıştır. 2 saatlik bir temas süresinin ve pH 4-9 aralığının optimum koşullar olduğunu gözlemlemişdir. 668 nm dalga boyunda ve 130 rpm'de çalışmışlardır. Çalışmalarının Langmuir izotermine ve psödo-ikinci-mertebe modeline uyduğunu tespit etmiştir. Şekil 3.1'de 0.6 g adsorban miktarının yeterli olduğu, şekil 3.2'de pH 4-9 aralığının optimum pH değerleri olduğu görülmektedir. Şekil 3.3'de ise boyarmadde başlangıç derişiminin ve adsorbent temas süresinin MB'nin adsorpsiyonuna etkisi görülmektedir.



Şekil 3.1 Adsorbent dozunun renk giderim yüzdesine etkisi (T=30 °C, C_0=65 mg/L, N=130 rpm) (Hameed 2009)



Şekil 3.2 PH'ın adsorpsiyon kapasitesine etkisi (T=30 °C, C_0=65 mg/L, N=130 rpm) (Hameed 2009)

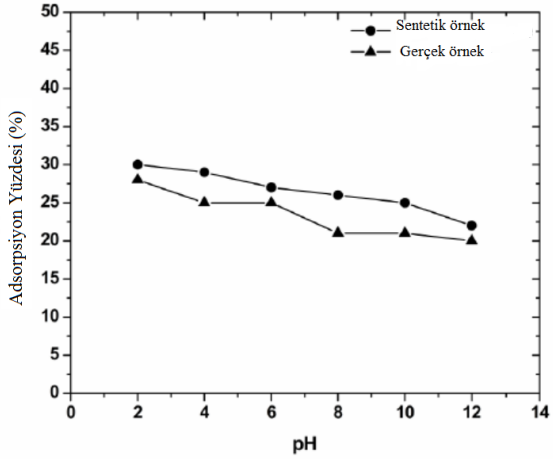


Şekil 3.3 Boyarmadde başlangıç derişiminin ve temas süresinin MB'nin adsorpsiyonuna etkisi (Hameed 2009)

Baek vd. (2010), Malachite Green boyarmaddesini kahve çekirdeği ile adsorbe ederek % 97 oranında gidermişlerdir. 100 mg/L'lik boyarmadde çözeltisinin optimum giderim parametrelerini pH 4, 60 min temas süresi, 25 °C sıcaklık olarak tespit etmişlerdir. 617 nm dalga boyunda ve 200 rpm'de çalışmışlardır. Çalışmalarının Freundlich izotermine ve psödo-ikinci-mertebe kinetik modeline uyduğunu görmüşlerdir.

Kyzas (2012), 475-525 μm Yunan kahvesi telvesini adsorbent olarak kullanarak birden fazla boyarmadde içeren gerçek endüstriyel tekstil atık suyunda renk giderimi gerçekleştirmiştir. Aynı çalışmayı bir de sentetik atık su kullanarak tekrarlamış ve sonuçları gerçek atık suyun sonuçları ile karşılaştırmıştır. Gerçek atık su ile yapmış olduğu çalışmada, 180 dakikada pH 2'de 25°C gibi düşük bir sıcaklıkta ve 700 mg/L gibi yüksek bir başlangıç derişimde % 28 renk giderimi gerçekleştirmiştir. Başlangıç derişiminin ne denli yüksek ve arıtılan gerçek tekstil atık suyunun birden çok boyarmadde (Remazol Brillant Blue RN, Remazol Red 3BS, Remazol Yellow Gelb 3RS) içerdiği gerçeği göz önünde bulundurulduğunda yüksek verimde renk giderimi sağlamıştır. Çünkü pek çok boyarmadde içermesi, her boyarmaddenin kimyasal yapısının farklı olması dolayısıyla her boyarmaddenin renk giderimine uygun adsorbentlerinin ve yöntemlerinin farklı olması nedeniyle gerçek tekstil atık sularında renk gideriminin, sentetik tekstil atık sularında renk gideriminden çok daha zor olduğu bilinmektedir. Şekil 3.4'de gerçek atık su örneği ile sentetik atık su örneğinin

adsorpsiyon yüzdelerinin pH değerlerine göre değişimi görülmektedir. Çalışmalarının Langmuir izotermine ve psödo-birinci-mertebe modeline uyduğunu belirtmişlerdir.



Şekil 3.4 Sentetik ve gerçek su örneklerinin adsorpsiyon yüzdesinin pH değerlerine göre değişimi (C_{Ads}.=1g/L, C_0=700 mg/L, T=25 °C, t_d=24h, N=140 rpm) (Kyzas 2012)

Dod vd. (2012), Methylene Blue (MB) boyarmaddesini 75 µm altı yeşil bezelye kabukları ile adsorbe etmişlerdir. 200 mg/L'lik boyarmadde çözeltisi için 200 rpm'de, pH 7'de ve 30 °C'de % 85'e varan renk giderimi elde etmişlerdir. Çalışmalarının Langmuir izotermine uyduğunu belirtmişlerdir.

Hoseinzadeh vd. (2014), C.I. Acid Blue 113 (AB 113) ve C.I. Acid Blue 1 (AB 1) boyarmaddelerini patates kabukları ile adsorbe etmişlerdir. AB 1 çözeltilerinde % 90, AB 113 çözeltilerinde % 78'e varan renk giderimi elde etmişlerdir. Her iki boyarmadde için de çalışmalarının Langmuir izotermine ve psödo-ikinci-mertebe modeline uyduğunu vurgulamışlardır.

Rahmat vd. (2016), Remazol Brilliant Blue R (RBBR) boyarmaddesini ananas yaprağı ve limon kabuğu ile ayrı ayrı adsorbe etmişlerdir. Hem ananas yaprağı ile yapmış oldukları çalışmalarında, hem de limon kabuğu ile yapmış oldukları çalışmalarında % 96 RBBR giderimi gerçekleştirmişlerdir. Çalışmalarını 120 rpm'de, 27 °C oda sıcaklığında, nötral pH'da, 24 h temas süresinde, 50 g/L adsorbent dozunda ve 590 nm dalga boyunda yürütmüşlerdir. Çalışmalarının hepsinin Langmuir izotermine ve psödo-ikinci-mertebe kinetik modeline uyduğunu tespit etmişlerdir.

Idris vd. (2013), kauçuk tohumu ile RBBR çözeltisinden RBBR giderimi gerçekleştirmişlerdir. Önce optimum şartları araştırmışlar, sonra da optimum şartlar olan 30 °C, pH 2, 200 mg/L boyarmadde çözeltisi, 2 g/L adsorbent dozunda, 120 rpm'de yapılan çalışmalarında % 80 RBBR giderimi elde etmişlerdir.

Ahmad vd. (2014), Pinang frond (Malezya'ya özgü bir ağacın yaprağı) ile RBBR giderimi gerçekleştirmişlerdir. Optimum parametreleri araştırmışlardır. 50 mg/L'lik çözeltide 18 h içinde % 80 RBBR giderimi gerçekleştirmişlerdir. Çalışmalarını 120 rpm'de ve 590 nm dalga boyunda yürütmüşlerdir. Çalışmalarının Freundlich izotermine ve psödo-ikinci-mertebe kinetik modeline uyduğunu tespit etmişlerdir.

Ahmad ve Alrozi (2010), Mangosteen ağacı kabuğu ile 120 min temas süresinde RBBR'yi % 80 oranında adsorbe etmişlerdir. 120 rpm ve 590 nm dalga boyunda çalışmışlardır.

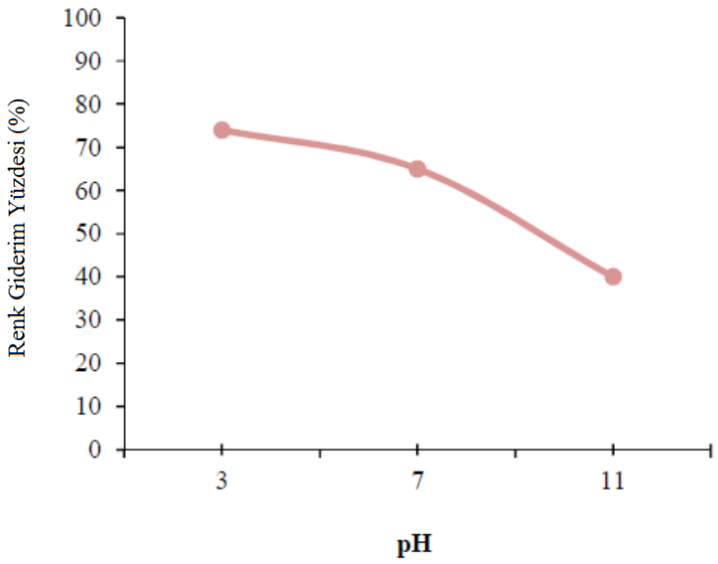
Ahmad ve Alrozi (2011), Rambutan ağacı kabuğu ile 120 min temas süresinde RBBR'yi % 78 oranında adsorbe etmişlerdir. 120 rpm ve 590 nm dalga boyunda çalışmışlardır.

Bello ve Ahmad (2011), Cezayir menekşesi ile RBBR'yi adsorbe etmişlerdir. Optimum parametreleri araştırmışlar, 120 min içinde, pH 3'te, 50 g/L boyarmadde çözeltisinde % 80 RBBR giderimi gerçekleştirmişlerdir. Çalışmalarını 120 rpm'de ve 597 nm dalga boyunda yürütmüşlerdir. Çalışmalarının Langmuir izotermine uyduğunu tespit etmişlerdir.

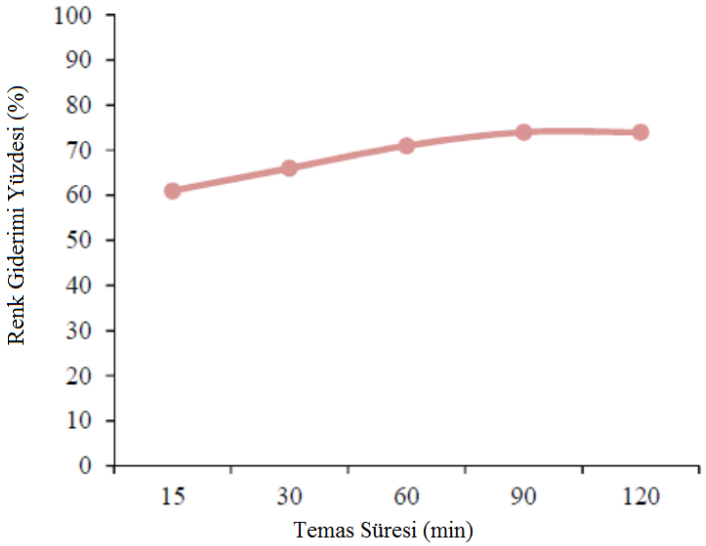
Ngadi vd. (2013), pudra haline getirilmiş (elekten geçirilmemiş) yumurta kabuğunu adsorbent olarak kullanarak Methylene Blue boyarmaddesinin sulu çözeltisinde renk giderimi gerçekleştirmişlerdir. Boyarmadde başlangıç derişimi, temas süresi, pH, sıcaklık ve adsorbent dozu parametrelerinin renk giderimine etkisini incelemiş maksimum % 78 renk giderimi sağlamışlardır. Yapılan incelemeler neticesinde optimum pH'ın 10, optimum sıcaklığın 50 °C, optimum temas süresinin 30 dakika ve

optimum adsorbent dozunun 2 gram olduğunu tespit etmişlerdir. Çalışmalarının psödo-ikinci-mertebe kinetik modeline uydunu görmüşlerdir.

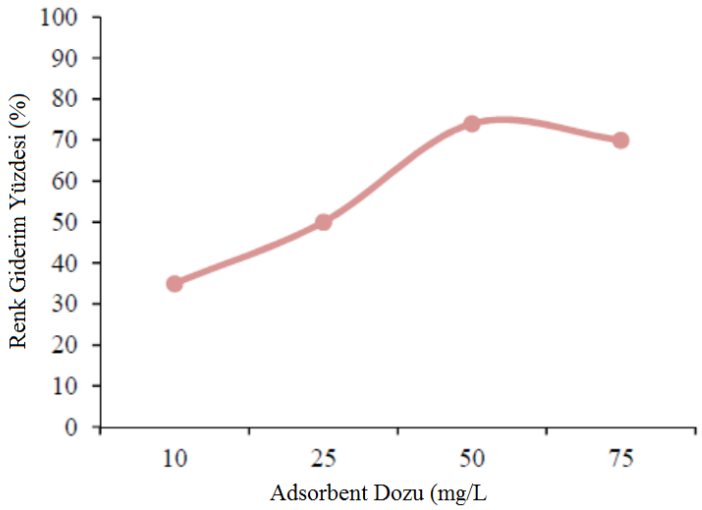
Yari vd. (2015), Acid Orange 2 boyarmaddesinin sulu çözeltisinde 80 mesh tavuk yumurtası kabuğunu adsorbent olarak kullanarak 90 dakikada % 74 renk giderimi gerçekleştirmişlerdir. 483 nm dalga boyunda çalışmışlardır. Bu çalışmayı 25 °C'de izoterm koşullarda, 25-100 mg/L başlangıç boyarmadde derişimi ve 10-75 mg/L adsorbent dozu, 15-120 dakika temas süresi aralığında yürütmüşledir. Şekil 3.5'te optimum pH'ın 3, şekil 3.6 'da optimum temas süresinin 90 dakika, şekil 3.7'de optimum adsorbent dozunun 50 mg/L, şekil 3.8'de ise sulu çözeltideki boya derişimi arttıkça renk giderim yüzdesinin düştüğü görülmektedir. Ayrıca çalışmalarının Freundlich izotermine uyduğunu kaydetmişlerdir.



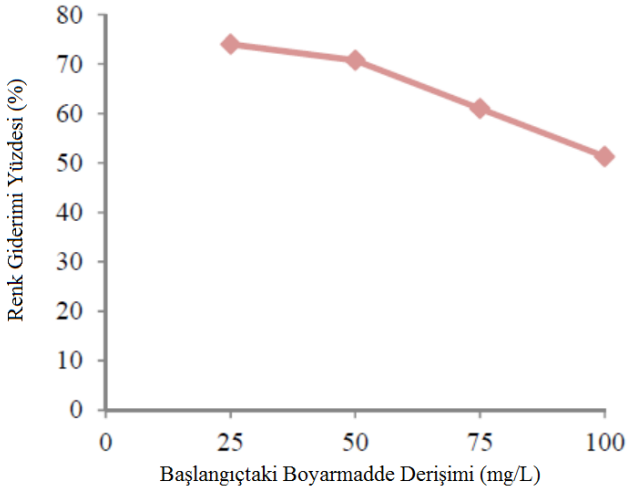
Şekil 3.5 Renk giderim yüzdesinin pH ile değişimi (50 mg/L adsorbent dozu, 25 mg/L boyarmadde başlangıç derişimi, 90 min temas süresi) (Yari vd. 2015)



Şekil 3.6 Renk giderim yüzdesinin temas süresi ile değişimi (C_0=25 mg/, pH=3, $C_{Ads.}$=50 g/L) (Yari vd. 2015)



Şekil 3.7 Renk giderim yüzdesinin adsorbent dozu ile değişimi (C_0= 25 mg/L, pH=3, t_d=90 min) (Yari vd. 2015)



Şekil 3.8 Boyarmadde başlangıç derişiminin renk giderimi yüzdesine etkisi ($C_{Ads.}$= 50 g/L, t_d= 90 min, pH=3) (Yari vd. 2015)

Arami vd. (2006), 0.125 mm tavuk yumurtası kabuğu membranı ile hem Direct Red 80 (DR80) boyarmaddesini % 100 oranında hem de Acid Blue 25 (AB25) boyarmaddesini % 90 oranında adsorbe etmişlerdir. Çalışmalarının optimum parametrelerini pH 2, 20 °C ve 200 rpm olarak bulmuşlardır. Çalışmalarının Redlich-Peterson izotermine ve psödo-ikinci-mertebe kinetik modeline uyduğunu tespit etmişlerdir.

Salman vd. (2012), 75-250 µm yalnız tavuk yumurtası kabuğu, yalnız tavuk yumurtası kabuğu membranı ve tavuk yumurtası kabuğu ile membranı birlikte adsorplayıcı olarak kullanarak Methylene Blue, Bromophenol Blue ve Methyl Orange boyarmaddelerini ayrı ayrı adsorbe etmişler, adsorpsiyonun optimum parametrelerini araştırmışlardır. En iyi sonucu Methylene Blue boyarmaddesinin yalnız tavuk yumurtası kabuğu mebranı ile adsorpsiyonunda yapmış oldukları çalışmada almışlardır. Bu çalışmada 30 min içinde % 77 Methylene Blue boyarmadde giderimi gerçekleştirmişlerdir.

Elkady vd. (2011), alijinat ve polivinil alkol karışımını tavuk yumurtası kabuğuna tutuklamışlar daha sonrada bu maddeleri tutuklamış tavuk yumurtası kabuğu ile Reactive Red boyarmaddesini % 98 oranında adsorbe etmişlerdir. 50 mg/L'lik boyarmadde çözeltisi için optimum parametreleri 22 °C, pH 1 ve temas süresi 180 min olarak bulmuşlardır. Çalışmalarını 419 nm dalga boyunda yürütmüşlerdir.

Çalışmalarının Langmuir izotermine ve psödo-ikinci-mertebe kinetik modeline uyduğunu görmüşlerdir.

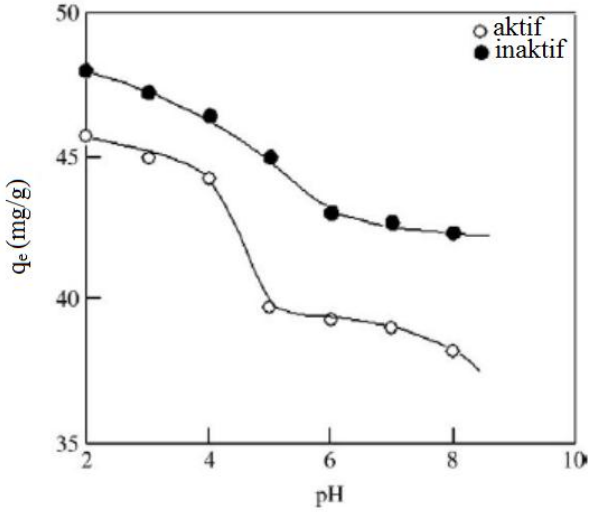
Pramanpol ve Nitayapat (2006), Reactive Yellow 205 boyarmaddesini 0.25-0.425 mm tavuk yumurtası kabuğu ve memranına adsorbe ettirerek pH 6'da, 35 °C'de, 300 rpm'de 20 mg/L boyarmadde derişimi için % 99, 100 mg/L boyarmadde derişimi için % 72 boyarmadde giderimi gerçekleştirmişlerdir. Çalışmalarının Freundlich izotermine uyduğunu belirtmişlerdir.

Tsai vd. (2006), 77.9-185.3µm tavuk yumurtası kabuğu ve mebranı ile Methylene Blue boyarmaddesini adsorbe ederek gidermişlerdir. Çalışmalarını 110 rpm'de, 25 °C'de, 20 g/L adsorbent dozunda, 10 mg/L derişiminde boyarmadde çözeltisi ile yürütmüşlerdir. Çalışmalarının Freundlich izotermine uyduğunu tespit etmişlerdir.

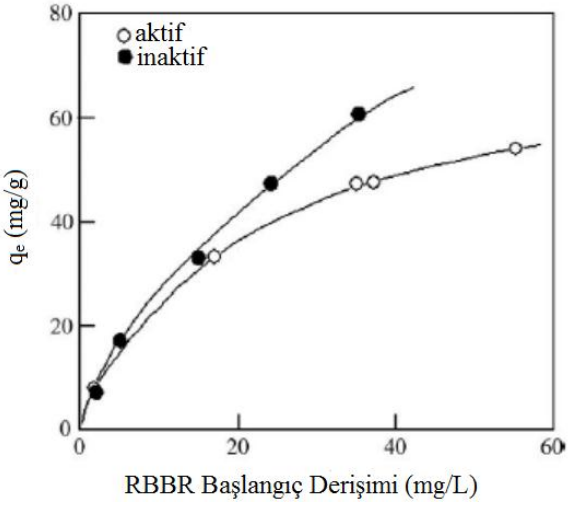
Tsai vd. (2008), 63µm kalsifiye edilmiş tavuk yumurtası kabuğu ile Basic Blue 9 ve Acid Orange 51 boyarmaddelerinin giderimi üzerine çalışmışlardır. Her iki boyarmaddenin 30 mg/L'lik derişimi için de optimum parametreleri 400 rpm çalkalama hızı, pH 7, 0.25 g/L adsorplayıcı dozu, 25 °C sıcaklık ve 30 min temas süresi olarak tespit etmişlerdir. Çalışmalarının Freundlich izotermine uyduğunu görmüşlerdir.

Ergene vd. (2009), Ankara Mogan Gölü'nden temin ettikleri 4 mm *Scenedesmus quadricauda* isimli yeşil algleri $CaCl_2$ ve sodyum aljinat jel boncuklarında tutuklayarak elde ettikleri tutuklanmış aktif *Scenedesmus quadricauda* ile sulu çözeltisindeki RBBR boyarmaddesini biyosorbe etmişlerdir. Daha sonra ilk çalışmadan elde ettikleri tutuklanmış aktif algleri, 10 dakika suda kaynatarak ısı ile inaktive edilmiş algleri elde etmişlerdir. Isı ile inaktive edilmiş bu alglerle sulu çözeltisindeki RBBR boyarmaddesini biyosorbe etmişlerdir. Son olarak da bu iki çalışmanın biyosorpsiyon kapasitelerini kıyaslamışlardır. 594 nm dalga boyunda çalışmışlardır. Çalışmalarının Temkin ve Flory-Huggins izotermlerine kıyasla Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich izotermlerine daha çok uyduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca çalışmalarının psödo-ikinci-mertebe modeline uyduğunu vurgulamışlardır. Şekil 3.9'da 2 ile 8 değerleri arasında pH'ın optimum değerinin 2 olduğu görülmektedir. Şekil

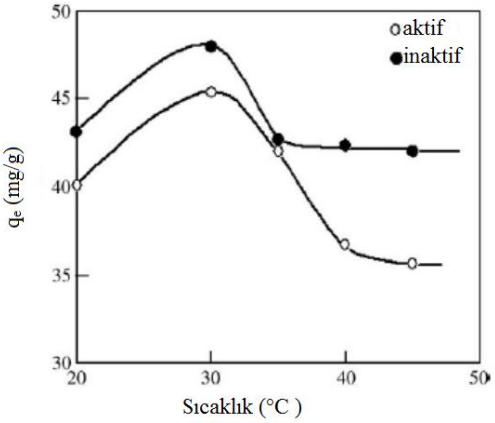
3.10'da RBBR derişimi ile biyosorpsiyon kapasitesinin birlikte arttıkları, şekil 3.11'de RBBR'nin biyosorpsiyonu için optimum sıcaklığın 30 °C olduğu, Şekil 3.12'de 300 dakikada biyosorpsiyon kapasitesinin hemen hemen sabitlenerek 24 saat sonrasında ise, değişim göstermediği görülmektedir.



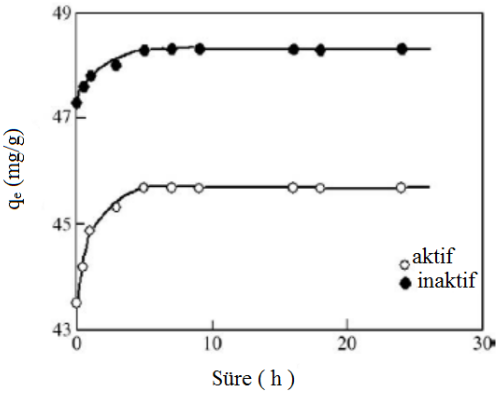
Şekil 3.9 PH'ın biyosorpsiyon kapasitesine etkisi (C_0=150 mg/L, T=30 °C, N=150 rpm) (Ergene vd. 2009)



Şekil 3.10 RBBR başlangıç derişiminin biyosorpsiyon kapasitesine etkisi (pH=2, T=30 °C, N=150 rpm) (Ergene vd. 2009)



Şekil 3.11 Sıcaklığın biyosorpsiyon kapasitesine etkisi (C_0= 150 mg/L, pH=2, N=150 rpm) (Ergene vd. 2009)

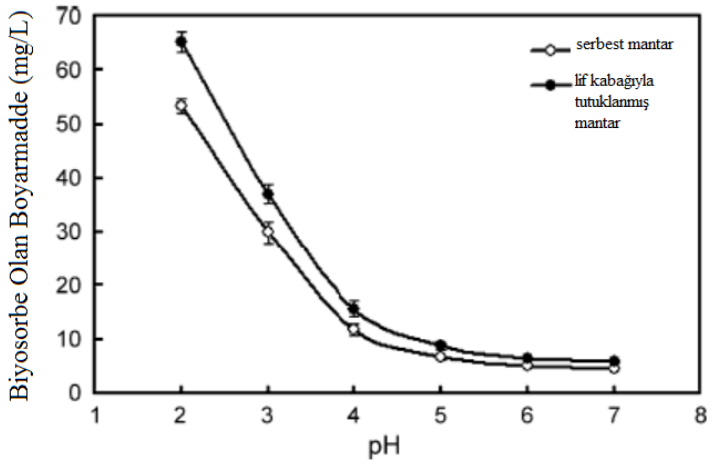


Şekil 3.12 Biyosorpsiyon kapasitesinin zamana bağlı olarak değişimi (C_0= 150 mg/L, pH=2, N=150 rpm) (Ergene vd. 2009)

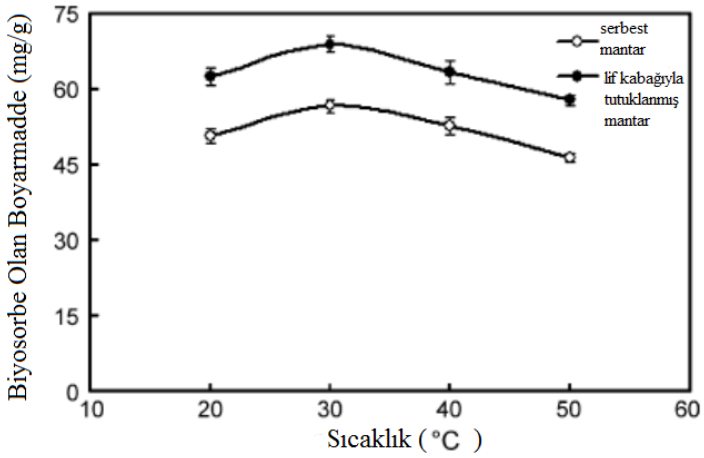
Janaki vd. (2012), *Polianilin ve Bacillus* isimli bakterilerden elde ettikleri ekstra selüler polimerik maddelerden çevre dostu polianilin/bakteriyel ekstraselüler polisakkaritleri kompoziti elde etmişler ve elde ettikleri bu kompozit ile Reactive Brilliant Blue R (RBBR) ve Reactive Orange 16 (RO) boyarmaddelerini biyosorbe etmişlerdir. 595 nm dalga boyunda çalışmışlardır. RBBR'nin biyosorpsiyon kapasitesini 361.82 mg/g, RO'nun biyosorpsiyon kapasitesini 293.20 mg/g olarak tespit etmişlerdir. Optimum pH'ı 3.7, optimum sıcaklığı 50 °C, optimum temas süresini 80 dakika, renk giderim yüzdesini RBBR için % 96, RO için % 92 olarak kaydetmişlerdir. Çalışmalarının SRS izotermine ve psödo-ikinci-mertebe modeline uyduğunu görmüşlerdir.

Iqbal ve Saeed (2007), *Phanerochaete chrysosporiu*m isimli basidiomiset beyaz çürükçül mantarını lif kabağı (lif süngeri) ile tutuklayarak elde ettikleri biyokütle ile RBBR boyarmaddesini biyosorbe etmişlerdir. Daha sonra bir de serbest mantar biyokütlesi ile RBBR'yi biyosorbe etmişlerdir. Son olarak da bu iki biyosorpsiyon çalışmasının sonuçlarını karşılaştırmışlardır. Lif kabağı üzerine tutuklanmış mantar biyokütlesinin biyosorpsiyon kapasitesinin, serbest mantar biyokütlesinden yüksek olduğunu görmüşlerdir. Boyarmadde başlangıç derişimi (10-500 mg/L), pH (2-7), temas süresi (0-360 min) ve sıcaklık (20-50 °C) gibi başlangıç parametrelerinin biyosorpsiyon kapasitesine etkilerini incelemişlerdir. 100 mg/L boyarmadde derişiminde, 100 rpm'de 25 ^{o}C'de, lif kabağıyla tutuklanmış mantarları kullanarak 65 mg/g, serbest mantarları kullanarak 50 mg/g biyosorpsiyon kapasitesine ulaşmışlardır. Çalışmalarının Langmuir izotermi ve psödo-ikinci-mertebe kinetik modeline uyduğunu tespit etmişlerdir.

Şekil 3.13'te optimum pH'ın 2 olduğu ve lif kabağı ile tutuklanmış beyaz çürükçül mantarı biyokütlesinin biyosopsiyon kapasitesinin, serbest mantar biyokütlesinin biyosorpsiyon kapasitesinden yüksek olduğu görülmektedir. Şekil 3.14'de optimum sıcaklığın 30 °C olduğu görülmektedir.

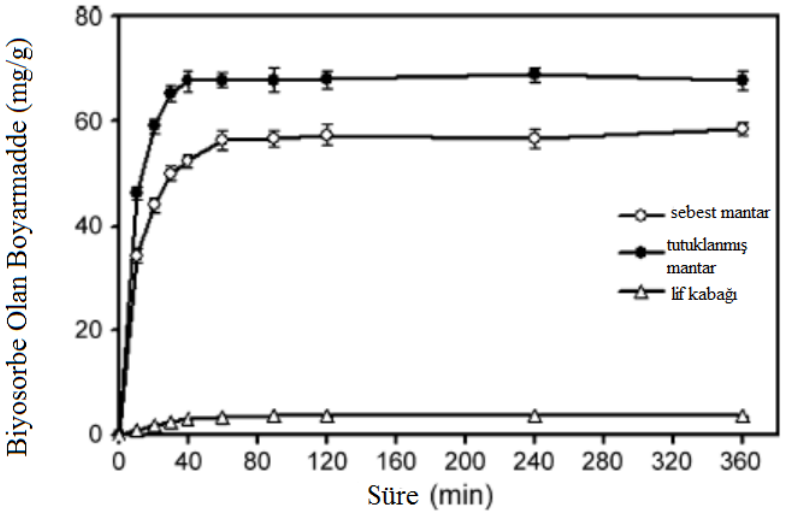


Şekil 3.13 PH'ın biyosorpsiyon kapasitesine etkisi (T=25 °C, C_0=100 mg/L, N=100 rpm) (Iqbal ve Saeed 2007)

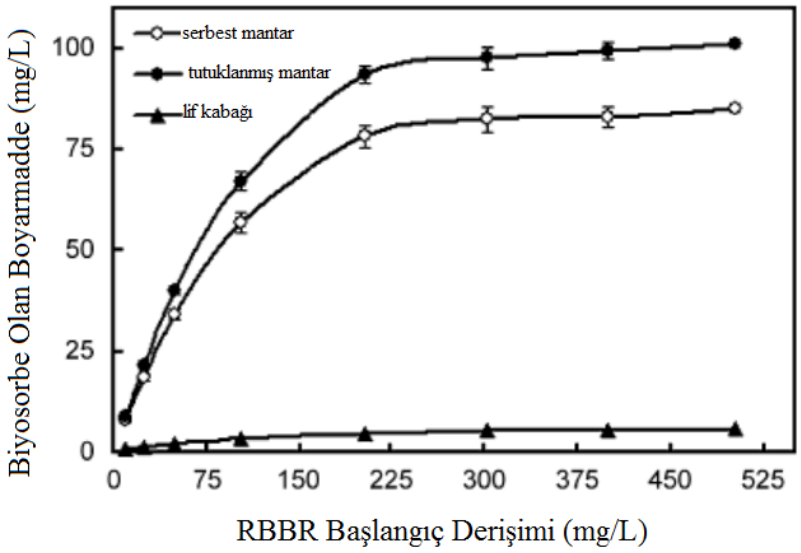


Şekil 3.14 Sıcaklığın biyosorpsiyon kapasitesine etkisi (pH=2, C_0=100 mg/L, N=100 rpm) (Iqbal ve Saeed 2007)

Şekil 3.15'te lif kabağına tutuklanmış mantar için 40 dakikalık, serbest mantar için ise 60 dakikalık bir temas süresinin yeterli olduğu görülmektedir. Şekil 3.16'da ise boyarmadde başlangıç derişiminin, biyosorpsiyon kapasitesine etkisi görülmektedir.



Şekil 3.15 Temas süresinin biyosorpsiyon kapasitesine etkisi (T=30 °C, pH=2, N=100 rpm, C_0=100 mg/L) (Iqbal ve Saeed 2007)



Şekil 3.16 RBBR başlangıç derişiminin biyosorpsiyon kapasitesine etkisi (C_0= 10-500 mg/L, pH=2, T=30 °C, N=100 rpm) (Iqbal ve Saeed 2007)

O'Mahony vd. (2002), Cibacron Red, Remazol Blue 19 (RBBR) ve Remazol Orange (Reactive Orange 16) isimli üç boyarmaddeyi 150 µm altı ile 600 µm üstü arasında farklı büyüklüklerde *Rhizopus arrhizus* isimli bakteri biyokütlesi ile biyosorbe etmişlerdir. Bu çalışmada, 200 mg/g biyosorpsiyon kapasitesi ile en çok Reactive Orange 16 boyarmaddesinin biyosorpsiyona uğradığını ve pH 2'de biyosorpsiyon kapasitesinin maksimuma ulaştığını görmüşlerdir.

Fanchiang ve Tseng (2009), kesikli tepkime kabında Remazol Brilliant Blue R veya diğer adıyla Reactive Blue 19 (RBBR veya RB 19) boyarmaddesinin 100 mg/L'lik çözeltisinin derişiminde 10 dakika içinde % 80 renk giderimi gerçekleştirmişlerdir. 79.6-102.0 mg/min ozon besleme hızında ve oda sıcaklığında çalışmışlar, en yüksek renk giderimini 102.0 mg/min'lik ozon besleme hızında, elde etmişlerdir. pH ile ilgili bir incelemede ise bulunmamışlardır.

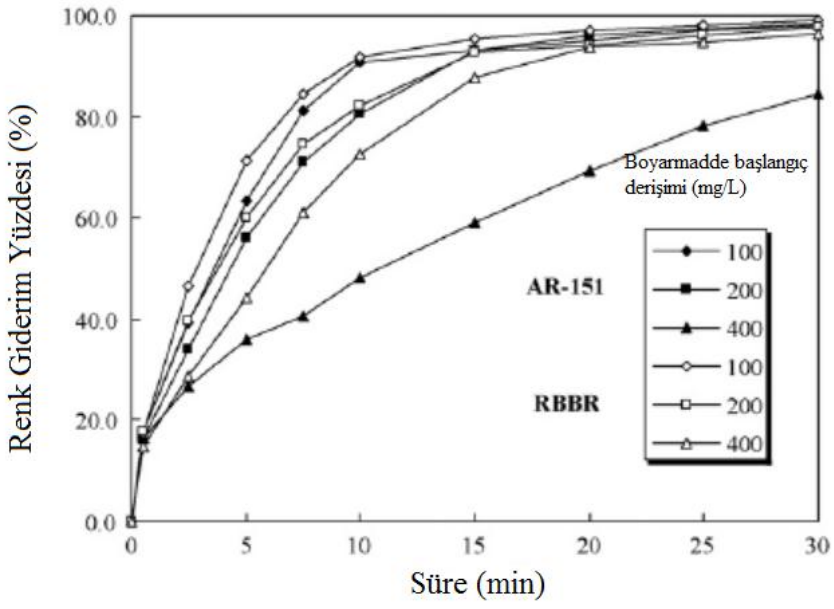
Pirgalıoğlu ve Özbelge (2009), kesikli tepkime kabında Acid Red 151 (AR 151), Remazol Brilliant Blue R (RBBR) ve Reactive Black 5 (RB 5) isimli üç boyarmaddenin sulu çözeltilerinde önce, sadece ozonlama ile, daha sonra ise bu çalışmadan farklı olarak toz bakır sülfür katalizörü eşliğinde ozonlama ile renk giderimini gerçekleştirmişlerdir. Son olarak da bu iki çalışmanın sonuçlarını karşılaştırmışlardır. Her iki çalışmada da,

ozonlamayı 80 dakikada gerçekleştirmişlerdir. Renk giderim başarısını toplam organik karbon (TOK) yüzdesi ile ifade etmişlerdir. pH 3'te, Acid Red 151 (AR 151), Remazol Brilliant Blue R (RBBR) ve Reactive Black 5 (RB 5) boyarmaddelerinin 100 mg/L'lik sulu çözeltilerindeki TOK giderim yüzdelerini sırayla % 58, % 123 ve % 65 olarak ifade etmişlerdir.

Erol ve Özbelge (2008), yarı kesikli tepkime kabında, sırayla sadece ozonlama ile, alümina katalizörü eşliğinde ozonlama ile, ağırlıkça % 25'lik perfloroktil alümina (% 25 PFOA) katalizörü eşliğinde ozonlama ile, ağırlıkça % 50'lik perfloroktil alümina (% 50 PFOA) katalizörü eşliğinde ozonlama ile, ağırlıkça % 75'lik perfloroktil alümina (% 75 PFOA) katalizörü eşliğinde ozonlama ile ve son olarak da ağırlıkça % 100'lük perfloroktil alümina (% 100 PFOA) katalizörü eşliğinde ozonlama ile Acid Red 151 (AR-151) ve Remazol Brilliant Blue R (RBBR) boyarmaddelerinin renk giderimini gerçekleştirmişler ve bu beş çalışmanın sonuçlarını kıyaslamışlardır. En yüksek renk giderimini pH 13'te, 30 dakikada, ağırlıkça % 100'lük perfloroktil alümina katalizörü eşliğinde ozonlama ile elde etmişlerdir. 100-400 mg/L boyarmadde başlangıç derişimi aralığında çalışmışlar, derişim arttıkça renk giderim yüzdesinin düştüğünü gözlemlemişlerdir. Tüm çalışmalarını 25 °C sıcaklıkta yürütmüşlerdir. 591 nm dalga boyunda çalışmışlardır. Çizelge 3.1'de yapılan beş farklı çalışmanın renk giderim yüzdelerinin, pH'a bağlı olarak değişimleri görülmektedir. Şekil 3.17'de ise boyarmaddenin başlangıç derişiminin ve sürenin, renk giderim yüzdesine etkisi görülmektedir.

Çizelge 3.1 pH değerinin renk giderim yüzdesine etkisi (C_0=200 mg/L, T=25 °C, t_d=30 min, N=300 rpm, Q_{ozon}=150 L/h, 2.21 g/h gaz üretim hızında) (Erol ve Özbelge 2008)

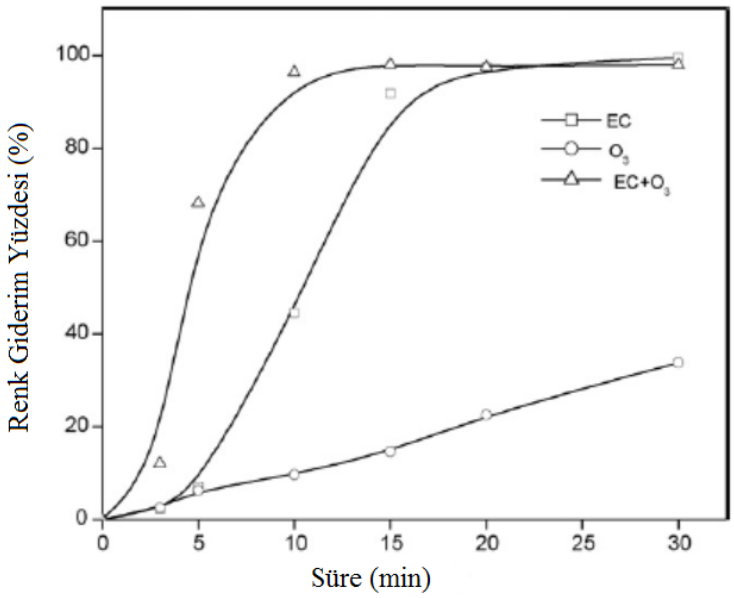
Yapılan İşlem	pH	Renk Giderim Yüzdesi (%)	
		AR-151	RBBR
O_3 (sadece ozonlama)	2.5	98.8	99.3
	7	98.0	99.4
	13	99.7	99.5
O_3 + alümina	2.5	97.4	97.5
	7	94.9	98.1
	13	98.4	98.3
O_3 +%25PFOA	2.5	96.2	97.3
	7	91.3	99.6
	13	96.3	98.4
O_3 +%75PFOA	2.5	96.1	97.6
	7	90.3	99.0
	13	97.9	97.7
O_3 +%100PFOA	2.5	98.3	97.6
	7	94.8	99.4
	13	98.8	97.4



Şekil 3.17 Boyarmadde başlangıç derişiminin ve sürenin renk giderim yüzdesine etkisi (O_3+PFOA için, AR 151 için pH 2.5, RBBR için pH=7, N=300 rpm, t=30 min, Q_{ozon}= 150 L/h) (Erol ve Özbelge 2008)

Song vd. (2008), önce sadece ozonlama (O_3) ile, sonra bu çalışmadan farklı olarak sadece elektrokoagülasyon (EC) ile, ve son olarak da ozonla güçlendirilmiş elektrokoagülasyon (O_3 + EC) ile C.I. Reactive Blue 19 (RB 19) boyarmaddesininin sulu çözeltisinde renk giderimi gerçekleştirmişler ve bu üç çalışmanın sonuçlarını kıyaslamışlardır. pH, boyarmadde başlangıç derişimi, akım yoğunluğu, süre, sıcaklık, elektrot genişliği gibi parametrelerin renk giderimine etkisini incelemişlerdir. En yüksek renk giderimini pH 10'da, 100 mg/L'lik boyarmadde derişimi çözeltisinde, 15 mA/m^2'lik akım yoğunluğunda, 3000 mg/L K_2SO_4 derişiminde, 30 °C sıcaklıkta, 3 cm elektrot genişliğinde gerçekleştirmişlerdir. Sadece ozonlama yöntemi ile, 30 dakikada % 30 boyarmadde giderimi gerçekleştirmişlerdir.

Şekil 3.18'de O_3, EC ve O_3 + EC ile yapılan çalışmalarda RB 19'un sulu çözeltilerindeki renk giderim yüzdelerinin zamana bağlı olarak değişimleri görülmektedir.



Şekil 3.18 O_3, EC, O_3+EC yöntemleri ile RB 19'un renk giderim yüzdesinin zamana bağlı olarak değişimi (RB 19 C_0=100 mg/L, pH=10, T=30 °C, Q_{ozon}= 20 mL/min, 3cm elektrot uzunluğu, 3000 mg/L K_2SO_4 derişiminde) (Song vd. 2008)

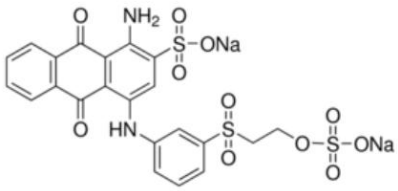
4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1 Materyal

4.1.1 Kullanılan kimyasal maddeler ve katı atıklar

Bu çalışmada; tekstil ürünlerini boyamada kullanılan boyarmaddelerden biri olan Remazol Brilliant Blue R/C.I. Reactive Blue 19 (RBBR/RB 19) boyarmaddesi kullanılmıştır. Bu boyarmadde Sigma-Aldrich'ten temin edilmiştir. Remazol Brilliant Blue R'ye ait özellikler çizelge 4.1'de verilmiştir. Boyarmadde çözeltilerinin hazırlanmasında saf su kullanılmıştır. pH ayarlamalarında 1 M'lık NaOH ve HCI çözeltileri kullanılmıştır.

Çizelge 4.1 Remazol Brilliant Blue R (RBBR) boyarmaddesinin özellikleri (https://www.sigmaaldrich.com)

Açık Formülü	**Kapalı Formülü**	**Molekül Ağırlığı (g/mol)**	**CAS Numarası**
	$C_{22}H_{16}N_2Na_2O_{11}S_3$	626.54	2580-78-1

Adsorpsiyonla giderim deneylerinde aşağıda belirtilen katı atıklar kullanılmıştır:

a) 1000-2000 µm tavuk yumurtası kabuğu
b) 1000-2000 µm demlemeden arta kalan siyah çay atığı
c) 1000-2000 µm demlemeden arta kalan yeşil çay atığı
d) 250 µm üstü Türk kahvesi telvesi atığı
e) 1000-2000 µm çam kozalağı

f) 1000-2000 µm ceviz kabuğu
g) 1000-2000 µm kahvaltılık siyah zeytin çekirdeği
h) 6 mm çapında beyaz kağıt atığı (kağıt delici zımbanın atık kağıtları)
i) 1000-2000 µm limon kabuğu

Tüm katılar önce hiçbir işleme tabi tutulmadan bir ay oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Bir aylık kuruma sonrasında katılar öğütülmüştür. Kozalağın öğütülmesinde "Renas 125 öğütücüsü", ceviz kabuğunun ve zeytin çekirdeğinin öğütülmesinde "Elsan SK59 bıçaklı değirmeni", kağıt hariç diğer tüm katı atıkların öğütülmesinde "Arçelik K-1252 HBS blender seti" kullanılmıştır. Kağıt atıklara ise öğütme yapılmamıştır. Daha sonra kağıt hariç tüm katı atıklar, elek boyutları sırasıyla 2 mm, 1 mm, 710 µm, 500 µm, 355 µm, 250 µm olan eleklerden elenmişlerdir. Bunlardan; kahve telvesi için 250 µm üstü, kağıt hariç diğer katıların ise 1000-2000 µm parçacık boyutu aralığındaki kısımları adsorpsiyon deneylerinde kullanılmıştır.

Adsorpsiyon deneylerinde kullanılan katı atıklar, farklı deneylerde hem ön işleme tabi tutulmamış adsorplayıcılar olarak, hem de ön işleme tabi tutulmuş adsorplayıcılar olarak kullanılmıştır. Daha sonra ön işleme tabi tutulmamış katılar ile ön işleme tabi tutulmuş katıların RBBR boyarmaddesini adsorplama verimleri kıyaslanmıştır.

Ön işleme tabi tutulmamış, öğütülmüş ve elenmiş katılar başka hiçbir işleme uğramadan direk adsorpsiyon deneylerinde kullanılmıştır.

Ön işleme tabi tutulan katılar öğütme ve eleme sonrası saf su ile defalarca kaynatılmış, kaynatma sonrası ise Nüve İnkübatör (etüv) EN 400'de 80 °C'de 48 h kurutulmuştur. Kurutma sonrası ambalajlanarak nem, ısı, ışık vb. şartlardan muhafaza edilmiş ve adsorpsiyon deneylerinde boyarmadde adsorplayıcısı olarak kullanılmıştır. Katıların kaynatma sayıları kaynatma suyunun berraklaşması istendiğinden farklılık göstermiştir. Yumurta kabuğu, kozalak, ceviz kabuğu, zeytin çekirdeği ve limon kabuğu 20 kere; siyah çay, yeşil çay ve kağıt atıkları 30 kere kaynatılmıştır. Kahve telvesinin ise 30 kere kaynatılmasına rağmen kaynatma suyunun renginin açılmamasından ve kaynatılmış kahve telvesi ile kaynatılmamış kahve telvesi ile yapılan adsorpsiyon deneylerin

sonuçlarının farklı olmamasından dolayı, kahve telvesi ile çalışılmaktan vazgeçilmiştir. Kahve telvesi ile yapılan çalışmalar, ön işleme tabi tutulmamış kahve telvesi ile adsorpsiyon çalışmaları ile sınırlı kalmıştır.

Biyosorpsiyonla RBBR giderim deneylerinde, *Pseudevernia furfuracea* isimli liken türü ön işleme tabi tutularak kullanılmıştır. *Pseudevernia furfuracea* isimli bu liken önce 87 kere kaynatılmış ve Nüve İnkübatör (etüv) EN 400'de 48 h kurutulmuştur. Sonra "Arçelik K-1252 HBS blender seti" ile öğütülmüştür. Öğütme sonrası elek boyutları sırasıyla 2 mm, 1 mm, 710 µm, 500 µm, 355 µm, 250 µm olan eleklerden elenmişdir. Likenin tamamına yakınının 1000-2000 µm parçacık boyutuna sahip olduğu görülmüş ve biyosorpsiyon deneylerinde 1000-2000 µm liken ambalajlanarak, deneylerde biyosorplayıcı olarak kullanılmıştır.

Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) reaktifleri (Lavibond Vario) temin edilmiştir.

Boyarmadde giderimi yapılmış çözeltilerde mikroorganizma çoğaltma çalışmalarında *Pseudomonas putida* KT2440 (DSM 6125) prokaryot bakteri türü kullanılmıştır. Bu bakteri Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen GmbH (DSMZ) firmasından temin edilmiştir (Uzun, devam ediyor, Şubat 2018'de yararlanılmıştır).

4.1.2 Kullanılan alet ve teçhizatlar

Adsorpsiyon ve biyosorpsiyon deneyleri, 50 mL'lik ağzı kapaklı cam şişelerde gerçekleştirilmiştir. 30 °C'de yapılan adsorpsiyon, biyosorpsiyon çalışmalarında "Gerhardt THL 500/1 sıcaklığı ayarlanabilen orbital çalkalayıcı" kullanılmıştır. Orbital çalkalayıcıdan alınan örnekler "Hettich Zenthrifugen Rotina 35 R santrifüj cihazında" santrifüjlenmiştir. Ozonlama ile RBBR boyarmaddesi giderimi çalışmaları ise 30 °C'de 5 g/h debili "BNP ozon jeneretörü" ile 1L'lik cam reaktörde gerçekleştirilmiştir. Tüm örneklerinin absorbans ölçümleri "Shimadzu UV 1601 UV Spektrofotometre" ile yapılmıştır.

Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) çalışmalarında; RBBR giderimine tabi tutulmuş sentetik atık su çözeltileri, KOİ reaktif tüplerine aktarılmış, tüpler "Lovibond RD 125" termoreaktörde 2 h ısıtılmıştır. Termoreaktörden alınan tüpler 1h oda sıcaklığında (25 °C) soğutulduktan sonra "Lovibond MD 200 Fotometre" KOİ ölçüm cihazına yerleştirilerek KOİ ölçümleri alınmıştır.

pH ölçümleri "ISOLAB Laborgerate GmbH" el tipi pH metre ile kalibre edilmiş pH metrenin probu çözeltiye daldırılarak yapılmıştır.

Mikroorganizma ile yapılan çalışmalarda, sterilizasyonun birinci aşamasında Hirayama HV-85L otoklav, ikinci aşamasında ise Holten Laminair 1.8 S-2010 sterilizasyon kabini kullanılmıştır. Bakteri çoğaltma işlemi Shell Lab 816R-2 orbital çalkalayıcıda gerçekleştirilmiştir.

4.2 Yöntem

4.2.1 Maksimum dalga boyunun belirlenmesi

Remazol Brilliant Blue R (RBBR) boyarmadde çözeltisi için UV-VIS spektrofotometrede 400-800 nm (görünür bölge) dalga boyu aralığı taranarak boyarmaddenin en yüksek absorbans verdiği dalga boyu (λ_{max}) EK 1 şekil 1'de 594 nm olarak belirlenmiştir. UV-VIS spektrofotometre cihazından alınan spektrum şekil 1'de görülmektedir.

Pseudomonas putida KT2440 (DSM 6125) bakterileri için UV-VIS spektrofotometrede 400-800 nm dalga boyu aralığı taranarak bakterilerin en yüksek absorbans verdiği dalga boyu 600 nm olarak belirlenmiş olup, bakterilerin absorbans değeri okuması 600 nm'de yapılmıştır.

4.2.2 Kalibrasyon grafiğinin hazırlanması

Remazol Brilliant Blue R (RBBR) boyarmadde çözeltisinin 200 mg/L derişiminde hazırlanan stok çözeltisi seyreltilerek 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180 ve 200 mg/L derişimindeki çözeltiler elde edilmiştir. λ_{max}=594 nm dalga boyunda UV-VIS spektrofotometrede absorbans değerleri ölçülmüş, bu değerler grafiğe geçirilerek kalibrasyon grafiği elde edilmiş ve EK 1'de verilmiştir.

RBBR boyarmadde giderimi yapılmış çözelti ortamlarına aktarılacak mikroorganizma miktarının her deney setinde yaklaşık olarak aynı tutulabilmesi kontrol açısından gereklidir. Bu amaçla mikroorganizma büyüme ortamından bir miktar örnek alınarak belli oranlarda (0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 mL m.o / 2 mL) mikroorganizma bulunmayan büyüme ortamı ile seyreltilerek UV-VIS spektrofotometre de 600 nm dalga boyunda absorbans ölçülür. Yine mikroorganizmanın çoğaldığı ortamdan 10 mL örnek alınarak 4 °C, 8000 rpm'de 15 min santrifüjlenir. Sıvı kısım atılarak katı kısmın yaş ağırlığı belirlenir. Bu yaş ağırlık bize 10 mL örnekteki mikroorganizma miktarını vermektedir. Buradan 1 mL deki mikroorganizma miktarına geçilerek ölçülen absorbans değerleri ile birlikte bakteri için absorbans-derişim grafiği oluştrulmuş ve EK 2'de verilmiştir.

4.2.3 Adsorpsiyon / biyosorpsiyon / ozonlama ile boyarmadde giderim çalışmaları

Adsorpsiyon ve biyosorpsiyon deneyleri, 50 mL'lik ağzı kapaklı şişelerde 20 mL'lik 100 mg/L başlangıç derişiminde RBBR boyarmadde çözeltisi ve 1'er g adsorplayıcının / biyosorplayıcının 30 °C'de ve 150 rpm'de belli sürelerde karıştırılması ile gerçekleştirilmiştir. Orbital çalkalayıcıda karıştırma sonrası örnekler, 25 °C'de ve 10000 rpm'de 15'er dakika santrifüjlenmiş ve son olarak da UV-VIS spektrofotometrede absorbans ölçümleri alınmıştır.

Ozonlama deneyleri, 1 L'lik cam reaktörde 500 mL'lik 100 mg/L başlangıç derişiminde RBBR boyarmadde çözeltisine 30 °C'de ve 5 g/h debide ozon beslenerek gerçekleştirilmiştir. Ozonlama sonrası çözeltilerin UV-VIS spektrofotometrede absorbans ölçümleri alınmıştır.

Adsorpsiyonla boyarmadde gideriminde, 100 mg/L başlangıç derişimindeki RBBR çözeltisinden; tavuk yumurtası kabuğu, demlemeden arta kalan siyah çay atığı, demlemeden arta kalan yeşil çay atığı, Türk kahvesi telvesi atığı, çam kozalağı, ceviz kabuğu, kahvaltılık siyah zeytin çekirdeği, kağıt atığı ve limon kabuğu adsorban olarak kullanılmıştır. Ayrıca, aynı başlangıç derişimindeki RBBR çözeltisinden, biyosorpsiyonla giderimde *Pseudevernia furfuracea* isimli liken biyosorbent olarak denenmiştir. Kullanılan katıların RBBR giderim performanslarına bakılarak adsorplayıcı ve biyosorplayıcı türlerinin RBBR giderimine etkisi tespit edilmeye çalışılmıştır. Son olarak da, 100 mg/L başlangıç derişimindeki RBBR çözeltisinden ozonlama ile boyarmadde giderimi yapılmıştır. Tüm sonuçlardan yola çıkılarak adsorpsiyon, biyosorpsiyon ve ozonlama yöntemlerinin RBBR giderim verimleri birbirleri ile kıyaslanmıştır.

İlk olarak çalışmalara, tavuk yumurtası kabuğu ile başlanmış en uygun adsorplayıcı dozuna karar verilmeye çalışılmıştır. İlk çalışmada, 6.25 g/L yumurta kabuğu kullanılmıştır. Ancak 2 h sürede yaklaşık % 38 RBBR giderimi gerçekleşmiş ve 6.25 g/L adsorplayıcı dozu yetersiz bulunmuştur. İkinci çalışmada, 50 g/L yumurta kabuğu ile RBBR adsorpsiyonu gerçekleştirilmiş ve 2 h sürede yaklaşık olarak % 85 RBBR giderimi gerçekleştirilmiştir. Bu sonuçlardan yola çıkarak, yumurta kabuğu ile RBBR giderimi için 50 g/L adsorplayıcı dozunun yeterli olduğuna karar verilmiştir. Bundan sonraki tüm çalışmalarda da 50 g/L adsorplayıcı / biyosorplayıcı dozu kullanılmıştır. Adsorpsiyon, biyosorpsiyon ve ozonlama ile RBBR gideriminde aynı parametreler kullanılmıştır. Tüm adsorpsiyon ve biyosorpsiyon çalışmaları 100 mg/L boyarmadde başlangıç derişiminde, 150 rpm ve 30 °C'de yürütülmüştür. Adsorpsiyon ve biyosorpsiyon ile RBBR giderimi çalışmalarında kullanılan parametreler çizelge 4.2'de, ozonlama ile RBBR giderimi çalışmalarında kullanılan parametreler çizelge 4.3'de görülmektedir.

Çizelge 4.2 Adsorplayıcı ve biyosorplayıcı türünün etkisine dair yapılan çalışmalardaki deney koşulları

RBBR Başlangıç Derişimi	100 mg/L
Adsorplayıcı / Biyosorplayıcı Derişimi	1 g/20 mL (50 g/L)
RBBR Başlangıç pH'ı (Doğal)	6
Sıcaklık	30 °C
Karıştırma Hızı	150 rpm

Çizelge 4.3 Ozonlama ile RBBR giderimi çalışmalarının deney koşulları

RBBR Başlangıç Derişimi	100 mg/L
Ozon debisi	5 g/h
RBBR Başlangıç pH'ı (Doğal)	6
Sıcaklık	30 °C

% boyarmadde giderimi değerleri aşağıda verildiği şekilde hesaplanmıştır:

$$\%\ Boyarmadde\ Giderimi = \frac{(c_0 - c_t)}{c_0} \times 100 \qquad (4.1)$$

C_0 : Boyarmadde başlangıç derişimi (mg/L)

C_t : t anındaki boyarmadde derişimi (mg/L)

% Boyarmadde Giderimi : Adsorplanan, biyosorplanan veya ozonlanan boyarmadde miktarı

Adsopsiyon veya biyosorpsiyon kapasitesi (g katı başına adsorplanan / biyosorplanan boyarmadde miktarı) aşağıdaki gibi hesaplanmıştır:

$$q_t = \frac{c_0 - c_t}{w_{katı}} \times V_t \qquad (4.2)$$

q_t : t anındaki adsorpsiyon/biyosorpsiyon kapasitesi

C_0 : Boyarmadde başlangıç derişimi (mg/L)

C_t : t anındaki boyarmadde derişimi (mg/L)

V_t : t anındaki çözelti hacmi (L)

$W_{katı}$: Adsorplayıcı veya biyosorplayıcı miktarı (g)

4.2.4 Denge çalışmaları

RBBR boyarmaddesinin 40, 80, 120, 160 ve 200 mg/L derişimlerindeki çözeltileri hazırlanarak çizelge 4.4'de verilen deney koşullarında tavuk yumurtası kabuğu ve liken ile izoterm çalışmaları yapılmıştır. Numuneler orbital çalkalayıcıda çalkalandıktan sonra 25 °C sıcaklık ve 10000 rpm karıştırma hızında 15 min santrifüjlenmişlerdir.

Çizelge 4.4 Yumurta kabuğu ile adsorpsiyon / liken ile biyosorpsiyon denge çalışması deney koşulları

Boyarmadde Başlangıç Derişimi	40, 80, 120, 160, 200 mg/L
Boyarmadde Başlangıç pH'ı (Doğal)	6
Sıcaklık	30°C
Adsorplayıcı / Biyosorplayıcı Dozu	1 g/20 mL (50 g / L)
Karıştırma Hızı	150 rpm

4.2.5 Kinetik çalışmalar

Adsorpsiyon veya biyosorpsiyonda denge süresinin belirlenmesi ve sistemin hangi hız denklemine uyduğunun belirlenmesi amacıyla yumurta kabuğu veya liken ile gerçekleştirilen kinetik deneylerindeki deney koşulları çizelge 4.5'de verilmiştir.

Çizelge 4.5 Kinetik çalışma deney koşulları

Boyarmadde Başlangıç Derişimi	100 mg/L
Boyarmadde Başlangıç pH'ı (Doğal)	6
Sıcaklık	30 °C
Adsorplayıcı / Biyosorplayıcı Dozu	1 g/20 mL (50 g/L)
Karıştırma Hızı	150 rpm

4.2.6 pH etkisinin incelendiği çalışmalar

pH deneylerinde, boyarmadde çözeltisinin başlangıç pH'ının RBBR giderim yüzdesine etkisi araştırılmıştır. pH 2, 6 (çözeltinin doğal pH'ı) ve 10'da; tavuk yumurtası kabuğu ile adsorpsiyon, limon kabuğu ile adsorpsiyon, yeşil çay atığı ile adsorpsiyon, liken ile biyosorpsiyon ve ozonlama ile RBBR giderimi gerçekleştirilmiştir. pH ayarlamaları 1M NaOH ve 1M HCI çözeltileri ile yapılmıştır.

Yumurta kabuğu, yeşil çay atığı, limon kabuğu ve liken ile pH 2, 6 (doğal pH) ve 10'da adsorpsiyon/biyosorpsiyon çalışmaları yürütülmüş olup pH'ın RBBR giderimine etkisi incelenmiştir. pH çalışmalarındaki deney koşulları çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.6 pH çalışmaları deney koşulları

Boyarmadde Başlangıç Derişimi	100 mg/L
Boyarmadde Başlangıç pH'ı	2, 6 (doğal pH), 10
Sıcaklık	30°C
Adsorplayıcı / Biyosorplayıcı Dozu	1 g/20 mL (50 g/L)
Karıştırma Hızı	150 rpm

4.2.7 KOİ ölçüm çalışmaları

KOİ deneylerinde; farklı sürelerde yapılan adsorpsiyon, biyosorpsiyon veya ozonlama deneyleri sonrası RBBR giderimi yapılmış boyarmadde çözeltileri, önce KOİ reaktif tüplerine 2'şer mL konmuş, tüplerin kapakları kapatılarak termoreaktörde 150 °C'de 2 h ısıtılmıştır. 2 h sonunda KOİ termoreaktörden alınan numune tüpleri oda sıcaklığında (25 °C) 1 h soğutulmuştur. 1 h sonunda soğutulan tüplerin KOİ fotometre cihazında KOİ değeri ölçümleri alınmıştır.

Yumurta kabuğu, yeşil çay atığı, limon kabuğu ve liken ile pH 6'da (doğal pH) adsorpsiyon/biyosorpsiyon çalışmaları yürütülmüş olup katı türlerinin RBBR giderimine ve çözeltinin KOİ değerlerine etkisi incelenmiştir. Bu çalışmalarla paralel olarak ozonlama çalışmaları yapılmıştır. Adsorpsiyon, biyosorpsiyon veya ozonlama yöntemlerinden biriyle, RBBR boyarmaddesi giderilen çözeltilerdeki KOİ değerleri ölçülmüş olup, ilgili yöntemlerin yüzdece KOİ giderim eşitlik 4.3'te verildiği gibi hesaplanmıştır. Deney koşulları çizelge 4.7'de verilmiştir. KOİ değeri ölçümleri KOİ fotoreaktör cihazıyla gerçekleştirilmiştir.

$$\%\ \text{KOİ Giderimi} : \frac{(\text{KOİ})_0 - (\text{KOİ})_t}{(\text{KOİ})_0} \text{ x } 100 \qquad (4.3)$$

Çizelge 4.7 KOİ çalışmaları deney koşulları

Boyarmadde Başlangıç Derişimi	100 mg/L
Boyarmadde Başlangıç pH'ı	6 (doğal ph)
Sıcaklık	30°C
Adsorplayıcı / Biyosorplayıcı Dozu	1 g/20 mL (50 g/L)
Karıştırma Hızı	150 rpm

4.2.8 Mikroorganizma üretme zehirlilik kontrol çalışmaları

Mikrooorganizma üretme deneylerinde; farklı sürelerde yapılan adsorpsiyon, biyosorpsiyon veya ozonlama deneyleri sonrası RBBR giderimi yapılmış boyarmadde çözeltilerine ek olarak adsorpsiyon, biyosorpsiyon veya ozonlama deneyleri sonrası RBBR giderimi yapılmış boyarmadde çözeltilerinin son derişimine eşdeğer sentetik ve seyreltik olarak hazırlanan RBBR çözeltilerinde, *Pseudomonas putida* KT2440 (DSM 6125) bakterileri, orbital çalkalayıcıda 30 °C'de, 150 rpm'de üretilmiştir. Tüm çözeltilerin üreme öncesi ve üreme sonrası UV-VIS spektrofotometrede absorbans ölçümleri alınmıştır.

Yumurta kabuğu ile adsorpsiyon yöntemiyle, liken ile biyosorpsiyon yöntemiyle ve ozonlama yöntemiyle RBBR giderimleri yapılmış, arıtılmış çözeltilerin canlı açısından zehirli olup olmadığının ölçülmesi amacıyla bu çözeltilerde mikroorganizma üretme çalışmaları yürütülmüştür. Bu çalışmalara paralel olarak, her bir yöntemle arıtım sonrası kalan boyarmadde derişimine eşdeğer olan derişimlerde sentetik çözeltiler hazırlanarak, bu çözeltilerde mikroorganizmalar üretilmiştir. Bu sayede, RBBR giderimi yapılmış çözeltilerdeki mikroorganizma üreme miktarıyla, (RBBR giderimi yapılmış çözeltilerin denge süresindeki son derişimine) eş değer derişimde hazırlanan sentetik çözeltilerdeki mikroorganizma üreme miktarı kıyaslanabilmiştir. Başka bir deyişle, RBBR giderimi yaparken adsorplayıcı/biyosorplayıcı katıdan çözeltiye geçen veya ozonlama ile renk giderimi sırasında oluşan yan ürünlerin mikroorganizmların üremelerini etkileyip etkilemediği de anlaşılabilmiştir.

Mikroorganizma üretme çalışmalarında; mikroorganizma büyüme ortamları 250 mL'lik erlende 100 mL çalışma hacmi olacak şekilde hazırlanmıştır. Lennox Broth (LB) ortamı kullanılmıştır. LB ortamı içeriği çizelge 4.8'de görülmektedir.

Ortam pH'ı 1M'lık NaOH çözeltisi kullanılarak 7'ye ayarlanmıştır. Ortamın doğal pH'ı nötrale yakın asidik karakterde olduğundan, asidik bir çözelti kullanımı gerekmemiştir. Kullanılan araç gereçler ve hazırlanan büyüme ortamları 121 °C'de 20 min süre ile

otoklavlanarak sterilize edilmiştir. Kullanıma hazır ortamlar - 4°C'de buzdolabında kullanılıncaya kadar muhafaza edilmişlerdir.

Çizelge 4.8 LB ortamı içeriği (Uzun, devam ediyor, Şubat 2018'de yararlanılmıştır.)

Bileşen	**Derişim (g /L)**
Tryptone	10
Maya Özütü	5
NaCI	5
Agar*	15

*Katı ortam hazırlanmak istendiğinde eklenmiştir.

Mikroorganizma üreme çalışmalarında, öze ile katı ortamdan (agar) 100 mL'lik sıvı ortama (saf su ile LB içeren ortama) bakteri aktarılmıştır. Sıvı ortamı içeren erlendeki bakteriler orbital çalkalayıcıda 30 °C, 150 rpm'de 28 h boyunca çalkalanarak çoğaltılmıştır. 28 h sonunda ortamdan 2 mL'lik örnek alınarak 600 nm'de UV-VIS spektrofotometrede absorbans ölçümleri alınmıştır. Mikroorganizma üretme çalışmalarının gerçekleştirildiği deney koşulları çizelge 4.9'da verilmiştir.

Çizelge 4.9 Mikroorganizma üretme çalışmaları deney koşulları

Yumurta kabuğu ile 2 h adsorpsiyona tabi tutulmuş RBBR çözeltisinin derişimi (bakterilerin çoğalma ortamlarının başlangıç derişimi)	14.04 mg/L
Liken ile 27 h biyosorpsiyona tabi tutulmuş RBBR çözeltisinin derişimi (bakterilerin çoğalma ortamlarının başlangıç derişimi)	19.21 mg/L
Ozonlama ile 33 min boyarmadde giderimine tabi tutulmuş RBBR çözeltisinin derişimi (bakterilerin çoğalma ortamlarının başlangıç derişimi)	2.58 mg/L
Sıcaklık	30°C
Karıştırma hızı	150 rpm
Üreme Süresi	28 h

Adsorpsiyon, biyosorpsiyon veya ozonlama yöntemlerinden biri ile arıtılmış, 100 mL hacminde çözeltiye LB ortamı ilave edilmiştir. LB ortamı içeren arıtılmış çözelti ortamı 121 °C'de 21 min otoklavlanarak sterillenmiştir. Daha sonra UV ışını altında 1 h bekletilerek ikinci bir sterilizasyona tabi tutulmuştur. 28 h üretilmiş bakterileri içeren saf su ortamından 10 mL'lik örnekler alınarak 4 °C, 8000 rpm'de 15 min santrüfüjlenmiştir. Bakterilerin santrüfüj tüpünün dibine çökmesi ile birlikte santrüfüj tüpündeki sıvı kısım atılarak bakterilerden oluşan katı kısım, steril RBBR giderimi yapılmış çözelti ortamlarına aktarılmıştır. Aktarımdan sonra bu ortamlrdan 2 mL örnekler alınarak UV-VIS spektrofotometrede 600 nm'de absorbans ölçümü (t=0) gerçekleşmiştir. Daha sonra bakteri içeren steril RBBR giderimi yapılmış çözelti ortamları 30 °C, 150 rpm'de orbital çalkalayıcıda 28 h boyunca çalkalanarak bakterilerin üremesi sağlanmıştır. 28 h sonunda ortamlardan 2 mL örnekler alınarak UV-VIS spektrofotometrede absorbans değerleri (t=28 h) ölçülmüştür. t=0 ve t=28 h'de elde edilen absorbans değerleriyle EK 2 şekil 1'de verilen kalibrasyon grafiği yardımıyla, ortamda üreyen bakteri miktarına geçilmiştir. Her üç yöntemle boyarmadde giderimi yapılmış, RBBR çözeltilerinde üreyen bakteri derişimleri, 28 h ve 0 h'deki bakteri derişim değerlerinin farkı alınarak, belirlenmiştir.

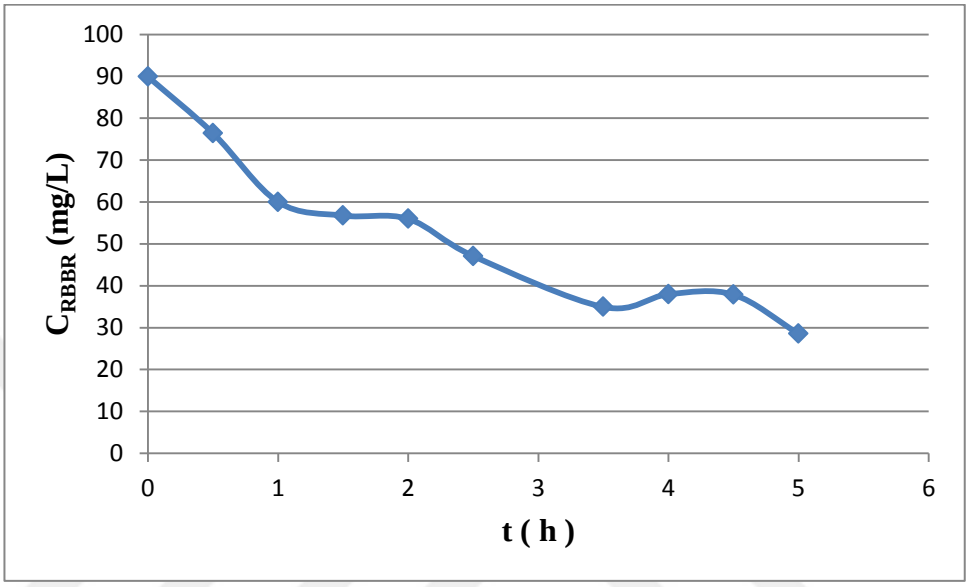
5. BULGULAR VE TARTIŞMA

Remazol Brilliant R (RBBR) boyarmaddesinin sentetik atık sudan adsorpsiyonla giderimi için dokuz farklı katı atık (tavuk yumurtası kabuğu, siyah çay atığı, yeşil çay atığı, kahve telvesi, çam kozalağı, ceviz kabuğu, zeytin çekirdeği, kağıt atığı, limon kabuğu), biyosorpsiyonla giderimi için bir liken türü kullanılarak bu katı atıkların RBBR giderim yüzdeleri ve adsorpsiyon/biyosorpsiyon kapasiteleri tespit edilmiş ve birbirleri ile karşılaştırılmıştır. Bu çalışmalara paralel olarak, RBBR boyarmaddesinin sentetik atık sudan ozonlama ile giderimi gerçekleştirilerek ozonlama yönteminin RBBR giderim yüzdesine etkisi incelenmiştir. Adsorpsiyon ile yapılan çalışmalarda; tavuk yumurtası kabuğu, yeşil çay atığı, limon kabuğu katı atıklarının en yüksek adsorpsiyon kapasitesine ve boyarmadde giderim yüzdesine sahip oldukları tespit edilmiştir. Bu neticelerden yola çıkılarak adsorplama verimi düşük katı türleri arasında elemeler yapılmıştır. En yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip katılarla, yüksek biyosorpsiyon kapasitesine sahip likenle ve yüksek RBBR giderim yüzdesine sahip ozonlama yöntemi için KOİ ölçümleri ve pH'ın etkisini inceleme çalışmaları yürütülmüştür. KOİ ve pH çalışmaları sonrası deney sonuçları da göz önünde bulundurularak, adsorplayıcı katı türleri arasında tekrar elemeye gidilerek çalışmalara yumurta kabuğu ile devam etme kararı alınmıştır. Bu gelişmeler ışığında yumurta kabuğu ile adsorpsiyon, liken ile biyosorpsiyon ve ozonlama ile boyarmadde giderimi sonucu elde edilen arıtılmış çözeltilerde mikroorganizma üreme çalışmaları yapılmıştır. Bunun sonucunda, bu yöntemlerle arıtılan sentetik atık suyun canlılar için ne denli yaşanılabilir olduğu tespit edilmeye çalışılmıştır. Bu çalışmalara ek olarak; yumurta kabuğu ve likenle kinetik ve denge çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

5.1 Ön İşleme Tabi Tutulmamış Yumurta Kabuğu Çalışmalarında Uygun Adsorplayıcı Dozu

RBBR boyarmaddesi renk giderimi çalışmalarına ön işleme tabi tutulmamış yumurta kabuğu ile başlanmıştır. Literatür taramalarından yararlanarak 30 °C sıcaklık, 150 rpm karıştırma hızı, 100 mg/L boyarmadde başlangıç derişimi ve 12.5 g/L adsorplayıcı (yumurta kabuğu) dozunda RBBR boyarmaddesinin adsorpsiyon yöntemiyle giderimi

gerçekleştirilmiştir. Ancak 2 h sürede elde edilen % 38'lik boyarmadde giderimi yetersiz bulunarak adsorplayıcı dozunu arttırmak gerektiğine karar verilmiştir. Yumurta kabuğu ile 12.5 g/L adsorplayıcı dozunda gerçekleştirilen deney sonuçları EK 3'te ve RBBR özetlisinin derişiminin zamanla değişimi şekil 5.1'de verilmiştir.



Şekil 5.1 RBBR boyarmaddesinin yumurta kabuğu ile adsorpsiyonunda çözeltideki RBBR boyarmaddesinin derişiminin zamanla değişimi (30 °C, 150 rpm, C_0=100 mg/L, 12.5 g/L yumurta kabuğu)

12.5 g/L adsorplayıcı (ön işleme tabi tutulmamış yumurta kabuğu) dozunda 2 h içinde % 38 oranında RBBR boyarmaddesinin adsorpsiyon yöntemiyle giderimi yetersiz bulunduktan sonra adsorplayıcı dozunun arttırılarak 50 g/L olmasına karar verilmiştir. Bu gelişmeler ışığında 30 °C sıcaklık, 150 rpm karıştırma hızı, 100 mg/L boyarmadde başlangıç derişimi ve 50 g/L adsorplayıcı (ön işleme tabi tutulmamış yumurta kabuğu) dozunda RBBR boyarmaddesinin adsorpsiyon yöntemiyle giderimi gerçekleştirilmiştir.

5.2 RBBR Adsorpsiyonunda Ön İşleme Tabi Tutulmamış Adsorplayıcı Türünün Etkisi

Adsorplayıcı (yumurta kabuğu) dozunun 50 g/L olduğu bu çalışmada, 2 h sürede % 85 RBBR giderimi elde edilmiştir. % 85'lik RBBR giderimi yeterli görülmüş; ön işleme

tabi tutulmamış siyah çay atığı, yeşil çay atığı, kahve telvesi, yere dökülmüş kozalak, ceviz kabuğu, zeytin çekirdeği, kağıt atığı ve limon kabuğunun adsorplayıcı olarak kullanıldığı RBBR giderimi çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalar da yine, 30 °C sıcaklık, 150 rpm karıştırma hızı, 100 mg/L boyarmadde başlangıç derişimi ve 50 g/L adsorplayıcı dozunda gerçekleştirilmiştir. Tüm çalışmalarda parametreler aynı tutularak RBBR giderimi için en uygun adsorplayıcı katı atık türü tespit edilmeye çalışılmıştır. Ancak ön işleme tabi tutulmamış siyah çay atığı, yeşil çay atığı, kahve telvesi, çam kozalağı, ceviz kabuğu, zeytin çekirdeği, kağıt atığı ve limon kabuğunun boyarmadde çözeltisine kendi rengini vermesi nedeniyle ve çözeltiden boyarmadde gideriminin en hassas ve doğru şekilde belirlenebilmesi için kör (blank) çözelti uygulaması yapılmıştır. Literatürde aynı adsorbanlarla, bu tür bir kör çözelti uygulamasından bahsedilmemektedir. Kör çözelti uygulamalarında; RBBR çözeltilerine eş değer hacimlerde saf suya, kullanılan adsorplayıcı dozuna eş değer miktarlarda katı atıklar eklenmiş ve RBBR giderimi yapılan çözelti ile aynı parametreler kullanılmıştır. Kör çözelti uygulamalarında adsorpsiyon ile RBBR giderimi deneylerinden farklı olarak RBBR çözeltisi yerine saf su kullanılarak gerçekleştirilmiştir. RBBR giderimi yapılmış olan çözeltilerin absorbans değerleri ile kör çözeltilerinin absorbans değerlerinin farkı alınarak ilgili süredeki gerçek (net) RBBR absorbans değeri elde edilmiştir. RBBR kalibrasyon doğrusu ile gerçek absorbans değerlerinden yararlanılarak RBBR derişimlerine ulaşılmıştır. RBBR derişimleri ile de RBBR giderim yüzdeleri ve adsorpsiyon kapasiteleri elde edilmiş, bu veriler ışığında RBBR giderim başarıları kıyaslanmıştır. Yalnızca yumurta kabuğu ile yapılan çalışmalarda, çözelti ve saf suya renk vermemesi nedeniyle kör çözelti uygulama yoluna gidilmemiştir. Deney verileri ve bulgular EK 4 ve EK 5'te sunulmuştur. Remazol Brilliant R (RBBR) boyarmaddesinin katı atıklarla adsorpsiyonu çalışmalarına ait derişim–zaman grafiği şekil 5.2'de, adsorpsiyon-zaman kapasitesi grafiği şekil 5.3'te ve zaman-boyarmadde giderim yüzdesi (renk giderim yüzdesi) grafiği şekil 5.4'te verilmiştir.

5.2.1 Ön işleme tabi tutulmamış yumurta kabuğu ile RBBR giderimi

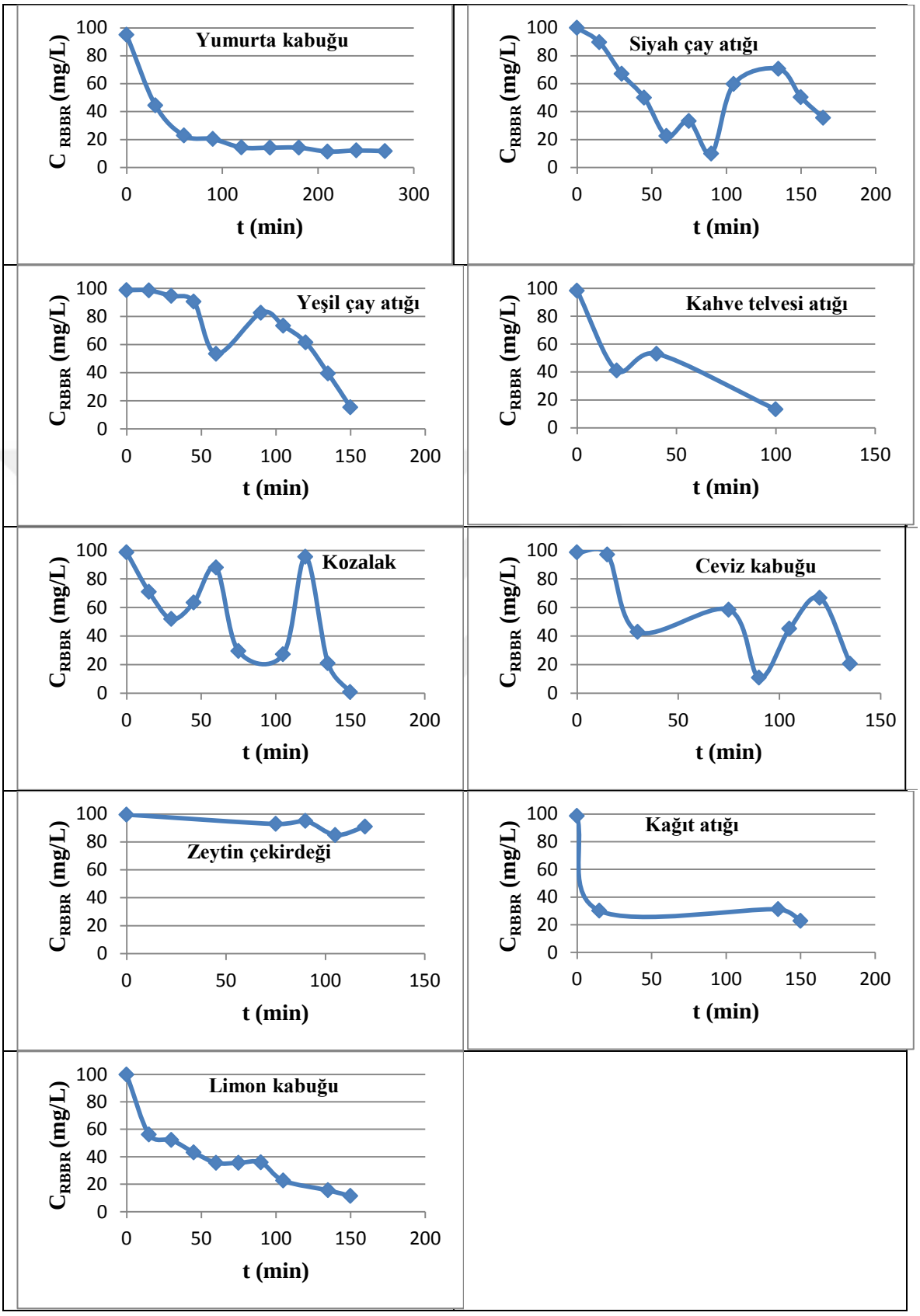
Ön işleme tabi tutulmamış yumurta kabuğu ile RBBR gideriminde en yüksek giderim 210. dakikada % 88 olarak belirlenmiştir. Ancak hem sürenin az olmasından hem de %

88’lik RBBR giderim yüzdesine oldukça yakın bulunmasından ve dolayısıyla daha ekonomik olmasından dolayı, 120. dakika sonunda elde edilen % 85’lik RBBR giderimi tekstil endüstrisi işletmeleri için yeterli olduğu kabul edilmiştir. Ayrıca 120. dakikada RBBR derişiminin 14 mg/L’de sabitlendiği görülmüştür. Bu nedenle 120 min, ön işleme tabi tutulmamış yumurta kabuğunun RBBR çözeltisi için optimum temas süresi olarak kabul edilmiştir. Çözeltilere renk vermemesi, yüksek renk giderim yüzdesi ve adsorpsiyon kapasitesine sahip olması, 2 h temas süresi ile 150 rpm karıştırma hızı ve 30 °C sıcaklık gibi RBBR adsorpsiyonu şartlarının çok fazla maliyetli olmaması nedenleriyle; çalışılan katı atıklar arasında en uygun adsorplayıcının yumurta kabuğu olduğuna kanaat getirilmiştir.

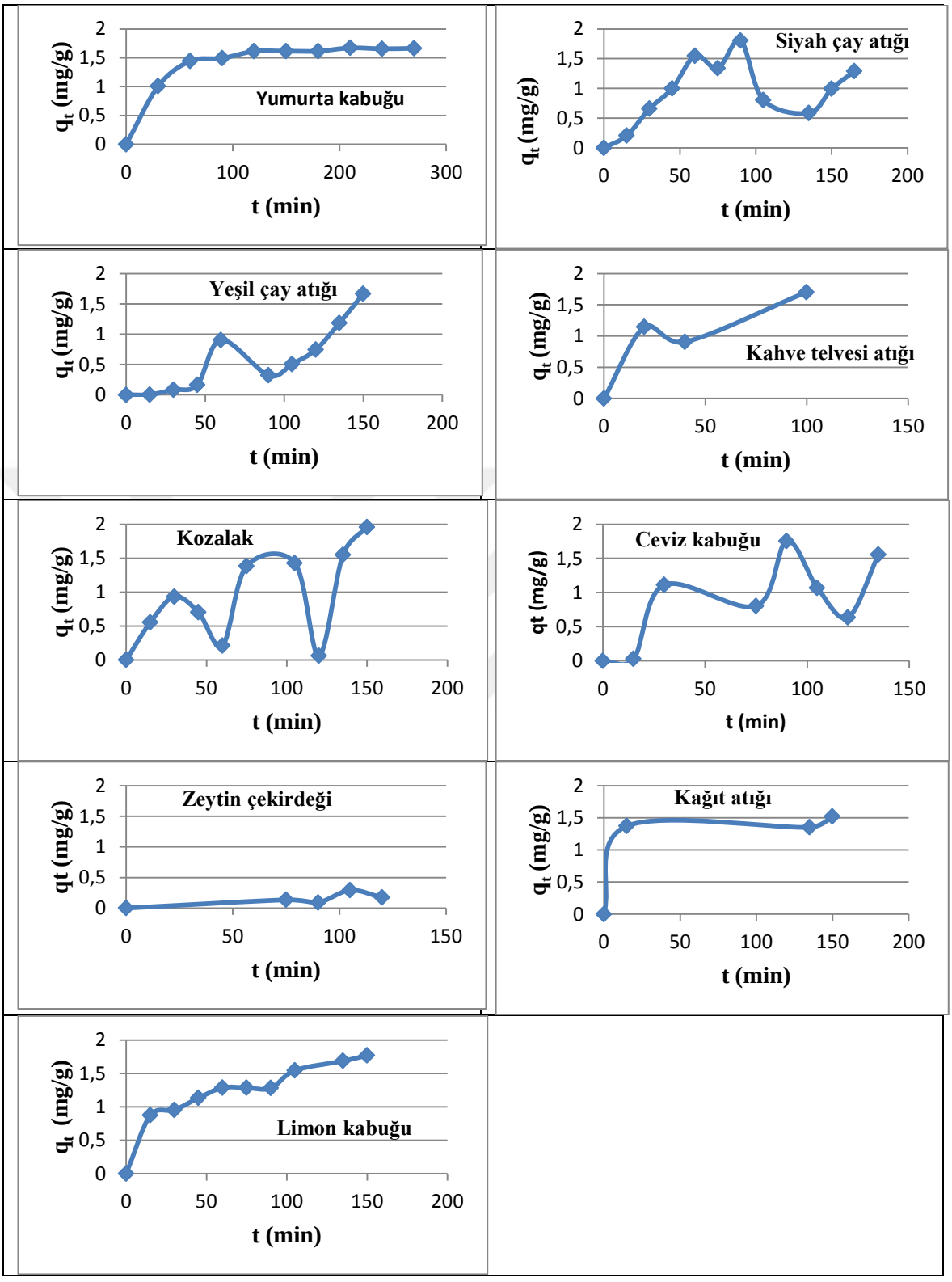
Ngadi vd. (2013), Methylene Blue boyarmaddesini % 78 oranında gidermişlerdir. Ancak yüksek sıcaklık (50 °C) ve adsorbent dozunda (2 g/L) çalışmışlardır. Yari vd. (2015), Acid Orange 2 boyarmaddesini, 90 dakikada % 74 oranında gidermişlerdir. Ancak bu giderimi, 25 mg/L gibi düşük derişimli boyarmadde çözeltisinde sağlamışlardır. Arami vd. (2006), hem Direct Red 80 (DR80) boyarmaddesini % 100 oranında hem de Acid Blue 25 (AB25) boyarmaddesini % 90 oranında adsorbe etmişlerdir. Ancak bu giderimi yüksek çalkalama hızında (200 rpm) ve asidik pH’de (pH=2) elde etmişlerdir. Salman vd. (2012), 30 min içinde % 77 Methylene Blue boyarmadde giderimi gerçekleştirmişlerdir. Ancak 75-250 μm parçacık büyüklüğünde çalışarak elde etmişlerdir. Elkady vd. (2011), Reactive Red boyarmaddesini % 98 oranında adsorbe etmişlerdir. Ancak bu giderimi düşük boyarmadde derişiminde (50 mg/L) ve asidik pH’da (pH=1) elde etmişlerdir. Pramanpol ve Nitayapat (2006), Reactive Yellow 205 boyarmaddesini, 100 mg/L boyarmadde derişimde % 72 oranında gerçekleştirmişlerdir. Üstelik yüksek çalkalama hızında (300 rpm) çalışmışlardır. Boyarmadde gideriminin ekonomik olması öncelikli olduğundan, çalkalama hızı, adsorbent/biyosorbent dozu, sıcaklık ve parçacık büyüklüğü değerlerinin düşük olması (öğütürken yüksek enerji harcanacağından) birer dezavantaj olmaktadır. Ayrıca her boyarmadde çeşidinin molekül büyüklüğü de birbirinden farklı olmakta, bu durum da adsorpsiyon yüzdesini etkilemektedir. Son olarak da, gerçek tekstil atık suyu endüstriden yüksek derişimde çıkmaktadır ve yüksek derişimli çözeltilerin arıtımı daha zor olmaktadır.

5.2.2 Ön işleme tabi tutulmamış siyah çay atığı ile RBBR giderimi

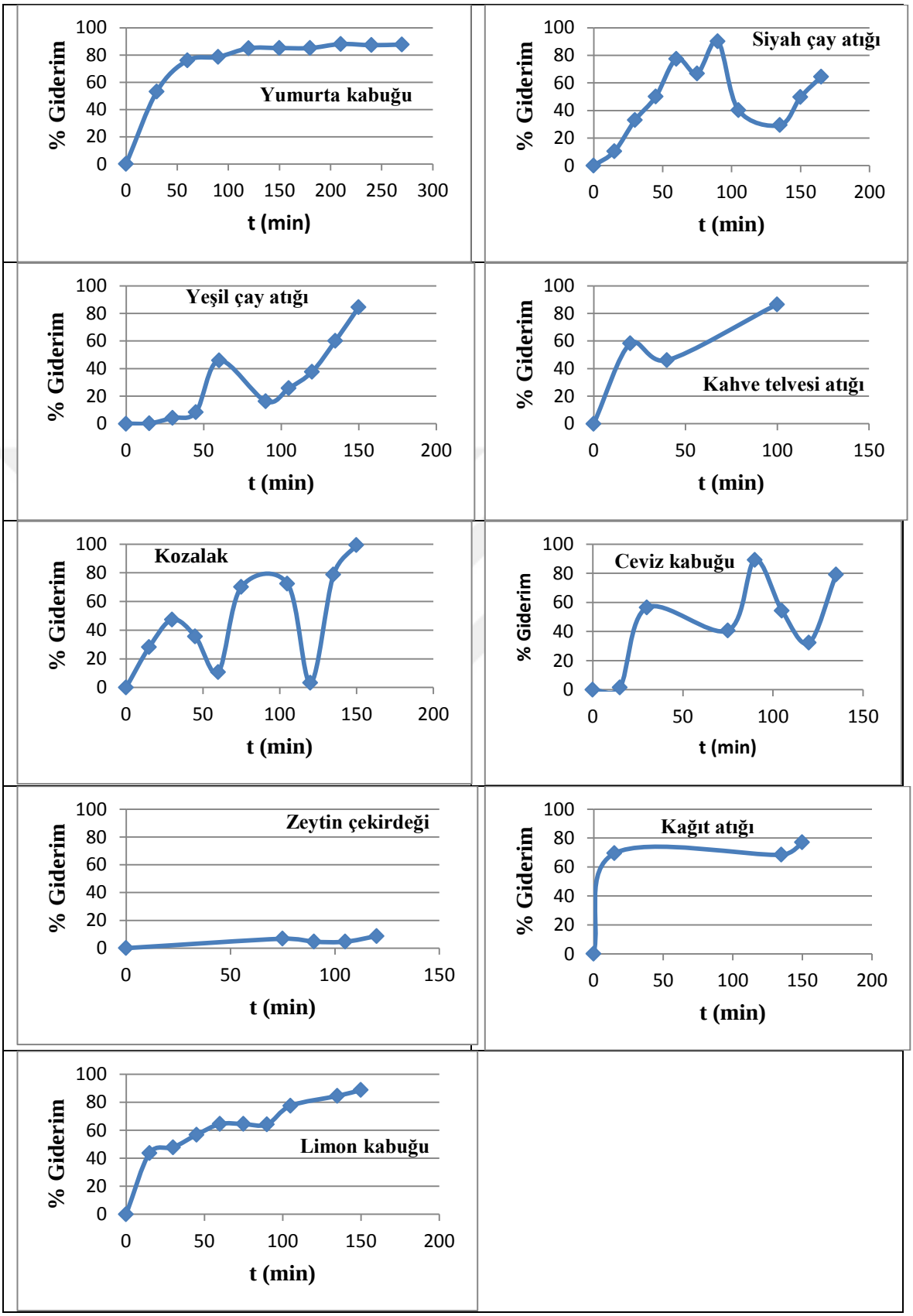
Ön işleme tabi tutulmamış demleme sonucunda kalan siyah çay atığı ile RBBR gideriminde en yüksek giderim 90. dakikada % 90 olarak belirlenmiştir. Ayrıca 90. dakikadaki adsorpsiyon kapasitesi 1.8022 mg boya / katı ve son RBBR derişimi 10 mg/L olarak kaydedilmiştir. Ancak çay atığının çözeltilere çayın kendi doğal rengini verdiği, çözeltilerde RBBR derişimi azalmasına rağmen çayın yapısında bulunan bileşenlerden dolayı toplamda bir derişim artışı olduğu görülmüştür. Bu durum RBBR'nin derişimini izlemeyi zorlaştırmıştır. Bu nedenle kör uygulamasından yararlanma yoluna gidilmiştir. Ancak ön işleme tabi tutulmamış çay atığının çözeltilerin rengini tolere edilemez düzeyde koyulaştırmasının, sucul canlıların yaşadığı ortama gün ışığının geçişini engelleyebileceği ve bu durumun da suda yaşayan canlıları olumsuz olarak etkileyebileceği görülmüştür. Çay atığının ön işleme tabi tutularak adsorplayıcı olarak kullanılmasının bu sorunu çözebileceği düşünülmüştür.



Şekil 5.2 Ön işleme tabi tutulmamış katılara RBBR adsorpsiyonunda boyarmadde çözeltisinin derişiminin zamanla değişimi (C_0=100 mg/L, pH_0=6, 150 rpm, 30 ° ve $C_{adsorplayıcı}$=50 g/L)



Şekil 5.3 Ön işleme tabi tutulmamış katılara RBBR adsorpsiyonunda boyarmadde çözeltisinde adsorpsiyon kapasitesinin zamanla değişimi (C_0=100 mg/L, pH_0=6, 150 rpm, 30 °C ve $C_{adsorplayıcı}$=50 g/L)



Şekil 5.4 Ön işleme tabi tutulmamış katılara RBBR adsorpsiyonunda boyarmadde çözeltisinin arıtım yüzdesinin zamanla değişimi (C_0=100 mg/L, pH_0=6, 150 rpm, 30 °C ve $C_{adsorplayıcı}$=50 g/L)

5.2.3 Ön işleme tabi tutulmamış yeşil çay atığı ile RBBR giderimi

Ön işleme tabi tutulmamış demleme sonucunda kalan yeşil çay atığı ile RBBR gideriminde en yüksek giderim 150. dakikada % 85 olarak belirlenmiştir. Ayrıca 150. dakikadaki adsorpsiyon kapasitesi 1.6674 mg boya / katı ve son RBBR derişimi 15 mg/L olarak kaydedilmiştir. Ancak siyah çay atığı ile yapılan adsorpsiyonda olduğu gibi yeşil çay atığının da çözeltilere çayın kendi doğal rengini verdiği, çözeltilerde RBBR derişimi azalmasına rağmen çayın yapısında bulunan bileşenlerden dolayı toplamda bir derişim artışı olduğu görülmüştür. Bu durum RBBR'nin derişimini izlemeyi zorlaştırmıştır. Bu nedenle kör uygulamasından yararlanma yoluna gidilmiştir. Ancak ön işleme tabi tutulmamış çay atığının çözeltilerin rengini tolere edilemez düzeyde koyulaştırmasının, sucul canlıların yaşadığı ortama gün ışığının geçişini engelleyebileceği ve bu durumun da suda yaşayan canlıları olumsuz olarak etkileyebileceği görülmüştür. Yeşil çay atığının ön işleme tabi tutularak adsorplayıcı olarak kullanılmasının bu sorunu çözebileceği düşünülmüştür.

5.2.4 Ön işleme tabi tutulmamış kahve telvesi ile RBBR giderimi

Ön işleme tabi tutulmamış kahve telvesi ile RBBR gideriminde en yüksek giderim 100. dakikada % 87 olarak belirlenmiştir. Ayrıca 100. dakikadaki adsorpsiyon kapasitesi 1.7032 mg boya / katı ve son RBBR derişimi 13 mg/L olarak kaydedilmiştir. Kahve telvesinin renk giderimi yapılan RBBR çözeltilerinin rengini çok fazla koyulaştırması nedeniyle bu çalışmada da kör uygulaması yapılmıştır. Kahve telvesinin çözeltilerin rengini çok fazla koyulaştırması nedeniyle kahve telvesinin ön işleme tabi tutularak adsorplayıcı olarak kullanılmasına karar verilmiştir.

Kyzas (2012), gerçek atık su ile yapmış olduğu çalışmada pH 2'de, 25 °C gibi düşük bir sıcaklıkta ve 700 mg/L gibi yüksek bir başlangıç derişimde % 28 boyarmadde giderimi gerçekleştirmiştir. Başlangıç derişiminin ne denli yüksek ve arıtılan gerçek tekstil atık suyunun birden çok boyarmadde (Remazol Brillant Blue RN, Remazol Red 3BS, Remazol Yellow Gelb 3RS) içerdiği gerçeği göz önünde bulundurulduğunda yüksek

verimde renk giderimi sağlamıştır. Ancak kahve telvesinin çözeltiye kendi rengini vermesi de bir dezavantaj sağlamaktadır.

5.2.5 Ön işleme tabi tutulmamış kozalak ile RBBR giderimi

Ön işleme tabi tutulmamış kozalak ile RBBR gideriminde en yüksek giderim 150. dakikada % 99 olarak belirlenmiştir. Ayrıca 150. dakikadaki adsorpsiyon kapasitesi 1.9574 mg boya / katı ve son RBBR derişimi 1 mg/L olarak kaydedilmiştir. Kahve telvesinin renk giderimi yapılan RBBR çözeltilerinin rengini koyulaştırması nedeniyle bu çalışmada da kör uygulaması yapılmıştır. Adsorpsiyonla RBBR giderimi işlemlerinin yine sucul canlılar için olumsuz bir durum teşkil etmesinin önüne geçmek amacıyla kozalağın ön işleme tabi tutularak adsorplayıcı olarak kullanılmasına karar verilmiştir.

5.2.6 Ön işleme tabi tutulmamış ceviz kabuğu ile RBBR giderimi

Ön işleme tabi tutulmamış ceviz kabuğu ile RBBR gideriminde en yüksek giderim 90. dakikada % 89 olarak belirlenmiştir. Ayrıca 90. dakikadaki adsorpsiyon kapasitesi 1.7550 mg boya / katı ve son RBBR derişimi 11 mg/L olarak kaydedilmiştir. Ceviz kabuğunun renk giderimi yapılan RBBR çözeltilerinin rengini koyulaştırması nedeniyle bu çalışmada kör uygulaması yapılmıştır. Sucul canlıların yaşam alanının berrak olması gerekli görüldüğünden ceviz kabuğunun ön işleme tabi tutularak adsorplayıcı olarak kullanılmasına karar verilmiştir.

5.2.7 Ön işleme tabi tutulmamış zeytin çekirdeği ile RBBR giderimi

Ön işleme tabi tutulmamış zeytin çekirdeği ile RBBR gideriminde en yüksek giderim 120. dakikada % 9 olarak belirlenmiştir. Ayrıca 120. dakikadaki adsorpsiyon kapasitesi 0.1730 mg boya / katı ve son RBBR derişimi 91 mg/L olarak kaydedilmiştir. RBBR gideriminin çok düşük ve yavaş olması nedeniyle çalışma 120. dakikada sonlandırılmıştır. Zeytin çekirdeğinin renk giderimi yapılan RBBR çözeltilerinin rengini koyulaştırması nedeniyle bu çalışmada kör uygulaması yapılmıştır. RBBR giderimi yükselir umuduyla ve sucul canlıların ortamındaki dengeyi bozmamakamacıyla, zeytin

çekirdeğinin ön işleme tabi tutularak adsorplayıcı olarak kullanılmasına karar verilmiştir.

5.2.8 Ön işleme tabi tutulmamış kağıt atığı ile RBBR giderimi

Ön işleme tabi tutulmamış kağıt atığı ile RBBR gideriminde en yüksek giderim 150. dakikada % 77 olarak belirlenmiştir. Ayrıca 150. dakikadaki adsorpsiyon kapasitesi 0.5190 mg boya / katı ve son RBBR derişimi 23 mg/L olarak kaydedilmiştir. Kağıdın çözeltiyi çok fazla bulanıklaştırması nedeniyle, 150. dakikada çalışma sonlandırılarak ileriki çalışmalarda kağıt atığının ön işleme tabi tutularak adsorplayıcı olarak kullanılmasına karar verilmiştir.

5.2.9 Ön işleme tabi tutulmamış limon kabuğu ile RBBR giderimi

Ön işleme tabi tutulmamış limon kabuğu ile RBBR gideriminde en yüksek giderim 150. dakikada % 89 olarak belirlenmiştir. Ayrıca 150. dakikadaki adsorpsiyon kapasitesi 1.7686 mg boya / katı ve son RBBR derişimi 11 mg/L olarak kaydedilmiştir. RBBR boyarmaddesinin limon kabuğu ile adsorpsiyonu çalışmalarında limon kabuğu tolere edilebilir düzeyde çok az miktarda sarımtrak bir renk vermiştir. Ön işleme tabi tutulmamış limon kabuğunun iyi bir adsorplayıcı olabileceği düşünülmüştür. Ama yinede aradaki farkı görmek adına ön işleme tabi tutularak da adsorplayıcı olarak kullanılmasına karar verilmiştir.

Rahmat vd. (2016), Remazol Brilliant Blue R (RBBR) boyarmaddesini limon kabuğu ile % 96 oranında adsorbe etmişlerdir. Ancak bu sonucu 24 h'lık uzun bir temas süresinde elde etmişlerdir.

5.3 Adsorpsiyonla RBBR Gideriminde Ön İşleme Tabi Tutulmuş Adsorplayıcı Türü Etkisi

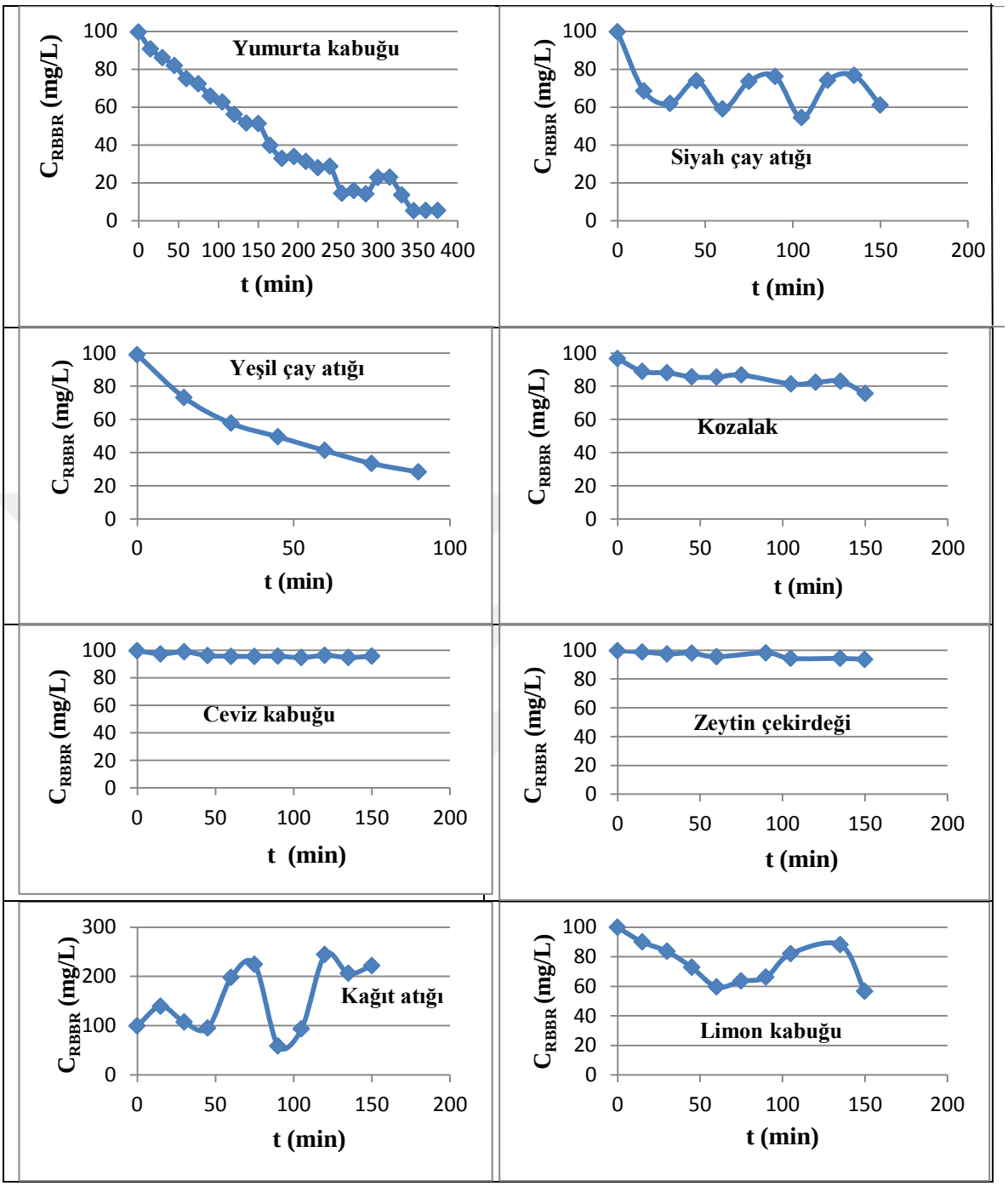
Ön işleme tabi tutulmamış katılarla adsorpsiyon çalışmalarında, adsorplayıcıların boyarmadde çözeltilerine beklenenden fazla renk ve bulanıklık vermesi sonucunda aynı

çalışmalar ön işleme tabi tutulmuş katılarla gerçekleştirilmiştir. Ön işlem, katıların saf su ile defalarca kaynatılıp yıkanması ve tekrar 48 h etüvde kurutulmasu şeklinde uygulanmıştır. Ön işleme tabi tutulmuş katılar, serin ve kuru bir yerde muhafaza edilerek adsorpsiyon yöntemi ile RBBR giderimi çalışmalarında adsorplayıcı olarak kullanılmıştır. Ön işleme tabi tutulmuş yumurta kabuğu, siyah çay atığı, yeşil çay atığı, çam kozalağı, ceviz kabuğu, zeytin çekirdeği, kağıt atığı ve limon kabuğu ile RBBR boyarmaddesinin adsorpsiyon çalışmalarının sonuçları EK 6 ve EK 7'de verilmiştir. Remazol Brilliant R (RBBR) boyarmaddesinin katı atıklarla adsorpsiyonu çalışmalarına ait derişim-zaman grafiği şekil 5.5'te, adsorpsiyon kapasitesi-zaman grafiği şekil 5.6'da ve RBBR giderim yüzdesi-zaman grafiği şekil 5.7'de verilmiştir. Türk kahvesi telvesi defalarca saf su ile kaynatılıp yıkanarak ön işleme tabi tutulmuş ancak katının suya verdiği renk ve bulanıklığı azaltma konusunda bir gelişme kaydedilememiştir. Bu nedenle kahve telvesi ile çalışılmaktan vazgeçilmiş ve ön işleme tabi tutulmuş kahve telvesi ile herhangi bir çalışma yapılmamıştır.

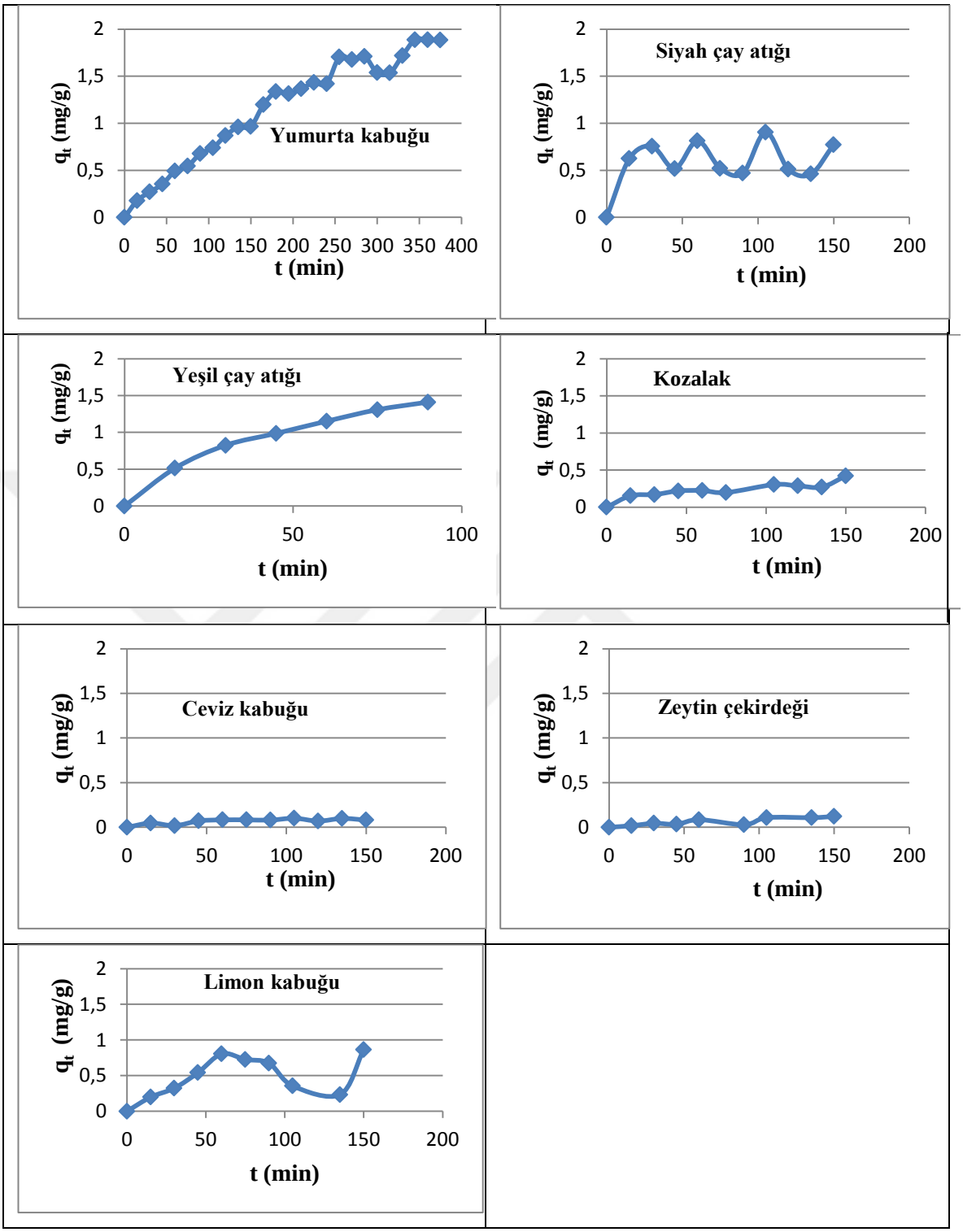
5.3.1 Ön işleme tabi tutulmuş yumurta kabuğu ile RBBR giderimi

Ön işleme tabi tutulmuş yumurta kabuğu ile RBBR gideriminde en yüksek giderim 345. dakikada % 95 olarak belirlenmiş, adsorpsiyon kapasitesi 1.8876 mg/g ve giderim sonrası RBBR derişimi 5 mg/L olarak tespit edilmiştir (Şekil 5.5). 120. dakikada ön işlemlide % 44 iken ön işlemsizde % 85 RBBR giderimi gerçekleştirilmiştir. Görüldüğü gibi, ön işlem yumurta kabuğunun adsorplama yeteneğini azaltmıştır. Ön işlemli ile ön işlemsiz yumurta kabuğunun 120. dakikadaki boyarmadde giderim yüzdeleri de göz önünde bulundurularak, ön işleme tabi tutma çalışmaları maliyetli bulunmuştur. Bu nedenle tekstil endüstrilerinde, ön işleme tabi tutulmamış yumurta kabuğu ile çalışmanın daha avantajlı olduğuna karar verilmiştir.

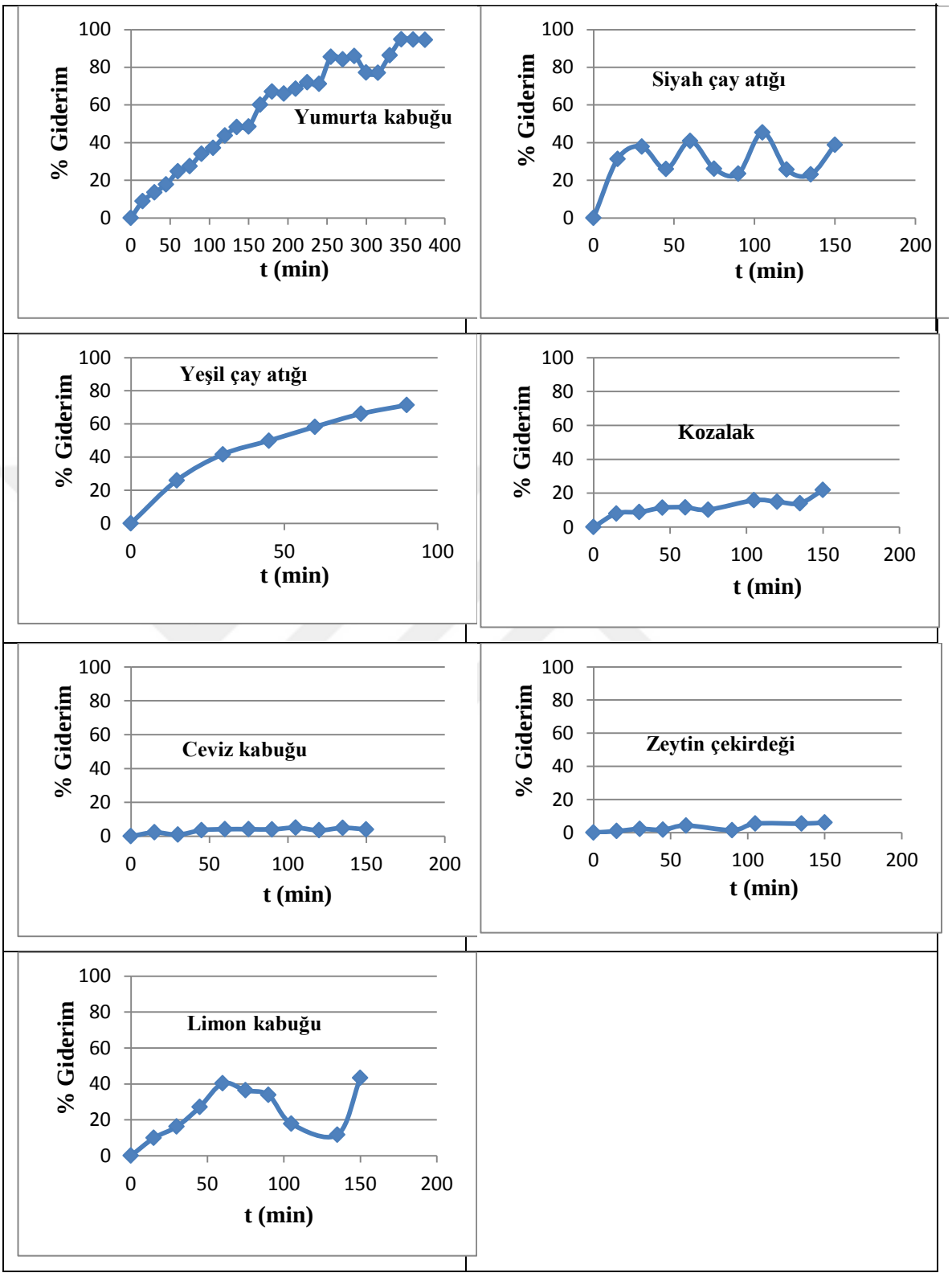
Ön işleme tabi tutulmuş yumurta kabuğu ile adsorpsiyon çalışmalarında da yine ön işleme tabi tutulmayan yumurta kabuğu ile adsorpsiyon çalışmalarında da olduğu gibi, katının çözeltiye renk ve bulanıklık vermemesi nedeniyle kör çözelti kullanmaya gerek duyulmamıştır.



Şekil 5.5 Ön işleme tabi tutulmuş katılara RBBR adsorpsiyonunda boyarmadde çözeltisinin derişiminin zamanla değişimi (C_0=100 mg/L, pH_0=6, 150 rpm, 30 °C ve $C_{adsorplayıcı}$=50 g/L)



Şekil 5.6 Ön işleme tabi tutulmuş katılara RBBR adsorpsiyonunda boyarmadde çözeltisinde adsorpsiyon kapasitesinin zamanla değişimi (C_0=100 mg/L, pH_0=6, 150 rpm, 30 °C ve $C_{adsorplayıcı}$=50 g/L)



Şekil 5.7 Ön işleme tabi tutulmuş katılara RBBR adsorpsiyonunda boyarmadde çözeltisinin arıtım yüzdesinin zamanla değişimi (C_0=100 mg/L, pH_0=6, 150 rpm, 30 °C ve $C_{adsorplayıcı}$=50 g/L)

5.3.2 Ön işleme tabi tutulmuş siyah çay atığı ile RBBR giderimi

Ön işleme tabi tutulmuş siyah çay atığı ile RBBR gideriminde en yüksek giderim 150. dakikada % 39 olarak belirlenmiş, adsorpsiyon kapasitesi 0.7730 mg/g ve giderim sonrası RBBR derişimi 61 mg/L olarak tespit edilmiştir (Şekil 5.5-5.7). RBBR gideriminin çok yavaş gerçekleştiği ve giderimin çok düşük olduğu göz önünde bulundurularak 150. dakikadan sonra çalışmaya devam edilmemiştir. Ön işleme tabi tutulmuş siyah çay atığının adsorplayıcı olarak kullanıldığı çalışmalarda siyah çayın suya renk ve bulanıklık vermesi nedeniyle, yumurta kabuğu hariç, diğer katılarda da olduğu gibi, kör kullanımına ihtiyaç duyulmuştur.

Dakhil (2013), 50 mg/L'lik Methylene Blue (MB) boyarmadde çözeltisinde, % 98 oranında boyarmadde giderimi gerçekleştirmiştir. Ancak düşük derişimde çalışmışlardır. Hameed (2009), (MB) boyarmaddesini % 90 oranında gidermişlerdir. Ancak asidik pH'da (pH=4) çalışmıştır.

5.3.3 Ön işleme tabi tutulmuş yeşil çay atığı ile RBBR giderimi

Ön işleme tabi tutulmuş yeşil çay atığı ile RBBR gideriminde en yüksek giderim 90. dakikada % 71 olarak belirlenmiş, adsorpsiyon kapasitesi 1.4114 mg/g ve giderim sonrası RBBR derişimi 28 mg/L olarak tespit edilmiştir (Şekil 5.5-5.7). Yeşil çayın çözeltiye renk ve bulanıklık vermesinin istenilen düzeyde önüne geçilemediğinden ve 90. dakikada boyarmadde derişimi neredeyse sabitlendiğinden 90. dakikadan sonra çalışmaya son verilmiştir. Ön işleme tabi tutulmuş yeşil çay ile RBBR'nin adsorpsiyonu çalışmalarında da yine diğer çalışmalarda olduğu gibi kör çözeltisi uygulamalarından yararlanılmıştır.

Weng vd. (2013), % 85 boyarmadde giderimi gerçekleştirmişlerdir. Ancak hem asidik pH'da (pH 2) hem de gerçek tekstil atık suyu ile çalışmışlardır. Gerçek tekstil atık suyu çok sayıda boyarmadde çeşidini içerdiğinden ve tüm boyarmaddeleri de gideren adsorbent çeşidi ve parametrelerin tespiti zor olduğu göz önünde bulundurulduğunda başarılı sonuç elde etmişlerdir.

5.3.4 Ön işleme tabi tutulmuş kahve telvesi ile RBBR giderimi

Kahve telvesinin ön işleme tabi tutulma aşamasında 30 kere saf su ile kaynatılıp yıkanmasına rağmen renk ve bulanıklığında hiçbir azalma gözlenememesi nedeniyle ön işleme tabi tutulmuş kahve telvesi ile RBBR giderimi yapılamamıştır. Kahve telvesi ile çalışılmaktan vazgeçilmiştir.

5.3.5 Ön işleme tabi tutulmuş kozalak ile RBBR giderimi

Ön işleme tabi tutulmuş kozalak ile RBBR gideriminde en yüksek giderim 150. dakikada % 22 olarak belirlenmiş, adsorpsiyon kapasitesi 0.4224 mg/g ve giderim sonrası RBBR derişimi 76 mg/L olarak tespit edilmiştir (Şekil 5.5-5.7). RBBR gideriminin çok yavaş gerçekleştiği ve giderimin çok düşük olduğu göz önünde bulundurularak 150. dakikadan sonra çalışmaya devam edilmemiştir. Ön işleme tabi tutulmuş kozalağın adsorplayıcı olarak kullanıldığı çalışmalarda kozalağın suya renk ve bulanıklık vermesi nedeniyle diğer katılarda da olduğu gibi kör çözeltisi kullanımına ihtiyaç duyulmuştur.

Geçgel ve Kolancılar (2012), çam kozalağından elde ettikleri aktif karbonla, % 100'e varan renk giderimi gerçekleştirmişlerdir. Ancak pH 2'de çalışmışlardır.

5.3.6 Ön işleme tabi tutulmuş ceviz kabuğu ile RBBR giderimi

Ön işleme tabi tutulmuş ceviz kabuğu ile RBBR gideriminde en yüksek giderim 150. dakikada % 4 olarak belirlenmiş, adsorpsiyon kapasitesi 0.0808 mg/g ve giderim sonrası RBBR derişimi 96 mg/L olarak tespit edilmiştir (Şekil 5.5-5.7). RBBR gideriminin çok yavaş gerçekleştiği ve giderimin çok düşük olduğu göz önünde bulundurularak 150. dakikadan sonra çalışmaya devam edilmemiştir.

Cao vd. (2014), modifiye edilmiş ceviz kabuğunu ile Reactive Brilliant Red K-2BP boyarmaddesini % 100 oranında gidermişlerdir. Ancak yüksek sıcaklıkta çalışmışlardır (40 °C). Dahri vd. (2014), Malachite Green boyarmaddesini, ceviz kabuğunu adsorbent

olarak kullanarak, 135 dakikada, 100 mg/L başlangıç derişiminde çözeltide bulunan boyarmaddeyi % 45 oranında gidermişler ve adsorpsiyon kapasitesini 54.5 mg/g olarak tespit etmişlerdir.

5.3.7 Ön işleme tabi tutulmuş zeytin çekirdeği ile RBBR giderimi

Ön işleme tabi tutulmuş zeytin çekirdeği ile RBBR gideriminde en yüksek giderim 150. dakikada % 6 olarak belirlenmiş, adsorpsiyon kapasitesi 0.1212 mg/g ve giderim sonrası RBBR derişimi 94 mg/L olarak tespit edilmiştir (Şekil 5.5-5.7). RBBR gideriminin çok yavaş gerçekleştiği ve giderimin çok düşük olduğu göz önünde bulundurularak 150. dakikadan sonra çalışmaya devam edilmemiştir.

5.3.8 Ön işleme tabi tutulmuş kağıt atığı ile RBBR giderimi

Ön işleme tabi tutulmuş kağıt atığı ile RBBR gideriminde en yüksek giderim 90. dakikada belirlenmiş, giderim sonrası RBBR derişimi 59 mg/L olarak tespit edilmiştir (Şekil 5.5-5.7). Kağıt atığının zaman zaman RBBR'yi adsorbe ettiği yer yer RBBR'yi desorbe ettiği gözlenmiştir. Ön işleme tabi tutulmanın kağıt atığının yapısının bozularak, adsorpsiyon yeteneğini zayıflatmış olabileceği, bu durumun da kağıt atığının düzensiz ve az miktarlarda RBBR'yi adsorbe etmesine neden olduğu düşünülmüştür. şekil 5.5'den de görülebileceği gibi, çözeltideki RBBR derişiminin bir artıp bir azalması nedeniyle, adsorpsiyon kapasiteleri ve RBBR giderim yüzdeleri anlamlı veriler olarak elde edilememiştir.

5.3.9 Ön işleme tabi tutulmuş limon kabuğu ile RBBR giderimi

Ön işleme tabi tutulmuş limon kabuğu ile RBBR gideriminde en yüksek giderim 150. dakikada % 43 olarak belirlenmiş, adsorpsiyon kapasitesi 1.8652 mg/g ve giderim sonrası RBBR derişimi 57 mg/L olarak tespit edilmiştir (Şekil 5.5-5.7). 60. dakikada ön işlemlide % 40 iken ön işlemsizde % 64 RBBR giderimi gerçekleştirilmiştir. Ön işleme tabi tutulmak limon kabuğunun optimum temas süresini uzatmıştır. Ön işlemli ile ön işlemsiz limon kabuğunun 60. dakikadaki boyarmadde giderim yüzdeleri de göz önünde

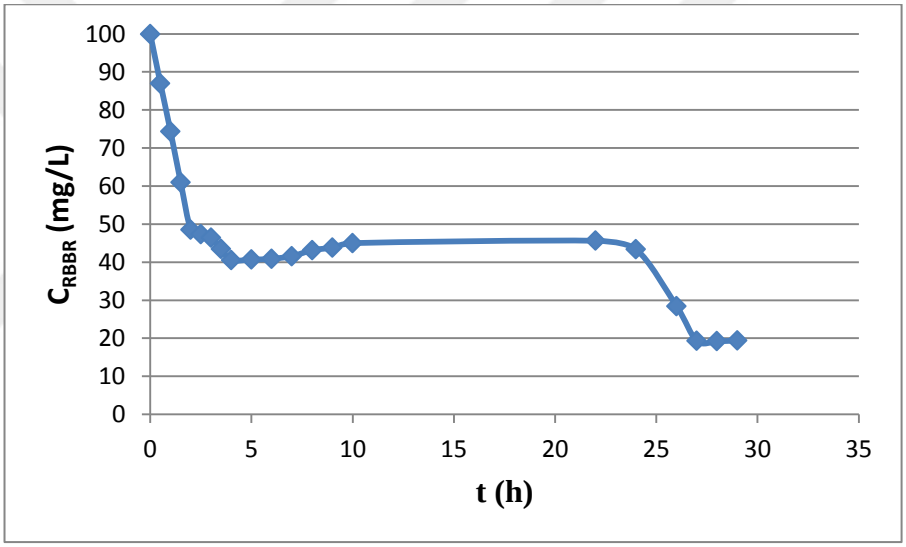
bulundurularak, ön işleme tabi tutma çalışmaları maliyetli bulunmuştur. Bu nedenle tekstil endüstrilerinde, ön işleme tabi tutulmamış limon kabuğu ile çalışmanın daha avantajlı olduğuna karar verilmiştir. Ön işleme tabi tutulmuş limon kabuğunun adsorplayıcı olarak kullanıldığı çalışmalarda limon kabuğunun suya tolere edilebilir düzeyde varla yok arası renk ve bulanıklık vermesine rağmen, ön işlemsiz çalışma sonuçları ile kıyaslama yapabilmek adına kör kullanımına ihtiyaç duyulmuştur.

5.4 Likenin RBBR Boyarmaddesini Biyosorplaması ile RBBR Giderimi

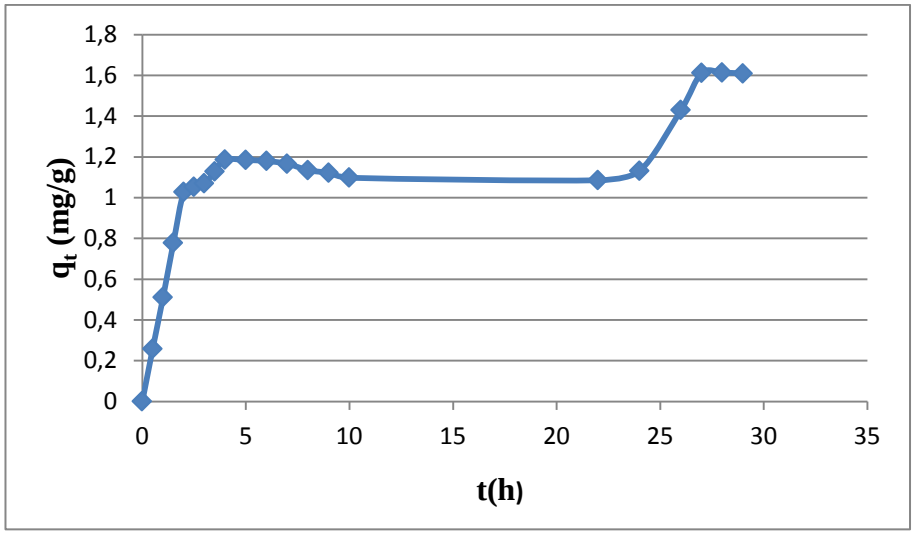
Ön işleme tabi tutulmayan likenin RBBR çözeltisine aşırı derecede renk ve bulanıklık vermesi nedeniyle, biyosorplama çalışması yapılmamıştır. Likenin ön işleme tabi tutulurken defalarca saf su ile yıkanması ve 87 kere saf su ile suyu değiştirilerek kaynatılması gerekmiştir. Son kaynatma suyu berraklaşınca ve absorbans değeri sıfıra oldukça yaklaşınca kaynatmaya son verilmiş, likenler süzülerek etüvde 48 h kurutulmuş, kurutma sonrası blender setinde öğütülmüş, öğütme sonrası elenmiş ve son olarak da korunaklı olarak muhafaza edilerek gerektiğinde deneylerde kullanılmıştır. Ön işleme tabi tutulmuş likenler ile RBBR gideriminde en yüksek giderim 27. Saatte % 81 olarak belirlenmiş, biyosorpsiyon kapasitesi 1.6112 mg/g ve giderim sonrası RBBR derişimi 19 mg/L olarak tespit edilmiştir. Deney verileri EK 8'de, grafikleri şekil 5.8, şekil 5.9 ve şekil 5.10'da verilmiştir. Ön işleme tabi tutulmuş likenin biyosorplayıcı olarak kullanıldığı çalışmalarda, likenin suya ve çözeltiye tolere edilemez düzeyde renk ve bulanıklık vermesi nedeniyle kör kullanımına ihtiyaç duyulmuştur. RBBR giderim yüzdesinin yüksek olmasına rağmen, ön işlemlerin uzun sürmesi vb. nedenlerden ötürü likenlerin biyosorplayıcı olarak kullanılması yöntemi maliyetli bulunmuştur.

Literatürdeki çalışmalar arasında, RBBR boyarmaddesinin herhangi bir liken türü ile giderimi yer almamaktadır. Bu nedenle, bu bölümdeki bulgular için, literatür bulguları ile kıyaslama imkanı bulunamamıştır. Ancak, likenlerin, alg ve mantarların yaşam birlikteliğine (mutualist yaşam) verilen isim olduğu göz önünde bulundurularak, bu çalışma sonuçları, alg ve mantarlar ile yapılan çalışma sonuçları ile kıyaslanmıştır. Ergene vd. (2009), *Scenedesmus quadricauda* isimli yeşil algleri $CaCl_2$ ve sodyum aljinat jel boncuklarında tutuklayarak elde ettikleri tutuklanmış aktif *Scenedesmus*

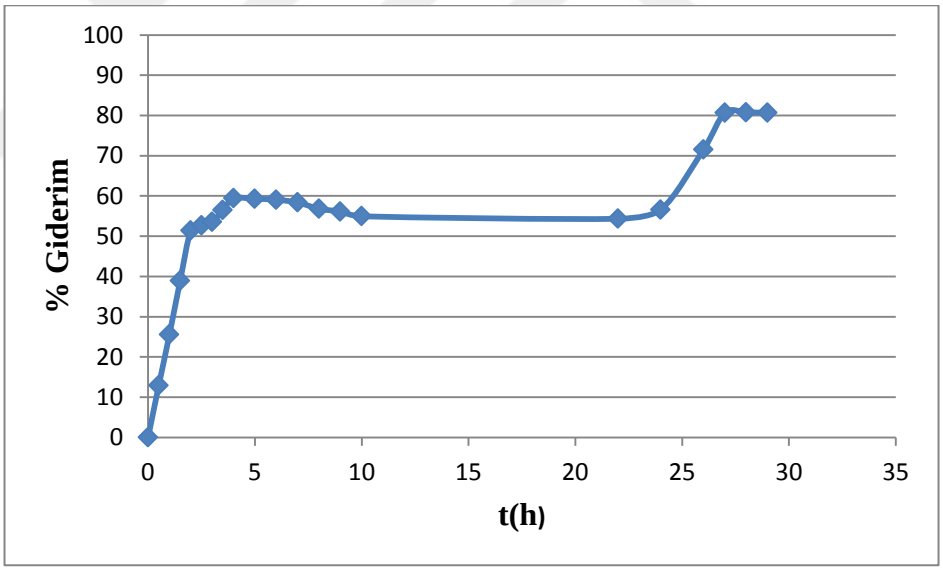
quadricauda ile sulu çözeltisindeki RBBR boyarmaddesini biyosorbe etmişlerdir. 300 dakikada, 48.3 mg/g biyosorpsiyon kapasitesi kaydetmişlerdir. Iqbal ve Saeed (2007), *Phanerochaete chrysosporium* isimli basidiomiset beyaz çürükçül mantarını lif kabağı (lif süngeri) ile tutuklayarak elde ettikleri biyokütle ile RBBR boyarmaddesini biyosorbe etmişlerdir. Daha sonra bir de serbest mantar biyokütlesi ile RBBR'yi biyosorbe etmişlerdir. Lif kabağına tutuklanmış çürükçül mantarlar ile yaptıkları çalışmada 70 mg/g, serbest mantar biyokütlesi ile yaptıkları çalışmada ise 55 mg/g biyosorpsion kapasitesi kaydetmişlerdir. Hem Ergene vd. (2009), hem de Iqbal ve Saeed (2007), giderim yüzdesini hesaplamamışlardır.



Şekil 5.8 Ön işleme tabi tutulmuş liken (*Pseudevernia furfuracca*) temas süresinin RBBR'nin derişimine etkisi (C_0=100 mg/L, pH_0=6, 150 rpm, 30 °C ve $C_{biyosorplayıcı}$=50 g/L)



Şekil 5.9 Ön işleme tabi tutulmuş liken (*Pseudevernia furfuracca*) temas süresinin RBBR'nin biyosorpsiyon kapasitesine etkisi (C_0=100 mg/L, pH_0=6, 150 rpm, 30 °C ve $C_{biyosorplayıcı}$=50 g/L)



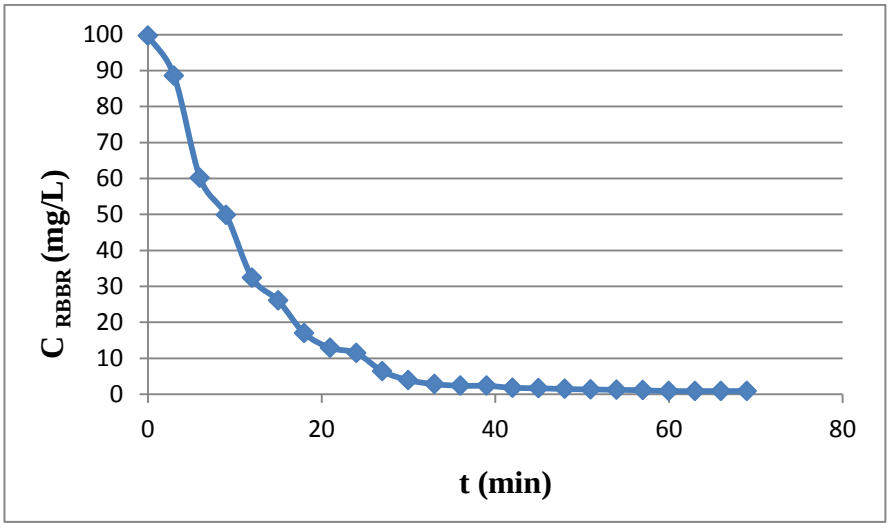
Şekil 5.10 Ön işleme tabi tutulmuş liken (*Pseudevernia furfuracca*) temas süresinin RBBR'nin giderim yüzdesine etkisi (C_0=100 mg/L, pH_0=6, 150 rpm, 30 °C ve $C_{biyosorplayıcı}$=50 g/L)

5.5 RBBR Boyarmaddesinin Ozonlama ile Giderimi

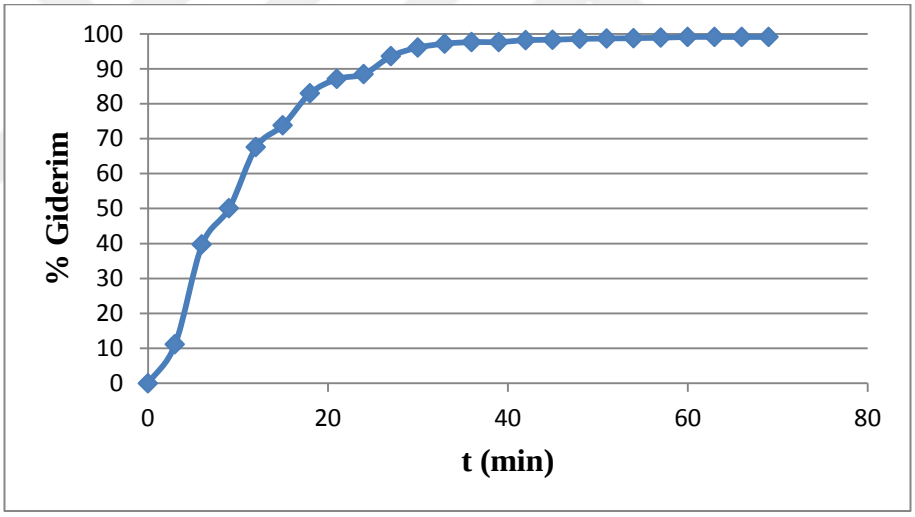
5 g/h ozon debili ozon jeneratörü ile gerçekleştirilen ozonlama işlemi sonucunda, 48. dakikada % 99 RBBR giderimi sağlanmıştır. Ancak 33. dakikadan itibaren son RBBR derişimin fazla değişmediği ve 33. dakikada % 98 RBBR gideriminin elde edilmesi ve maliyet faktörleri de göz önünde bulundurulduğunda, optimum giderim süresinin 33. dakika olduğuna kanaat getirilmiştir. Ozonlama yöntemiyle RBBR giderim sonuçları EK 9'da, grafikleri şekil 5.11-5.12'de verilmiştir.

Fanchiang ve Tseng (2009), 5.328 g/h (88.8 mg/min) ozon debisi ile çalışarak, RBBR boyarmaddesinin 100 mg/L'lik çözeltisinin derişimini 20 mg/L'ye düşürerek 10 dakikada % 80 oranında boyarmadde giderimi gerçekleştirmişlerdir. Erol ve Özbelge (2008), 150 L/h ozon debisi ile çalışarak, 30 dakikada, Acid Red 151 (AR-151) boyarmaddesinin % 98 ve Remazol Brilliant Blue R (RBBR) boyarmaddesinin % 99 giderimini gerçekleştirmişlerdir. Song vd. (2008), 20 mL/min ozon debisi ile çalışarak 30 dakikada, % 30 RBBR giderimi gerçekleştirmişlerdir.

Ozon, yüksek enerjili ve kararsız bir bileşik olduğundan, boyarmadde çözeltisi ile temas ettiğinde, hızla boyarmaddelerin yapısında bulunan klorlu hidrokarbonların, fenollerin, pestisitlerin ve aromatik hidrokarbonların parçalanmasına yol açar (Kocaer ve Alkan 2002). Bu nedenle, hem bu çalışmada hem de literatürdeki çalışmalarda, diğer yöntemlere kıyasla, daha kısa sürede daha yüksek RBBR giderimi elde edilmiştir. Ancak, boyarmaddenin bağlarının kırılması ile birlikte ortaya çıkan küçük renksiz moleküllerin kanserojenik ve toksik etkilere neden olabileceği ihtimalinin de göz ardı edilmemesi gerekmektedir (Kocaer ve Alkan 2002).



Şekil 5.11 Ozonlama ile RBBR gideriminde, çözeltideki RBBR'nin zamana göre değişimi (C_0=100 mg/L, pH_0=6, 5 g/h ozon debisi ve 30 °C)



Şekil 5.12 Ozonlama ile RBBR gideriminde, çözeltideki RBBR giderim yüzdesinin zamana göre değişimi (C_0=100 mg/L, pH_0=6, 5 g/h ozon debisi ve 30 °C)

5.6 Adsorpsiyon ve Biyosorpsiyon İzotermlerinin Çizilmesi

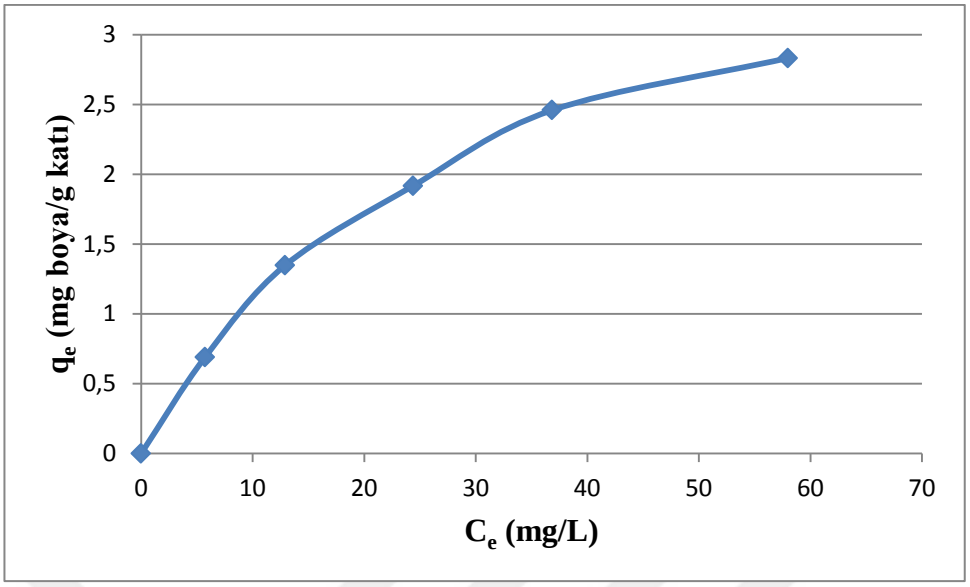
Adsorpsiyon ve biyosorpsiyon izotermlerinin çizilmesi ve bu izotermlerin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon/biyosorpsiyon denge modellerinden hangisine daha fazla uyduğunun belirlenmesi amacıyla; 5 farklı derişimde (40, 80, 120, 160 ve 200 mg/L)

hazırlanan boyarmadde çözeltileri ile 30 ^{o}C sıcaklıkda deneyler gerçekleştirilmiştir. İzoterm çalışmaları yumurta kabuğu ve liken ile gerçekleştirilmiştir.

5.6.1 Ön işleme tabi tutulmayan yumurta kabuğu için adsorpsiyon izotermlerinin çizilmesi

RBBR boyarmaddesinin adsorpsiyon izotermlerinin çizilmesi için 30 ^{o}C sıcaklıkta gerçekleştirilen deneylere ait veriler EK 4'te verilmiştir. RBBR-Yumurta kabuğu ikilisine ait adsorpsiyon izotermleri şekil 5.13'teki gibidir. RBBR–ön işleme tabi tutulmamış yumurta kabuğu ikilisi için 30 ^{o}C sıcaklıkta çizilen doğrusallaştırılmış Langmuir ve Freundlich izotermleri EK 10 - çizelge 1'de verilmiştir. EK 10'daki verilerden ve çizelge 1'den de anlaşılacağı üzere, RBBR'nin ön işleme tabi tutulmayan yumurta kabuğu ile adsorpsiyonu Frenundlich denge modelinden (R^2=0.9783) daha çok Langmuir denge modeline (R^2=0.9990) uymaktadır.

Yari vd. (2015) ve Pramanpol ve Nitayapat (2006) çalışmalarının Freundlich denge modeline (sırayla R^2=0.8700 ve R^2= 0.9980), Arami vd. (2006) çalışmalarının Redlich-Petersondenge modeline (Direct Red 80 için R^2=0.9932 ve Acid Blue 25 için R^2= 0.9936), Elkady vd. (2011) ise çalışmalarının Langmuir denge modeline (R^2=0.9956) uyduğunu belirtmişlerdir. Yari vd. (2015) 80 mesh, Pramanpol ve Nitayapat (2006) 0.25-0.425mm, Arami vd. (2006) 0.125 mm parçacık boyutunda yumurta kabuğu kullanmışlardır. Bu çalışmada 1000-2000 µm yumurta kabuğu kullanılmış ve çalışmanın Langmuir denge modeline uyduğu görülmüştür. Yumurta parçacığı boyutu küçüldükçe, öğütmeye ve bununla birlikte mikrogözenekliliğin artmasına bağlı olarak, boyarmaddenin yumurta kabuğuna adsorpsiyonunun Langmuir denge modeline uygunluğunun arttığı düşünülmektedir. Elkady vd. (2011), alijinat ve polivinil alkol karışımını tavuk yumurtası kabuğuna tutuklayarak yumurta kabuğunu direk adsorbent olarak kullanmadığından bu kıyaslamanın dışında tutulmuştur.



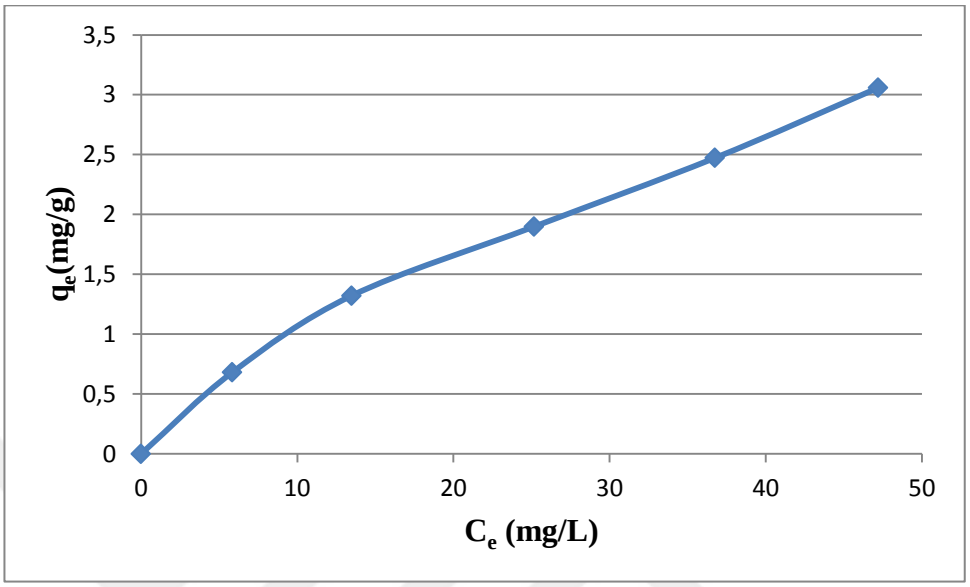
Şekil 5.13 RBBR – ön işleme tabi tutulmamış yumurta kabuğu ikilisinin adsorpsiyon izotermleri (T=30 °C)

5.6.2 Ön işleme tabi tutulan liken için adsorpsiyon izotermlerinin çizilmesi

RBBR boyarmaddesinin biyosorpsiyon izotermlerinin çizilmesi için 30 ^{o}C sıcaklıkta gerçekleştirilen deneylere ait veriler EK 8'de verilmiştir. RBBR-Liken ikilisine ait biyosorpsiyon izotermleri şekil 5.14'teki gibidir. RBBR–ön işleme tabi tutulmuş liken ikilisi için 30 ^{o}C sıcaklıkda elde edilen doğrusallaştırılmış Langmuir ve Freundlich izotermleri EK 10 – çizelge 2'de verilmiştir. EK 10'daki verilerden ve çizelge 2'den de anlaşılacağı üzere, RBBR'nin ön işleme tabi tutulan liken ile biyosorpsiyonuna ait izoterm Freundlich denge modelinden (R^2=0.9967) daha çok Langmuir denge modeline (R^2=0.9977) uymaktadır.

Ergene vd. (2009), *Scenedesmus quadricauda* isimli yeşil algleri $CaCl_2$ ve sodyum aljinat jel boncuklarında tutuklayarak yaptıkları çalışmanın Langmuir (R^2=0.9941) ve Dubinin-Radushkevich (R^2=0.9990) denge modeline uyduğunu görmüşlerdir. Iqbal ve Saeed (2007), *Phanerochaete chrysosporiu*m isimli basidiomiset beyaz çürükçül mantarını lif kabağı (lif süngeri) ile tutuklayarak elde ettikleri biyokütle ile yaptıkları çalışmanın Langmuir (R^2=0.9950) denge modeline uyduğunu görmüşlerdir. Bu sonuçlardan yola çıkılarak; alg, mantar ve liken gibi biyokütlelerin

mikrogözenekliliğinin fazla olması nedeniyle, bu biyokütleler ile yapılan biyosorpsiyon çalışmalarının Langmuir denge modeline uyduğu düşünülmektedir.



Şekil 5.14 RBBR – ön işleme tabi tutulmuş liken ikilisinin biyosorpsiyon izotermleri (T=30 °C)

Çizelge 5.1 Katıların Langmuir ve Freundlich denge modellerine uygunluğunun karşılaştırması

Çalışma	Boyarmadde	Katı	Langmuir			Freundlich		
			Q^0 (mg/g)	K (L/mg)	R^2	n	K_F $(L/mg)^{(1/n)}$	R^2
Bu çalışma	RBBR	Yumurta kabuğu	4.4743	0.0320	0.9990	1.6250	0.2559	0.9783
Pramanpol ve Nitayapat (2006)	C.I. Reactive Yellow 205	Yumurta kabuğu	30.96	1.1333	0.9206	2.7600	13.0900	0.9980
Arami vd. (2006)	Direct Red 80	Yumurta kabuğu	0.1236	353.357	0.7843	5.7904	0.2110	0.8645
	Acid Blue 25	Yumurta kabuğu	1.7360	49.261	0.9179	4.7326	2.3310	0.9296
Bu çalışma	RBBR	Liken	4.9701	0.0270	0.9977	1.4263	0.2022	0.9967
Ergene vd. (2009)	RBBR	Alg	68.000	0.065	0.9941	1.0300	1.1300	0.9361
Iqbal ve Saeed (2007)	RBBR	Beyaz çürükçül mantar	98.800	0.109	0.9950	2.5900	12.8300	0.9290

5.7 Adsorpsiyon ve Biyosorpsiyon Kinetiği

RBBR boyarmaddesi–ön işleme tabi tutulmamış yumurta kabuğu ve RBBR boyarmaddesi–ön işleme tabi tutulmuş liken ikililerinin adsorpsiyon ve biyosorpsiyon kinetiğinin hangi hız denklemine uyduğunun belirlenmesi ve adsorpsiyon hız sabitlerinin bulunması için deneyler gerçekleştirilmiştir.

5.7.1 Ön işleme tabi tutulmayan yumurta kabuğu için adsorpsiyon kinetiği

RBBR boyarmaddesinin ön işleme tabi tutulmamış yumurta kabuğu ile adsorpsiyon kinetiğinin hangi hız denklemine uyduğunun belirlenmesi amacıyla, 50 g/L adsorplayıcı derişiminde gerçekleştirilen kinetik deneylerinde, çözeltilerden 300 dakika boyunca 30 dakika aralarla numune alınarak analizlenmiştir. Deney verileri EK 4'te ve hesaplamalar EK 11'de sunulmuştur.

2.8; 2.9 ve 2.10 no'lu denklemler kullanılarak psödo-birinci-mertebe hız modeli, psödo-ikinci-mertebe hız modeli veya partikül içi difüzyon modeline uyumun kontrolü ve hız sabitlerinin eldesi için çizilecek log (q_e-q_t)- t grafiği, (t/q_t)- t grafiği ve q_t-$\sqrt{t}$ grafiğinde gerekli olacak veriler, hesaplamalar ve çizilen grafikler EK 11'de verilmiştir. EK 11-a'da verilen şekil 8-10 yardımıyla belirlenen psödo-birinci-mertebe; psödo-ikinci-mertebe ve partikül içi difüzyon hız sabitleri çizelge 5.2'de verilmiştir. çizelge 5.2 incelendiğinde, deneysel verilerle modelin uyumunu ifade eden R^2 değerinin en yüksek oluşu ve $q_{e(deneysel)}$ ve $q_{e(hesaplanan)}$ bulgularının uyumu görülmektedir. Buna göre, RBBR boyarmaddesinin ön işleme tabi tutulmamış yumurta kabuğu ile adsorpsiyon kinetiğinin yalancı-ikinci-mertebe hız denklemine uyduğu bulunmuştur.

Hem Arami vd. (2006) (Direct Red 80 için R^2=0.9497 ve Acid Blue 25 için R^2= 0.9209), hem de Elkady vd. (2011) (R^2=0.9800) boyarmaddenin yumurta kabuğuna adsorpsiyonunun, psödo-ikinci mertebe hız modeline uyduğunu bulmuşlardır.

5.7.2 Ön işleme tabi tutulmuş liken için biyosorpsiyon kinetiği

RBBR boyarmaddesinin ön işleme tabi tutulmuş liken ile biyosorpsiyon kinetiğinin hangi hız denklemine uyduğunun belirlenmesi amacıyla, 50 g/L biyosorplayıcı derişiminde gerçekleştirilen kinetik deneylerinde, çözeltilerden 31 saat boyunca belirli zaman aralıklarında örnek alınarak analizlenmiştir. Deney verileri EK 8'de ve hesaplamalar EK 11-b'de sunulmuştur.

2.8; 2.9 ve 2.10 no'lu denklemler kullanılarak psödo-birinci-mertebe hız modeli, psödo-ikinci-mertebe hız modeli veya partikül içi difüzyon modeline uyumun kontrolü ve hız sabitlerinin eldesi için çizilecek log (q_e-q_t) - t grafiği, (t/q_t) - t grafiği ve q_t- $\sqrt{t}$ grafiğinde gerekli olacak veriler, hesaplamalar ve çizilen grafikler EK 11-b'de verilmiştir. EK 11-b'de verilen şekil 11-13 yardımıyla belirlenen psödo-birinci-mertebe; psödo-ikinci-mertebe ve partikül içi difüzyon hız sabitleri çizelge 5.2'de verilmiştir. çizelge 5.2 incelendiğinde, deneysel verilerle modelin uyumunu ifade eden R^2 değerinin en yüksek oluşu ve $q_{e(deneysel)}$ ve $q_{e(hesaplanan)}$ bulgularının uyumu görülmektedir. Buna göre, RBBR boyarmaddesinin ön işleme tabi tutulmuş liken ile biyosorpsiyon kinetiğinin psödo-ikinci-mertebe hız denklemine uyduğu bulunmuştur.

Hem Ergene vd. (2009) (R^2=1.0000), hem de Iqbal ve Saeed (2007) (R^2=0.9970) boyarmaddenin biyokütleye biyosorpsiyonunun, psödo-ikinci mertebe hız modeline uyduğunu bulmuşlardır.

Çizelge 5.2 RBBR boyarmaddesi için elde edilen psödo-birinci-mertebe, psödo-ikinci-mertebe ve partikül içi difüzyon hız sabitleri (C_o=100 mg/L, T=30 ^oC, N=150 rpm)

Çalışma	Boyarmadde	Katı	$C_{Ads.}$ (g/L)	q_e (den.)	Psödo-birinci-mertebe hız modeli			Psödo-ikinci-mertebe hız modeli			Partikül içi difüzyon modeli	
					k_1 (dk^{-1})	q_e (hes.)	R^2	k_2 (g/mg dk)	q_e (hes.)	R^2	K_i (mg/g dk)	R^2
Bu çalışma	RBBR	Yumurta kabuğu	50	1.6134	0.3002	1.4598	0.9588	0.2880	1.6128	0.9933	0.1516	0.9615
Arami vd. (2006)	Direct Red 80 ve Acid Blue 25	Yumurta kabuğu	0.80 0.16	161.29 714.29	0.0187 0.1087	0.0224 0.2936	0.9009 0.8549	2.6971 0.3858	0.03004 0.20570	0.9497 0.9209	- -	- -
Elkady vd. (2011)	Remazol Reactive Red 198	Yumurta kabuğu	10	3.36	0.0155	6.1	0.8390	0.001734	3.4	0.9800	-	-
Bu çalışma	RBBR	Liken	50	1.6112	0.0001	0.7494	0.3934	0.0106	1.3152	0.9540	320.3724	0.5457
Ergene vd. (2009)	RBBR	Alg	0.0534	45.7	0.00005	44.3	0.9468	0.0240	45.7	1.0000	-	-
Iqbal ve Saeed (2007)	RBBR	Beyaz çürükçül mantar	1.00	68.53	-0.063	34.95	0.9070	0.0035	69.45	0.9970	-	-

5.8 RBBR Boyarmaddesinin Giderimine Boyarmadde Başlangıç pH'ı Etkisi

RBBR boyarmaddesinin giderimine, başlangıç pH'ının etkisini tespit edebilmek amacıyla adsorpsiyon, biyosorpsiyon ve ozonlama yöntemlerinde asidik, nötral ve bazik başlangıç pH'larında çalışılmıştır. Adsorpsiyonda yumurta kabuğu, yeşil çay ve limon kabuğu ile boyarmadde giderimi incelenmiştir. Biyosorpsiyonda likenle ve ozonlamada 5 g/h ozon debisiyle çalışılmıştır. Adsorpsiyon ve biyosorpsiyon yönteminde kullanılan katıların boyarmadde giderim performanslarını kıyaslayabilmek adına ortak sürede çalışılmaya ihtiyaç duyulmuştur. Bunun için tüm katılarla pH 2, 6 (çözeltinin doğal pH'ı) ve 10'da; hem katıların kendi giderim optimum sürelerinde (yeşil çay atığı t_d=90 min, limon kabuğu t_d=60 min, liken t_d=27 h) hem de yumurta kabuğunun giderim optimum süresi olan 2 saatte çalışılmıştır (Şekil 5.15-5.18). Ozonlama yönteminde ve yumurta kabuğu ile adsorpsiyon yönteminde ise sadece kendi optimum sürelerinde (ozonlama t_d=33 min, yumurta kabuğu t_d=120 min) çalışılmıştır (Şekil 5.15-5.19).

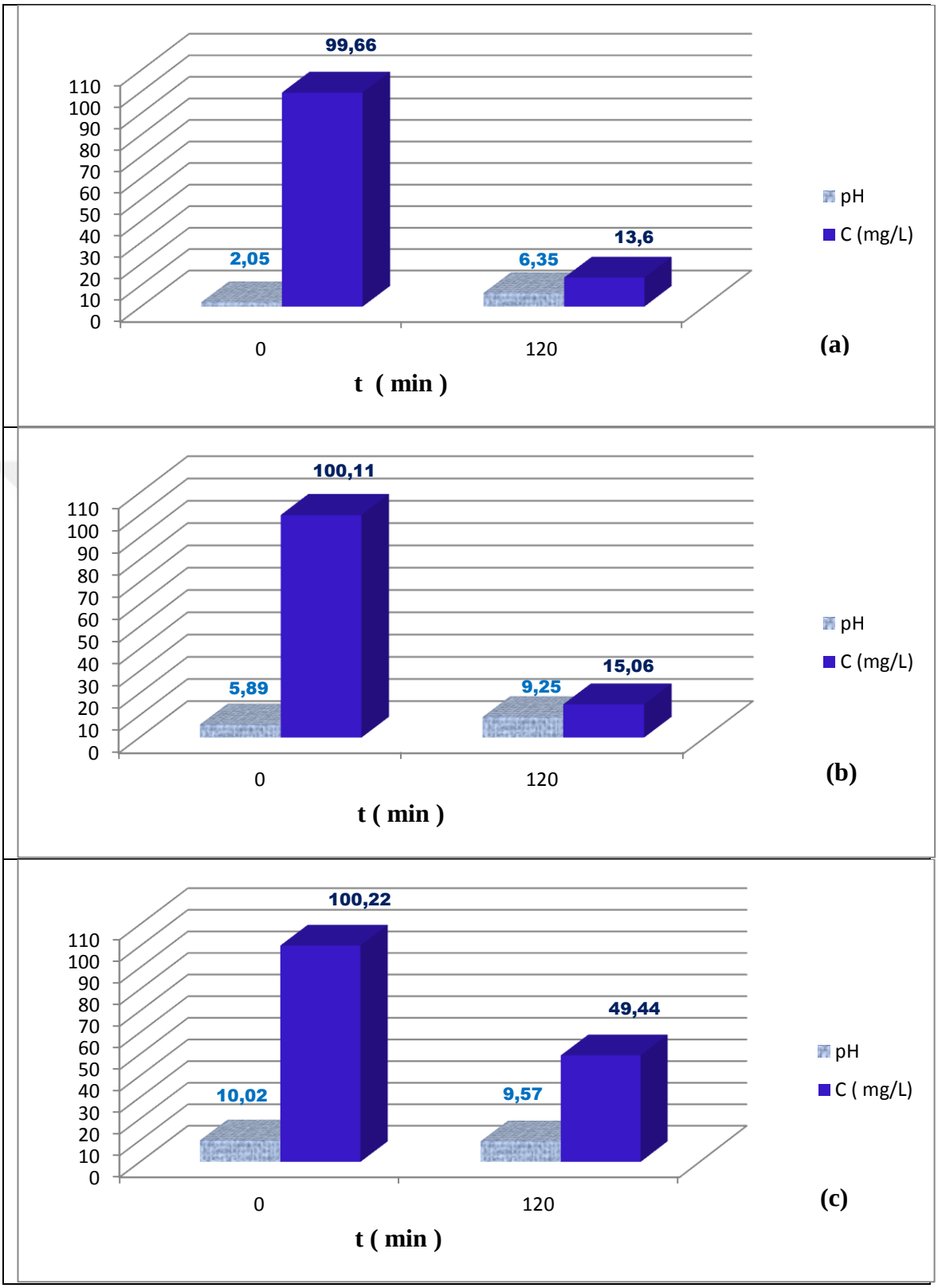
Çizelge 5.3'den de görüldüğü üzere; adsorpsiyon, biyosorpsiyon ve ozonlama yöntemi ile RBBR giderim çalışmalarında yüksek giderim sağlanmıştır. Ancak yumurta kabuğu ile yapılan çalışmalarda hem asidik pH'da hem de nötral pH'da oldukça yakın değerlerde RBBR giderimi gerçekleşmesi nedeniyle, hem maliyet açısından hem de çevrenin pH'ının nötrale yakın tutulabilmesi açısından tekstil endüstrilerinde nötral pH'da RBBR giderimi yapmak daha avantajlı olacaktır. Buna ek olarak ozonlama yöntemi ile en yüksek RBBR gideriminin, uç pH değerlerinde (asidik ve bazik pH değerlerinde) gerçekleştiği görülmüştür. Ancak yine yumuta kabuğunda olduğu gibi ozonlama yöntemiyle RBBR gideriminde de, hem asidik pH'da, hem bazik pH'da, hem de nötral pH'da oldukça yakın değerlerde RBBR giderimi gerçekleşmesi nedeniyle; hem maliyet açısından hem de çevrenin pH'ının nötrale yakın tutulabilmesi açısından tekstil endüstrilerinde nötral pH'da RBBR giderimi yapmak daha avantajlı olacaktır.

Çizelge 5.3 pH'a bağlı boyarmadde giderim yüzdeleri

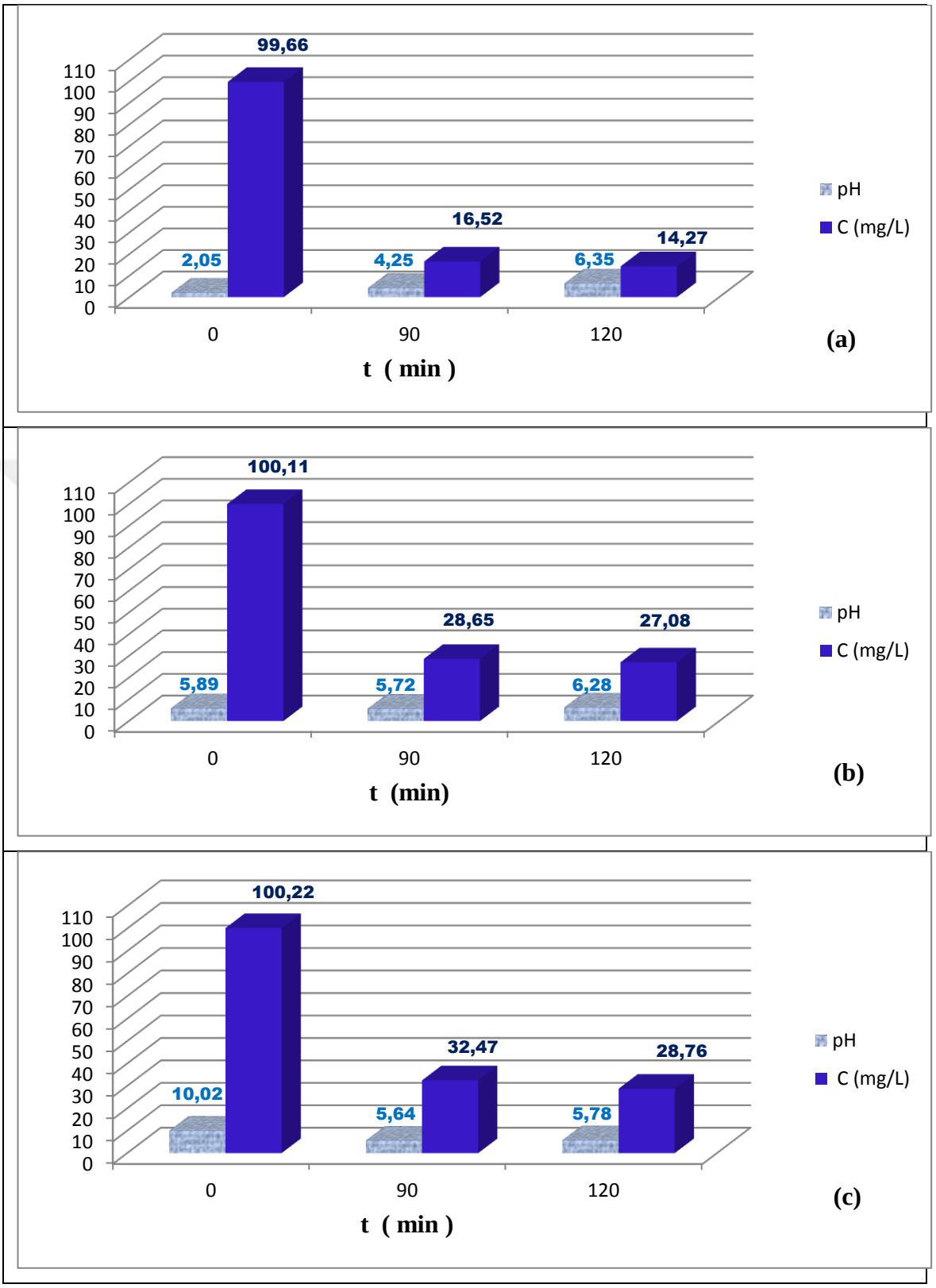
Yöntem	Çalışma	Boyarmadde	Katı	t (min)	pH_0	% Giderim
Adsorpsiyon	Bu çalışma	RBBR	Yumurta kabuğu	120	2	86
					6	85
					10	51
	Arami vd. (2006)	Direct Red 80 Acid Blue 25	Yumurta kabuğu	60	2	100 90
	Elkady vd. (2011)	Remazol Reactive Red 198	Yumurta kabuğu	180	1	98
	Yari vd. (2015)	Acid Orange 2	Yumurta kabuğu	90	3	74
					7	68
					11	40
	Bu çalışma	RBBR	Yeşil çay atığı	90	2	86
					6	73
					10	71
	Weng vd. (2013)	Remazol Navy RGB, Remazol Red RGB, Remazol Golden Yellow RGB, Remazol Blue RGB, Levafix Blue CA boyarmaddeleri karşımı bir arada (gerçek atık suda)	Yeşil çay atığı	1680	2	85

Çizelge 5.3 pH'a bağlı boyarmadde giderim yüzdeleri (devamı)

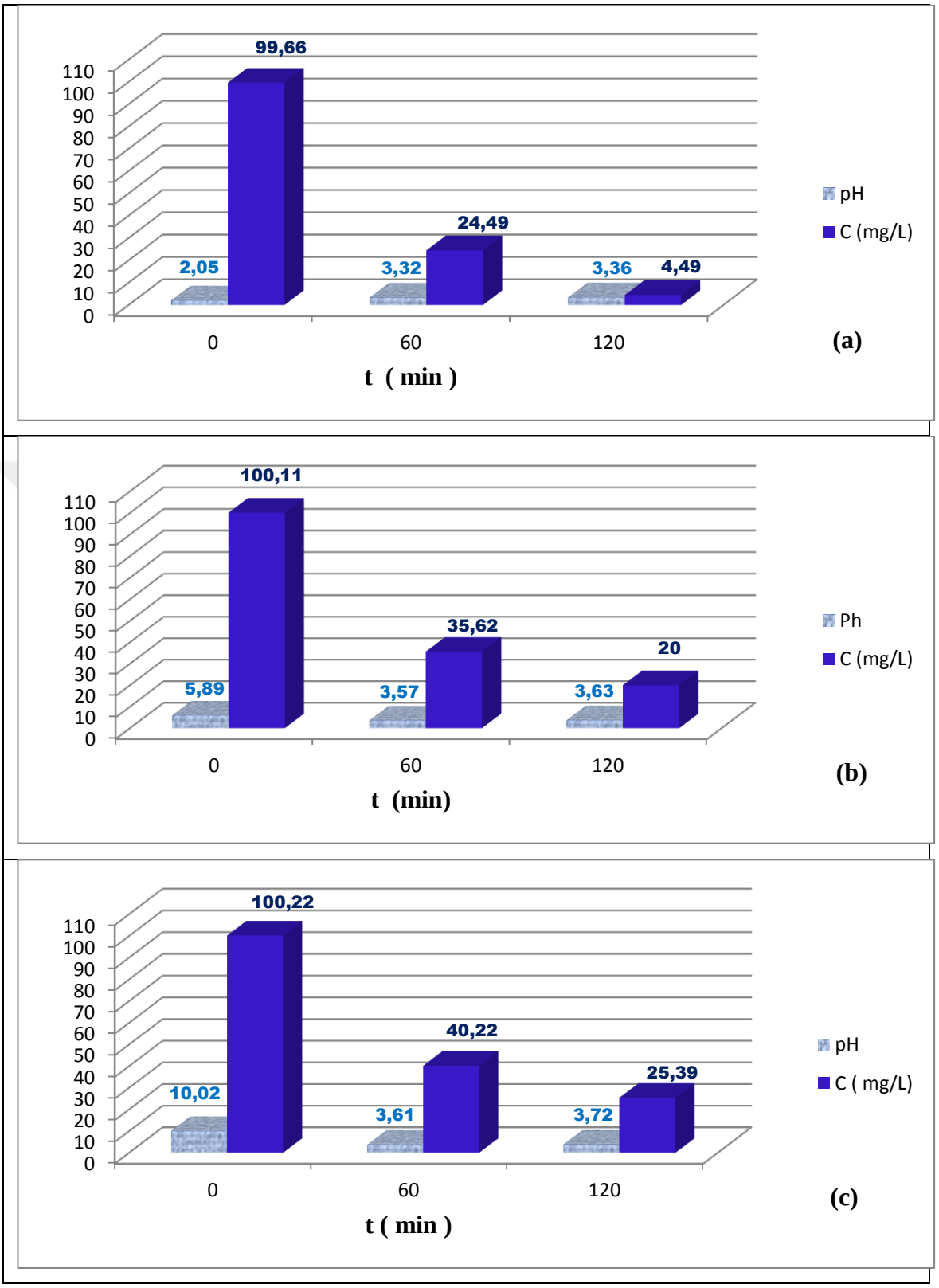
Yöntem	Çalışma	Boyarmadde	Katı	t (min)	pH_0	% Giderim
Adsorpsiyon	Bu çalışma	RBBR	Limon kabuğu	60	2	95
					6	80
					10	75
	Rahmat vd. (2016)	RBBR	Limon kabuğu	1440	6	96
Biyosorpsiyon	Bu çalışma	RBBR	Liken	1620	2	96
					6	81
					10	77
Ozonlama	Bu çalışma	RBBR	-	33	2	99
					6	97
					10	98
	Fanchiang ve Tseng (2009)	RBBR	-	-	-	80
	Erol ve Özbelge (2008)	Acid Red 151, RBBR	-	30	2.5	99 99
					7	98 99
					13	100 100
	Song vd. (2008)	RBBR	-	30	2	30
					8	98
					10	99



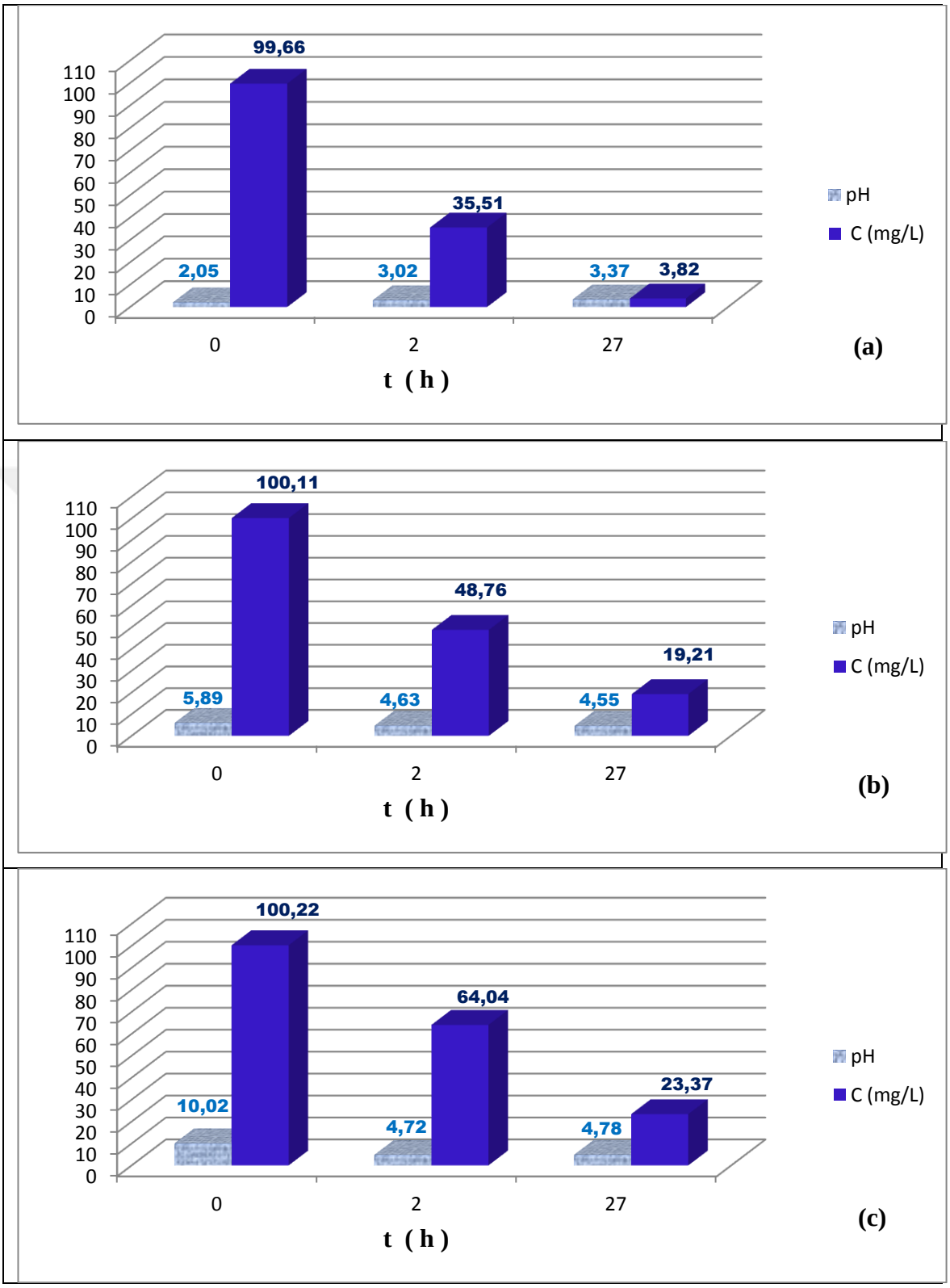
Şekil 5.15 Ön işleme tabi tutulmamış yumurta kabuğu ile RBBR'nin adsorpsiyonunda pH ve RBBR derişimindeki değişim (C_0=100 mg/L, 150 rpm, t_d=120 min, 30 °C ve $C_{adsorplayıcı}$=50 g/L) Çözelti başlangıç pH: a. pH:2, b. pH:6, c. pH:10



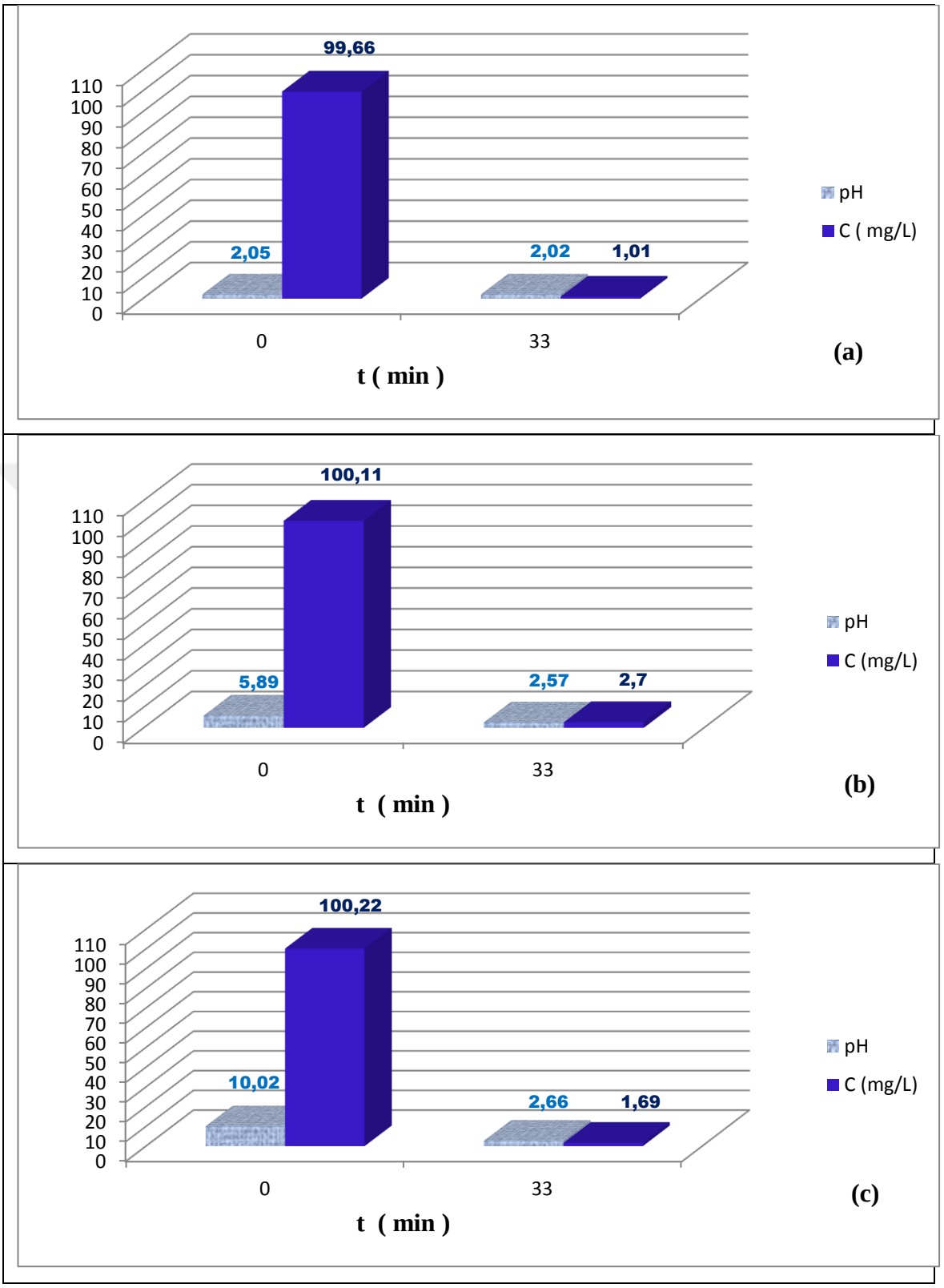
Şekil 5.16 Ön işleme tabi tutulmuş yeşil çay atığı ile RBBR'nin adsorpsiyonunda pH ve RBBR derişimindeki değişim (C_0=100 mg/L, 150 rpm, t_d=90 min, 30 °C ve $C_{adsorplayıcı}$=50 g/L) Çözelti başlangıç pH: a. pH:2, b. pH:6, c. pH:10



Şekil 5.17 Ön işleme tabi tutulmamış limon kabuğu ile RBBR'nin adsorpsiyonunda pH ve RBBR derişimindeki değişim (C_0=100 mg/L, 150 rpm, t_d=60 min, 30 °C ve $C_{adsorplayıcı}$=50 g/L) Çözelti başlangıç pH: a. pH:2, b. pH:6, c. pH:10



Şekil 5.18 Ön işleme tabi tutulmuş liken (*Pseudevernia furfuracca*) ile RBBR'nin biyosorpsiyonunda pH ve RBBR derişimindeki değişim (C_0=100 mg/L, 150 rpm, t_d=27 h, 30 °C ve $C_{biyosorplayıcı}$=50 g/L) Çözelti başlangıç pH: a. pH:2, b. pH:6, c. pH:10



Şekil 5.19 5 g/h debili ozonlama ile RBBR'nin gideriminde pH ve RBBR derişimindeki değişim (C_0=100 mg/L, q_{ozon} 5 g/h, t_d=60 min, ve 30 °C) Çözelti başlangıç pH: a. pH:2, b. pH:6, c. pH:10

5.9 RBBR Boyarmaddesinin Gideriminde Çözeltilerin KOİ Değerlerinin İzlenmesi

RBBR giderim işlemleri sonrasında, kimyasal oksijen ihtiyacındaki (KOİ) değişimi tespit etmek amacıyla giderim öncesi ve giderim sonrası KOİ değerleri ölçülmüştür. Ozonlama yöntemi ile RBBR giderimi öncesi ve sonrası değerlerine bakıldığında KOİ değerinin azaldığı görülmüştür. Renk giderimi en fazla olan yöntem ozonlama olmasına karşın, KOİ değerindeki düşüş beklenen ölçüde alınamamıştır. Bunun sebebinin, ozonlama sonrası oluşan daha küçük moleküllü bileşiklerin ortamda kirlilik yaratması olduğu düşünülmektedir. Ancak yumurta kabuğu, yeşil çay atığı, limon kabuğu ve liken ile RBBR giderimi sonrası KOİ değerlerinin arttığı görülmüştür. Adsorpsiyon ve biyosorpsiyon ile RBBR giderimi sonrası KOİ değerlerinin gerçekte düştüğü ancak yumurta kabuğunun yapısında bulunan kalsiyum, kalsiyum karbonat, fosfor, magnezyum, sodyum, potasyum, mangan, demir, bakır ve bazı organik maddelerin (Karagöz 2011); yeşil çayın yapısında bulunan flavonoller, theaflavinler, thearubiginler gibi polifenoller, kateşinler, amino asitler, metilksantinler, karbonihidratlar, proteinler, mineraller, uçucu maddeler, fenolik asitler, debsidler, kafein gibi kimyasal maddelerin (Çelik 2006); limon kabuğunun yapısında bulunan lignin, selüloz, hemi-selülöz, holoselüloz, sitrik asit, pektin, kül, karbonihidrat, indirgen şeker, protein ve yağ gibi maddelerin (Topal vd. 2011); likenin yapısında bulunan 2-hidroksi-4-metoksi-3,6-dimetil benzoik asit, atranorin, oksifosodik asit, virensik asit, ergosterol, ergesterol peroksit, likosterol, physodic asit, olivetoric asit ve oxyphysodic asit gibi bileşenlerin (Manrique ve Lopez 1991), çözeltiye geçmesi nedeniyle analizi güçleştirdiği ve cihazda yüksek KOİ değerleri okudunğu düşünülmektedir. RBBR giderimi öncesi ve sonrası KOİ değerleri çizelge 5.4-5.5-5.6'da görülmektedir.

Çizelge 5.4 Ozonlama yöntemi ile RBBR giderimi öncesi ve sonrası KOİ değerleri

Ozonlama Yöntemi							
RBBR Giderici Madde	**Başlangıç absorbans değeri**	**C_0 (mg/L)**	**$KOİ_0$**	**t (min)**	**Ozonlama sonrası absorbans değeri**	**C_t (mg/L)**	**$KOİ_t$**
Ozon	0.891	100.11	94	33	0.024	2.70	86

Çizelge 5.5 Adsorpsiyon yöntemi ile RBBR giderimi öncesi ve sonrası KOİ değerleri

Adsorpsiyon Yöntemi									
Katı	**Başlangıç absorbans değeri**	**C_0 (mg/L)**	**$KOİ_0$**	**t (min)**	**Adsorpsiyon sonrası toplam absorbans değeri**	**Adsorpsiyon sonrası kör absorbans değeri**	**Adsorpsiyon sonrası RBBR absorbans değeri (toplam – kör = RBBR)**	**C_t (mg/L)**	**$KOİ_t$**
Yumurta kabuğu	0.891	100.11	94	120	0.134	0	0.134	15.06	1000
Limon kabuğu	0.891	100.11	94	60	0.429	0.112	0.317	35.62	1500
	0.891	100.11	94	120	0.348	0.170	0.178	20.00	1500
Yeşil çay atığı	0.891	100.11	94	90	0.489	0.235	0.255	28.65	1115
	0.891	100.11	94	120	0.391	0.150	0.241	27.08	1198

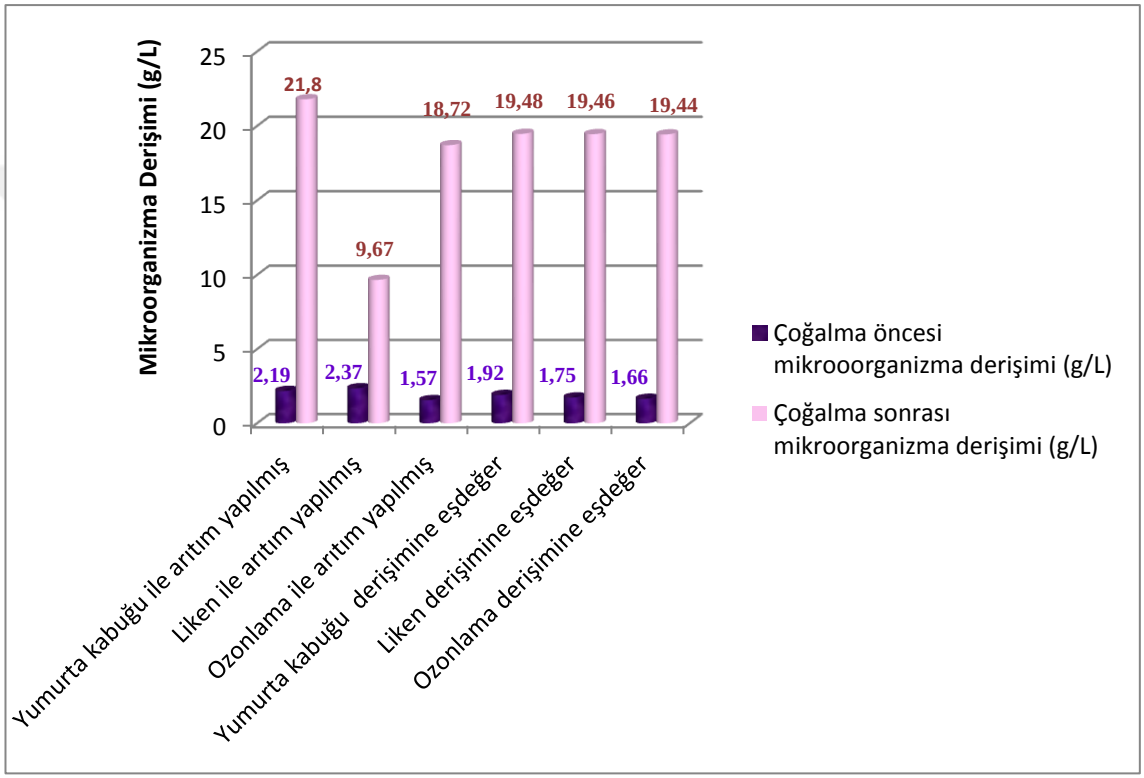
Çizelge 5.6 Biyosorpsiyon yöntemi ile RBBR giderimi öncesi ve sonrası KOİ değerleri

Biyosorpsiyon Yöntemi									
Katı	**Başlangıç absorbans değeri**	**C_0 (mg/L)**	**$KOİ_0$**	**t (h)**	**Biyosorpsiyon sonrası absorbans değeri**	**Biyosorpsiyon sonrası kör absorbans değeri**	**Biyosorpsiyon sonrası RBBR absorbans değeri (toplam – kör = RBBR)**	**C_t (mg/L)**	**$KOİ_t$**
Liken (*Pseudevernia furfuracca*)	0.891 0.891	100.11 100.11	94 94	2 27	0.455 0.444	0.021 0.273	0.434 0.171	48.76 19.21	218 466

5.10 RBBR Giderimi Yapılmış Çözeltilerde Mikroorganizma Üretme Çalışmaları

LB ortamı içeren saf su ortamında, 150 rpm çalkalama hızında, 30 ^{o}C sıcaklıkta, 28 h sürede mikroorganizma çoğaltma çalışmaları yapılmıştır. Saf suda mikroorganizma üretme çalışmaları neticesinde ¼ seyreltme oranı kullanılarak absorbans değeri 1.106 olarak okunmuş ve üreme sonrası bakteri derişim değeri 17.4 g/L olarak kaydedilmiştir. Yumurta kabuğunun RBBR'yi adsorbe etmesiyle, likenin RBBR'yi biyosorbe etmesiyle ve ozonun RBBR'yi parçalaması ile boyarmadde giderimi yapılmış çözeltilerin; canlılar için yaşanılabilir olup olmadığını tespit etmek amacıyla, boyarmadde giderimi yapılmış çözeltiler içerisinde mikroorganizma üretme çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmaya paralel olarak RBBR gideriimi yapılmış çözeltilerin son derişimlerine eşdeğer sentetik çözeltiler hazırlanarak, bu çözeltilerde de mikroorganizma üretme çalışmaları yapılmıştır. Bu sayede boyarmadde giderim işleminin mikroorganizmalar için olumsuz koşullar yaratıp yaratmadığı da sorgulanmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda bakterilerin yumurta kabuğu ile RBBR arıtımının yapıldığı çözeltide, buna eşdeğer hazırlanan sentetik çözeltiye kıyasla daha çok üredikleri görülmüştür. Ancak, bakteriler liken ve ozonlama ile RBBR arıtımının yapıldığı çözeltilerde, bunlara eşdeğer hazırlanan sentetik çözeltilere kıyasla daha az üredikleri görülmüştür. Üreme değerlerine bakıldığında, ozonlama ile boyarmadde giderimi yapılmış çözeltilerin bakteriler üzerindeki etkisinin ihmal edilebilir düzeyde olduğunu söyleyebilmek mümkün olabilir. Ama, liken ile boyarmadde giderimi yapılmış çözeltide bakteriler, eş derişim çözeltisindekine kıyasla oldukça az üremişlerdir. *Pseudomonas putida* KT2440 (DSM 6125) bakterisinin üreme öncesi ve üreme sonrası verileri EK 12'de verilmiştir. Yumurta kabuğu, liken ve ozonlama ile giderilmiş RBBR çözeltilerinde, ve bu çözeltilerin son derişimine eşdeğer derişimlerde hazırlanan sentetik RBBR çözeltilerinde, eş zamanlı olarak, bakterilerin üreme öncesi ve üreme sonrası derişimi grafiği şekil 5.20'de verilmiştir. Yumurta kabuğu (t_d=120 min, C_t=15 mg/L, pH=6), liken (t_d=27 h, C_t=19 mg/L, pH=6) ve ozonlama (t_d=33 min, C_t=3 mg/L, pH=6) yöntemleriyle boyarmadde giderimi yapılmış çözeltilerin derişimlerine eşdeğer derişimlerde hazırlanan sentetik RBBR çözeltilerinde, bakterilerin üreme değerlerine bakılarak, yaklaşık 20 mg/L RBBR derişimi ve altı derişim değerlerinin bakterilerin üremelerini, fazla olumsuz etkilemediği görülmüştür. Şekil 5.20'den görüleceği gibi,

her üç yöntemle boyarmadde giderimi yapılmış çözeltilerin son derişimine eşdeğer olarak hazırlanan sentetik boyarmadde çözeltilerinde, 19.48 g/L, 19.46 g/L ve 19.44 g/L derişiminde bakteri üremesi gerçekleşmiştir. Bu çözeltilerin boyarmadde derişimi sırasıyla 15 mg/L, 3 mg/L ve 19 mg/L'dir. Bu veriler ışığında, 20 mg/L boyarmadde derişiminin bakterilerin üreyebilmesi ve yaşayabilmesi için tolere edilebilir bir değer olduğu düşünülmektedir.



Şekil 5.20 Bakterilerin, RBBR giderimi yapılmış çözeltilerde ve RBBR giderimi yapılmış çözeltilere eşdeğer derişimlerde hazırlanmış olan çözeltilerde üreme öncesi ve üreme sonrası derişimleri (T=30 ^{o}C, 150 rpm, $t_{çoğalma}$=28 h)

6. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu yüksek lisans çalışması kapsamında, teksil ürünlerini renklendirmede kullanılan Remazol Brilliant Blue R (RBBR) boyarmaddesininin fiziksel, biyolojik ve kimyasal yöntemler ile giderimi incelenmiştir. Fiziksel yöntemlerden adsorpsiyon, biyolojik yöntemlerden biyosorpsiyon, kimyasal yöntemlerden ise ozonlama ile RBBR giderimi üzerine çalışılmıştır. Adsorpsiyon ile RBBR giderimi çalışmalarında; yumurta kabuğu, siyah çay atığı, yeşil çay atığı, kahve telvesi, kozalak, ceviz kabuğu, zeytin çekirdeği, kağıt atığı ve limon kabuğu katı atıkları ile sentetik boyarmadde çözeltisinde bulunan boya adsorplanmıştır. Biyosorpsiyon ile RBBR giderimi çalışmalarında; liken ile sentetik boyarmadde çözeltisinde bulunan RBBR biyosorplanmıştır. Ozonlama ile RBBR giderimi çalışmalarında ise, sentetik boyarmadde çözeltisinde bulunan boyarmadde ozon ile parçalanmıştır. pH çalışmalarında; asidik, nötral ve bazik pH'larda farklı yöntemlerde RBBR giderimleri yapılarak boyarmadde çözeltisinin başlangıç pH'ının RBBR giderimi üzerine etkisi araştırılmıştır. pH çalışmalarından sonra her üç yöntemle de RBBR giderimi yapılmış boyarmadde çözeltilerindeki KOİ değerlerinin değişimi incelenmiştir. Son olarak da, incelenen yöntemlerle RBBR giderimi yapılmış boyarmadde çözeltilerinin canlılar için yaşanılabilirliğini tespit etmek amacıyla çözeltilerde mikroorganizma üretme çalışmaları yapılmıştır.

Adsorpsiyon ile RBBR giderimi çalışmaları; ön işleme tabi tutulmamış katı atıkların adsorplayıcı olarak kullanıldığı ve ön işleme tabi tutulmuş katı atıkların adsorplayıcı olarak kullanıldığı olmak üzere iki farklı şekilde gerçekleştirilmiştir. Ön işleme tabi tutulmamış katı atıkların adsorplayıcı olarak kullanıldığı çalışmalarda, 50 g/L adsorplayıcı dozunda ve 100 mg/L başlangıç boyarmadde derişimine sahip çözeltilerde, katılar için uygun optimum temas sürelerinde, yumurta kabuğu ile % 85, siyah çay atığı ile % 90, yeşil çay atığı ile % 85, kahve telvesi ile % 87, kozalak ile % 99, ceviz kabuğu ile % 89, zeytin çekirdeği ile % 9, kağıt atığı ile % 78 ve limon kabuğu ile % 89 RBBR giderimi gerçekleştirilmiştir. Ön işleme tabi tutulmuş katı atıkların adsorplayıcı olarak kullanıldığı çalışmalarda ise, 50 g/L adsorplayıcı dozunda ve 100 mg/L başlangıç boyarmadde derişimine sahip çözeltilerde katılar için uygun optimum temas sürelerinde, yumurta kabuğu ile % 95, siyah çay atığı ile % 45, yeşil çay atığı ile % 71, kozalak ile

% 22, ceviz kabuğu ile % 5, zeytin çekirdeği ile % 6, ve limon kabuğu ile % 43 RBBR giderimi gerçekleştirilmiştir. Adsorplayıcıların çözeltiye renk ve bulanıklık vermesi nedeniyle yumurta kabuğu hariç tüm katılarda kör (blank) çözeltisi kullanılmıştır. Yumurta kabuğu ile yapılan çalışmalarda kör çözelti kullanımı gerekmemiştir. RBBR giderim yüzdelerine bakıldığında, en uygun ön işleme tabi tutulmamış adsorplayıcı katılar yumurta kabuğu, siyah çay atığı, yeşil çay atığı, kahve telvesi, kozalak, ceviz kabuğu, kağıt atığı ve limon kabuğu; en uygun ön işleme tabi tutulmuş adsorplayıcı katılar ise yumurta kabuğu ve yeşil çay atığı gibi görünmektedir. Ancak optimum adsorplayıcı temas süresi, ön işleme tabi tutulup tutulmama, adsorplayıcının çözeltiye renk ve bulanıklılık verip vermemesi gibi faktörler göz önünde bulundurulduğunda, bu durum değişmektedir. Optimum adsorplayıcı temas süresinin artması, ön işleme tabi tutulma, çözeltideki renk ve bulanıklıktan kurtulma işlemleri maliyet artışını da beraberinde getirmektedir. Bu durumda optimum temas süresinin az olması, RBBR giderim yüzdesinin % 70'in üstünde olması, çözeltiye renk ve bulanıklık vermemesi nedenleriyle en uygun adsorplayıcı katı, % 85 boyarmadde giderimiyle, ön işleme tabi tutulmamış tavuk yumurtası kabuğu olmaktadır (C_0=100 mg/L, $C_{Ad.}$=50 g/L, t_d=120 min, pH=6, T=30 °C, N=150 rpm, Elek genişliği=1000-2000 μm). Benzer şekilde optimum temas süresinin az olması, RBBR giderim yüzdesinin % 70'in üstünde olması, çözeltiye çok az renk ve bulanıklık vermesi nedenleriyle en uygun ikinci adsorplayıcı katı, % 64 boyarmadde giderimiyle, ön işleme tabi tutulmamış limon kabuğu olmaktadır (C_0=100 mg/L, $C_{Ad.}$=50 g/L, t_d=60 min), pH=6, T=30 °C, N=150 rpm, Elek genişliği=1000-2000 μm). Son olarak da optimum temas süresinin az olması ve RBBR giderim yüzdesinin % 70'in üstünde olması nedenleriyle, % 24 boyarmadde giderimiyle, en uygun üçüncü adsorplayıcı katı, ön işleme tabi tutulmuş yeşil çay atığı olmaktadır (C_0=100 mg/L, $C_{Ad.}$=50 g/L, t_d=90 min, pH=6, T=30 °C, N=150 rpm, Elek genişliği=1000-2000 μm).

Biyosorpsiyon ile RBBR giderimi çalışmalarında, sentetik boyarmadde çözeltisindeki RBBR boyarmaddesi ön işleme tabi tutulmuş liken ile biyosorplanmıştır. Bu çalışmada çalışmada 50 g/L biyosorplayıcı dozunda ve 100 mg/L başlangıç derişimine sahip çözeltide liken için uygun optimum temas sürelerinde % 81 RBBR giderimi gerçekleştirilmiştir (C_0=100 mg/L, $C_{Ad.}$=50 g/L, t_d=90 min, pH=6, T=30 °C, N=150

rpm, Elek genişliği=1000-2000 μm). Çalışmalarda kör çözeltisi kullanımına ihtiyaç duyulmuştur. Optimum temas süresinin (27 h) uzun olması, çözeltiye renk ve bulanıklık vermesi gibi dezavantajlar göz önünde bulundurulmak kaydıyla, % 81 olan RBBR giderim yüzdesinin, % 70'in üstünde olması nedeniyle *Pseudevernia furfurracea* isimli likenin iyi bir biyosorplayıcı olduğunu ve biyosorpsiyonun RBBR giderimi için iyi bir yöntem olduğunu söylemek mümkün olacaktır.

Ozonlama ile RBBR giderimi çalışmalarında, sentetik boyarmadde çözeltisindeki RBBR boyarmaddesi ozon ile parçalanmıştır. 100 mg/L başlangıç derişimine sahip boyarmadde çözeltisinde 5 g/h debide ozon beslenerek 33 min gibi kısa bir sürede % 97 RBBR giderimi gerçekleştirilmiştir. Enerji maliyetleri göz önünde bulundurulduğunda ozonlama yönteminin RBBR giderimi açısından uygun bir yöntem olduğu görülmüştür. Fanchiang ve Tseng (2009), RBBR boyarmaddesinin % 80 oranında giderimini gerçekleştirmişlerdir (C_0=100 mg/L, pH=6, q_{ozon}=5.328 g/h, t_d=10 min). Erol ve Özbelge (2008), Acid Red 151 boyarmaddesinin % 98 ve RBBR boyarmaddesinin % 99 oranlarında giderimini gerçekleştirmişlerdir (C_0=200 mg/L, pH=7, q_{ozon}=150 L/h, t_d=30 min). Araştırmacıların sonuçlarının, yapılmış olan bu çalışma sonuçları ile yakın çıkması da bunu destekler niteliktedir.

Ön işleme tabi tutulmamış yumurta kabuğu ve ön işleme tabi tutulmuş liken ile yapılan izoterm çalışmalarında; her iki katınında adsorpsiyon ve biyosorpsiyon süreçlerinin Langmuir modeline uyduğu görülmüştür (yumurta kabuğu:R^2=0.9990, liken:R^2=0.9977). Yumurta kabuğu ile yapılan çalışmanın sonuçları, Elkady vd. (2011)'nin sonuçları (R^2=0.9956) ile uygunluk göstermektedir.

Ön işleme tabi tutulmamış yumurta kabuğu ve ön işleme tabi tutulmuş liken ile yapılan kinetik çalışmalarında; her iki katınında adsorpsiyon ve biyosorpsiyon olaylarının psödo-ikinci-mertebe hız modeline uyduğu görülmüştür. Daha önce liken ile ilgili herhangi bir çalışma yapılmadığından, literatür ile kıyaslama yapılamamıştır.

pH çalışmalarında çözeltilerin asidik, nötral ve bazik başlangıç pH'larında yumurta kabuğu, yeşil çay atığı, limon kabuğu, liken ve ozonlama ile boyarmadde giderimi

yapılmış çözeltilerin RBBR giderim yüzdelerine bakılmıştır. Genel olarak adsorpsiyon ve biyosorpsiyon yöntemlerinde asidik pH'larda en yüksek RBBR giderimi gerçekleştiği görülmüştür (yumurta kabuğu için % 86, yeşil çay atığı için % 86, limon kabuğu için % 95, liken için % 96). Sonuçların, literatürdeki çalışma sonuçlarıyla paralellik gösterdiği görülmüştür. Ozonlama yönteminde ise, asidik ve bazik pH'larda (uç pH'larda) en yüksek RBBR giderimi gerçekleştiği görülmüştür (pH=2 i.in % 99, pH=10 için % 98 giderim). Yine benzer şekilde, ozonlama çalışmasının da, sonuçlarının, literatürdeki çalışma sonuçlarıyla paralellik gösterdiği görülmüştür. Bu veriler ışığında, adsorpsiyon/biyosorpsiyon yöntemlerinde asidik pH'larda, ozonlama yönteminde ise uç pH'larda yüksek giderim elde edilmesinin nedeninin, boyarmaddenin kimyasal yapısı olabileceği düşünülmüştür. Bu çalışmanın sonuçlarına detaylı olarak bakıldığında, yumurta kabuğu ile yapılan çalışmalarda asidik ve nötral başlangıç pH'larında oldukça yakın değerlerde RBBR giderimi gerçekleştiği görülmüştür. Benzer şekilde, yine ozonlama ile yapılan çalışmalarda asidik, nötral ve bazik başlangıç pH'larında oldukça yakın değerlerde RBBR giderimi gerçekleştiği görülmüştür. Bu durumda, tekstil endüsrilerinde ozonlama ve yumurta kabuğu ile RBBR giderimi çalışmalarının nötral pH'larda gerçekleştirilmesi hem daha ekonomik hem de daha çevredostu olacaktır.

KOİ çalışmalarında adsorpsiyon ve biyosorpsiyon ile RBBR giderimi yapılan çözeltilerin KOİ değerlerinde artış kaydedilmiştir. Bunun nedeninin yumurta kabuğunun yapısında bulunan kalsiyum, kalsiyum karbonat, fosfor, magnezyum, sodyum, potasyum, mangan, demir, bakır ve bazı organik maddelerin (Karagöz 2011); yeşil çayın yapısında bulunan flavonoller, theaflavinler, thearubiginler gibi polifenoller, kateşinler, amino asitler, metilksantinler, karbonihidratlar, proteinler, mineraller, uçucu maddeler, fenolik asitler, debsidler, kafein gibi kimyasal maddelerin (Çelik 2006); limon kabuğunun yapısında bulunan lignin, selüloz, hemi-selülöz, holoselüloz, sitrik asit, pektin, kül, karbonihidrat, indirgen şeker, protein ve yağ gibi maddelerin (Topal vd. 2011); likenin yapısında bulunan 2-hidroksi-4-metoksi-3,6-dimetil benzoik asit, atranorin, oksifosodik asit, virensik asit, ergosterol, ergesterol peroksit, likosterol, physodic asit, olivetoric asit ve oxyphysodic asit gibi bileşenlerin (Manrique ve Lopez 1991), çözeltiye geçmesi olduğu düşünülmektedir. Ozonlama ile RBBR giderimi

yapılan çözeltilerin KOİ çalışmalarında da böyle bir durumla karşılaşılmamış, beklendiği gibi KOİ değerlerinde bir azalma gözlenmiştir.

Mikroorganizma çalışmalarında yumurta kabuğu, liken ve ozonlama ile RBBR giderimi gerçekleştirilmiş çözeltilerin canlılar için yaşanılabilir olup olmadığını tespit edebilmek amacıyla, bu çözeltilerde mikroorganizmalar üretilmiştir. RBBR giderimi uygulama yöntemi ile çözeltiye geçen veya çözeltide oluşan bileşenlerin sağlamasını yapmak amacıyla, RBBR giderimi yapılmış çözeltilerin derişimine eşdeğer derişimlerde sentetik çözeltiler hazırlanarak, bu çözeltilerde de mikroorganizmalar üretilmiştir. Yumurta kabuğu ile RBBR giderimi yapılmış çözeltide eşdeğer çözeltisine kıyasla daha fazla bakteri üremiştir. Buradan yumurta kabuğunun suda çözünen bileşenlerinin, yaşam kalitesini arttırdığı sonucu çıkarılmıştır. Liken ile RBBR giderimi yapılmış çözeltide eşdeğer çözeltisine kıyasla daha az bakteri üremiştir. Buradan likenin bakterilerin üremesine engel olduğu sonucu çıkarılmıştır. Ozonlama ile RBBR giderimi yapılmış çözeltide eşdeğer çözeltisine kıyasla ihmal edilebilir düzeyde az bakteri üremiştir. Buradan ozonlama ile RBBR gideriminin bakterilerin üremelerini olumsuz etkilemediği sonucu çıkarılmıştır.

Tüm sonuçlar göz önünde bulundurulduğunda (Çizelge 6.1), yumurta kabuğu ile adsorpsiyon ve ozonlama yöntemleri RBBR giderimi için en uygun yöntemler olarak görünmektedir. Yumurta kabuğu yüksek oranda RBBR giderimi (% 85) gerçekleştirmesi, çözeltiye renk ve bulanıklık vermemesi, düşük sıcaklık ve karıştırma hızında çalışılması, ön muamele gerektirmemesi, giderim süresinin kısa olması (120 min) gibi nedenlerden ötürü en iyi RBBR giderici katı olmaktadır. Ozonlama yöntemi ise yüksek oranda RBBR giderimi (% 98) gerçekleştirmesi, düşük sıcaklıkta çalışılması, KOİ değerlerini düşürmesi ve giderim süresinin kısa olması (33 min) gibi nedenlerden ötürü yumurta kabuğu ile RBBR giderimine iyi bir alternatif olmaktadır.

Çizelge 6.1 Sonuçların karşılaştırılması (*ön işleme tabi tutulmamış katı, **ön işleme tabi tutulmuş katı)

		Bu Çalışma		Literatür		
Yöntem	**Katı**	**Boyarmadde**	**Bulgular**	**Araştırmacı**	**Boyarmadde**	**Bulgular**
Adsorpsiyon	Yumurta kabuğu*	RBBR	C_0=100 mg/L, T=30°C, pH=6, $C_{Ads.}$=50 g/L, N=150 rpm, q_e=1.6134 mg/L, t_d=120 min, %85 boyarmadde giderimi, Langmuir denge modeli, Psödo-ikinci mertebe hız modeli	Yari v.d., 2015	Acid Orange 2	C_0=25 mg/L, T=25°C, pH=3, $C_{Ads.}$=50 g/L, N=800 rpm, t_d=90 min, %74 boyarmadde giderimi, Freundlich denge modeli.
	Siyah çay atığı**	RBBR	C_0=100 mg/L, T=30°C, pH=6, $C_{Ads.}$=50 g/L, N=150 rpm, q_e=0.9056 mg/L, t_d=105 min, %45 boyarmadde giderimi	Hameed, 2009	Methylene Blue	C_0=65 mg/L, T=30°C, pH=4-9, $C_{Ads.}$=6 g/L, N=130 rpm, q_e=15.5 mg/L, t_d=120 min, %90 boyarmadde giderimi, Langmuir denge modeli, Psödo- ikinci mertebe hız modeli
	Yeşil çay atığı**	RBBR	C_0=100 mg/L, T=30°C, pH=6, $C_{Ads.}$=50 g/L, N=150 rpm, q_e=1.4114 mg/L, t_d=90 min, %71 boyarmadde giderimi	Weng v.d., 2013	Remazol Navy RGB, Remazol Red RGB, Remazol Golden Yellow RGB, Remazol Blue RGB and Levafix Blue CA karışımı	C_0=898 ADMI, T=26°C, pH=2, $C_{Ads.}$=0.12 g/L, t_d=24 h, %85 boyarmadde giderimi, Langmuir denge modeli.

Çizelge 6.1 Sonuçların karşılaştırılması (*ön işleme tabi tutulmamış katı, **ön işleme tabi tutulmuş katı), (devamı)

		Bu Çalışma		Literatür		
Yöntem	**Katı**	**Boyarmadde**	**Bulgular**	**Araştırmacı**	**Boyarmadde**	**Bulgular**
Adsorpsiyon	Kahve telvesi*	RBBR	C_0=100 mg/L, T=30°C, pH=6, $C_{Ads.}$=50 g/L, N=150 rpm, q_e=1.7032 mg/L, t_d=100 min, %87 boyarmadde giderimi	Kyzas, 2012	Remazol Brillant Blue RN, Remazol Red 3BS, Remazol Yellow Gelb 3RS karışımı	C_0=700 mg/L, T=25°C, pH=2, $C_{Ads.}$=1 g/L, N=140 rpm, t_d=180 min, %28 boyarmadde giderimi, Langmuir denge modeli, Psödo- birinci mertebe hız modeli
	Kozalak**	RBBR	C_0=100 mg/L, T=30°C, pH=6, $C_{Ads.}$=50 g/L, N=150 rpm, q_e=0.4224 mg/L, t_d=150 min, %22 boyarmadde giderimi	-	-	-
	Ceviz kabuğu**	RBBR	C_0=100 mg/L, T=30°C, pH=6, $C_{Ads.}$=50 g/L, N=150 rpm, q_e=0.1010 mg/L, t_d=105, %5 boyarmadde giderimi	Dahri v.d., 2014	Malachite Green	C_0=100 mg/L, T=30°C, pH=2,10, $C_{Ads.}$=1.5 g/L, N=250 rpm, q_e=54.5 mg/L, t_d=135 min, %45 boyarmadde giderimi, Langmuir denge modeli, Psödo- ikinci mertebe hız modeli

Çizelge 6.1 Sonuçların karşılaştırılması (*ön işleme tabi tutulmamış katı, **ön işleme tabi tutulmuş katı), (devamı)

		Bu Çalışma		Literatür		
Yöntem	**Katı**	**Boyarmadde**	**Bulgular**	**Araştırmacı**	**Boyarmadde**	**Bulgular**
Adsorpsiyon	Zeytin çekirdeği**	RBBR	C_0=100 mg/L, T=30°C, pH=6, $C_{Ads.}$=50 g/L, N=150 rpm, q_e=0.1212 mg/L, t_d=150 min, %6 boyarmadde giderimi	-	-	-
	Kağıt atığı*	RBBR	C_0=100 mg/L, T=30°C, pH=6, $C_{Ads.}$=50 g/L, N=150 rpm, q_e=1.5190 mg/L, t_d=150 min, %77 boyarmadde giderimi,	-	-	-
	Limon kabuğu*	RBBR	C_0=100 mg/L, T=30°C, pH=6, $C_{Ads.}$=50 g/L, N=150 rpm, q_e=1.7686 mg/L, t_d=150 min, %89 boyarmadde giderimi	Rahmat v.d., 2016	RBBR	C_0=500 mg/L, T=27°C, pH=6, $C_{Ads.}$=50 g/L, N=120 rpm, q_e=9.58 mg/L, t_d=24h, %96 boyarmadde giderimi, Langmuir denge modeli, Psödo- ikinci mertebe hız modeli

Çizelge 6.1 Sonuçların karşılaştırılması (*ön işleme tabi tutulmamış katı, **ön işleme tabi tutulmuş katı), (devamı)

		Bu Çalışma		Literatür		
Yöntem	**Katı**	**Boyarmadde**	**Bulgular**	**Araştırmacı**	**Boyarmadde**	**Bulgular**
Biyosorpsiyon	Liken**	RBBR	C_0=100 mg/L, T=30°C, pH=6, $C_{Ads.}$=50 g/L, N=150 rpm, q_e=1.6112 mg/L, t_d=27h, %81 boyarmadde giderimi, Langmuir denge modeli, Psödo- ikinci mertebe hız modeli	-	-	-
Ozonlama	-	RBBR	C_0=100 mg/L, T=30°C, pH=6, t=33min, Q_{ozon}=5g/h, %97 boyarmadde giderimi	Erol ve Özbelge, 2008	RBBR	C_0=200 mg/L, T=25°C, pH=6, t=30min, Q_{ozon}=150/h, %99 boyarmadde giderimi

KAYNAKLAR

Anonymous. 2018a. Web sitesi: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Reactive_Blue_19#section=Top, Erişim Tarihi: 16.02.2018.

Anonymous. 2018b. Web sitesi: https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/r8001?lang=en&region=TR, Erişim Tarihi: 16.02.2018.

Anonymous. 2018c. http://www.slice-of-the-moon.com/item/yes/slice-of-the-moon-cobalt-blue-/lid=41266126, Erişim Tarihi: 16.02.2018.

Anonymous. 2018d. http://www.lichens.lastdragon.org/Pseudevernia_furfuracea.html, Erişim Tarihi: 17.02.2018.

Ahmad, M A., and Alrozi, R. 2010. Optimization of preparation conditions for mangosteen peel-based activated carbons for the removal of Remazol Brilliant Blue R using response surface methodology. *Chemical Engineering Journal*, *165*(3), 883-890.

Ahmad, M A., and Alrozi, R. 2011. Optimization of rambutan peel based activated carbon preparation conditions for Remazol Brilliant Blue R removal. *Chemical Engineering Journal*, *168*(1), 280-285.

Ahmad, M A., Herawan, S G., and Yusof, A A. 2014. Equilibrium, kinetics, and thermodynamics of remazol brilliant blue R dye adsorption onto activated carbon prepared from pinang frond. *ISRN Mechanical Engineering*, *2014*.

Ahmad, M A., Ahmad, N., and Bello, O S. 2015. Removal of remazol brilliant blue reactive dye from aqueous solutions using watermelon rinds as adsorbent. *Journal of Dispersion Science and Technology*, *36*(6), 845-858.

Arami, M., Limaee, N Y., and Mahmoodi, N M. 2006. Investigation on the adsorption capability of egg shell membrane towards model textile dyes. *Chemosphere*, *65*(11), 1999-2008.

Arıcı, Y. 2000. Tekstil Endüstrisinde Reaktif Boyarmaddelerden Kaynaklanan Rengin Fenton Prosesi ile Giderilmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Baek, M H., Ijagbemi, C O., Se-Jin, O., and Kim, D S. 2010. Removal of Malachite Green from aqueous solution using degreased coffee bean. *Journal of hazardous materials*, *176*(1-3), 820-828.

Bakkalbaşı, E., Yılmaz, Ö M., and Artık, N. 2010. Türkiye'de yetiştirilen yerli bazı ceviz çeşitlerinin fiziksel özellikleri ve kimyasal bileşenleri. *Akademik Gıda*, *8*(1), 6-12.

Basmacıoğlu Malayoğlu, H., and Aktaş, B. 2011. Zeytin yağı işleme yan ürünlerinden zeytin yaprağı ile zeytin karasuyunun antimikrobiyal ve antioksidan etkileri. *Hayvansal Üretim*, *52*(1), 49-58.

Başer, İ. ve İnanıcı, Y. 1990. Boyarmadde Kimyası. Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Tekstil Eğitimi Bölümü yayını, 216 s., İstanbul.

Bello, O S., and Ahmad, M A. 2011. Response surface modeling and optimization of remazol brilliant blue reactive dye removal using periwinkle shell-based activated carbon. *Separation Science and Technology*, *46*(15), 2367-2379.

Bilir, M H., Şakalar, N., Acemioğlu, B., Baran, E., and Alma, M H. 2013. Sorption of remazol brilliant blue R onto polyurethane- type foam prepared from peanut shell. *Journal of Applied Polymer Science*, *127*(6), 4340-4351.

Birgül, A., and Akal Solmaz, S K. 2007. Tekstil endüstrisi atıksuları üzerinde ileri oksidasyon ve kimyasal arıtma prosesleri kullanılarak KOİ ve renk gideriminin araştırılması. *Ekoloji*, *15*(62), 72-80.

Bozkan, H. 2012. Azo boyaların zeytin atığı (pirina) kullanılarak adsorpsiyon metodu ile giderimi. Yüksek lisans tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

Cao, J S., Lin, J X., Fang, F., Zhang, M T., and Hu, Z R. 2014. A new absorbent by modifying walnut shell for the removal of anionic dye: kinetic and thermodynamic studies. *Bioresource technology*, *163*, 199-205.

Crini, G. 2006. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Bioresource technology*, *97*(9), 1061-1085.

Çelik, F. 2006. Çay (Camellia sinensis); içeriği, sağlık üzerindeki koruyucu etkisi ve önerilen tüketimi. *Türkiye Klinikleri Journal of Medical Sciences*, *26*(6), 642-648.

Dağdelen, S., Acemioğlu, B., Baran, E., and Koçer, O. 2014. Removal of remazol brilliant blue R from aqueous solution by pirina pretreated with nitric acid and commercial activated carbon. *Water, Air, & Soil Pollution*, *225*(3), 1899.

Dahri, M K., Kooh, M R R., and Lim, L B. 2014. Water remediation using low cost adsorbent walnut shell for removal of malachite green: equilibrium, kinetics, thermodynamic and regeneration studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *2*(3), 1434-1444.

Dakhil, I H. 2013. Adsorption of Methylene Blue Dye from Wastewater By Spent Tea Leaves. *Journal of Kerbala University*, *11*(3).

Demirbaş, A. 2005. Estimating of structural composition of wood and non-wood biomass samples. *Energy Sources*, *27*(8), 761-767.

Dod, R., Banerjee, G., and Saini, S. 2012. Adsorption of methylene blue using green pea peels (Pisum sativum): A cost-effective option for dye-based wastewater treatment. *Biotechnology and bioprocess engineering*, *17*(4), 862-874.

Dönmez, İ E. 2010. Yükselti farkına göre sarıçamın (*Pinus sylvestris* L.) anatomik ve kimyasal bileşiminde meydana gelen değişimler. Doktora tezi. Bartın Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı.

Dönmez, İ., and Dönmez, Ş. 2013. Ağaç kabuğunun yapısı ve yararlanma imkanları. *Turkish Journal of Forestry*, *14*(2), 156-162.

Ekici, L., Sağdıç, O., and Kesmen, Z. 2006. Gıda endüstrisinde alternatif bir dezenfektan: ozon. *Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi*, *1*, 47-57.

Eldeleklioğlu, B. 2009. Peyniraltı suyundan laktik asit üretimi. Yüksek lisans tezi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı.

Elkady, M F., Ibrahim, A M., and El-Latif, M A. 2011. Assessment of the adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic for the potential removal of reactive red dye using eggshell biocomposite beads. *Desalination*, *278*(1-3), 412-423.

Ergene, A., Ada, K., Tan, S., and Katırcıoğlu, H. 2009. Removal of Remazol Brilliant Blue R dye from aqueous solutions by adsorption onto immobilized Scenedesmus quadricauda: Equilibrium and kinetic modeling studies. *Desalination*, *249*(3), 1308-1314.

Erol, F., and Özbelge, T A. 2008. Catalytic ozonation with non-polar bonded alumina phases for treatment of aqueous dye solutions in a semi-batch reactor. *Chemical Engineering Journal*, *139*(2), 272-283.

Fanchiang, J M., and Tseng, D H. 2009. Decolorization and transformation of anthraquinone dye Reactive Blue 19 by ozonation. *Environmental technology*, *30*(2), 161-172.

Geçgel, Ü., and Kolancılar, H. 2012. Adsorption of Remazol brilliant blue R on activated carbon prepared from a pine cone. *Natural product research*, *26*(7), 659-664.

Güzel, Ö., Yıldar, E., and Erdikmen, D O. 2011. Medikal Ozon ve Veteriner Cerrahide Kullanımı. *İstanbul Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi*, *37*(2), 177-184.

Hameed, B H. 2009. Spent tea leaves: a new non-conventional and low-cost adsorbent for removal of basic dye from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, *161*(2), 753-759.

Hoseinzadeh, E., Samarghandi, M R., McKay, G., Rahimi, N., and Jafari, J. 2014. Removal of acid dyes from aqueous solution using potato peel waste biomass: a kinetic and equilibrium study. *Desalination and Water Treatment*, *52*(25-27), 4999-5006.

Iqbal, M., and Saeed, A. 2007. Biosorption of reactive dye by loofa sponge-immobilized fungal biomass of Phanerochaete chrysosporium. *Process Biochemistry*, *42*(7), 1160-1164.

Idris, M N., Ahmad, Z A., and Ahmad, M A. 2013. Characterization of Potential Used Rubber Seed Coat Waste for the Removal of Remazol Brilliant Blue R Reactive Dye. In *Advanced Materials Research* (Vol. 620, pp. 224-229). Trans Tech Publications.

Janaki, V., Vijayaraghavan, K., Ramasamy, A K., Lee, K J., Oh, B T., and Kamala-Kannan, S. 2012. Competitive adsorption of Reactive Orange 16 and Reactive Brilliant Blue R on polyaniline/bacterial extracellular polysaccharides composite—A novel eco-friendly polymer. *Journal of hazardous materials*, *241*, 110-117.

Karagöz, B. 2011. Yumurta kabuğu, antep fıstığı kabuğu, fındık kabuğu, pirinç kabuğu ve zeytin çekirdeğinden hazırlanan adsorbanların adsorpsiyon performansları. Yüksek lisans tezi. Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı.

Kaykıoğlu, G., and Debik, E. 2006. Color Removal From Textile Wastewater With Anaerobic Treatment Processes. *Sigma*, 4.

Kobya, M., Can, O T., and Bayramoglu, M. 2003. Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes. *Journal of hazardous materials*, *100*(1), 163-178.

Kocaer, F O., and Alkan, U. 2002. Boyar madde içeren tekstil atiksularinin arıtım alternatifleri. *Uludag Üniversitesi Mühendislik Mimarlik Fakültesi Dergisi*, *7*, 47-55.

Koçer, S. 2012. Liken metaboliti usnik asitin bazı aril-aminofenoller ile schiff bazları türevleri ve metal komplekslerinin sentezi, antimutajenik ve antimikrobiyal aktivitelerinin araştırılması. Yüksek lisans tezi. Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı.

Konuklar, M. 2011. Kâğıt eserlerin korunmasında yeni yöntem araştırılması. Doktora Tezi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı.

Kozak, M. 2010. Tekstil Atıkların Yapı Malzemesi Olarak Kullanım Alanlarının Araştırılması. *Yapı Teknolojileri Elektronik Dergisi*, *6*(1), 62-70.

Kumar, P S., Ramalingam, S., Senthamarai, C., Niranjanaa, M., Vijayalakshmi, P., and Sivanesan, S. 2010. Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nut shell: Studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions. *Desalination*, *261*(1-2), 52-60.

Kurbanova, R., Mirzaoğlu, R., Ahmedova, A., Şeker, R., Özcan, E. 1998. Boya ve Tekstil Kimyası ve Teknolojisi, Selçuk Üniversitesi Fen- Edebiyat Fakültesi, Yayın No: 34, Konya.

Kyzas, G Z. 2012. A decolorization technique with spent "Greek coffee" grounds as zero-cost adsorbents for industrial textile wastewaters. *Materials*, *5*(11), 2069-2087.

Manrique, E., and López, F. 1991. Intrathalline variation in concentration of lichen substances in Pseudevernia furfuracea. *Bryologist*, 207-212.

Manu, B., and Chaudhari, S. 2002. Anaerobic decolorisation of simulated textile wastewater containing azo dyes. *Bioresource technology*, *82*(3), 225-231.

Metin, R. 2006. Türk kahvesi örneklerinde okratoksin A varlığı. Yüksek lisans tezi. Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı.

Ngadi, N., Ee, C C., and Yusoff, N A. 2013. Removal of Methylene Blue Dye by Using Eggshell Powder. *Jurnal Teknologi*, 65(1), 63-71.

O'Mahony, T., Guibal, E., and Tobin, J M. 2002. Reactive dye biosorption by Rhizopus arrhizus biomass. *Enzyme and Microbial Technology*, *31*(4), 456-463.

Özcan, Y. 1984. Tekstil Elyaf Boyama Tekniği, İstanbul Üniversitesi Yayın No: 3176, Fatih Yayınevi, İstanbul.

Pirgalıoğlu, S., and Özbelge, T A. 2009. Comparison of non-catalytic and catalytic ozonation processes of three different aqueous single dye solutions with respect to powder copper sulfide catalyst. *Applied Catalysis A: General*, *363*(1), 157-163.

Pramanpol, N., and Nitayapat, N. 2006. Adsorption of reactive dye by eggshell and its membrane. *The Kasetsart Journal*, *40*, 192-197.

Rahmat, N A., Ali, A A., Hussain, N., Muhamad, M S., Kristanti, R A., and Hadibarata, T. 2016. Removal of Remazol Brilliant Blue R from aqueous solution by adsorption using pineapple leaf powder and lime peel powder. *Water, Air, and Soil Pollution*, *227*(4), 105.

Salman, D D., Ulaiwi, W S., and Tariq, N M. 2012. Determination the optimal conditions of methylene blue adsorption by the chicken egg shell membrane. *International Journal of Poultry Science*, *11*(6), 391-396.

Sarıkaya, Y. 2003. Fizikokimya, 4. Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara, 633-659.

Song, S., Yao, J., He, Z., Qiu, J., and Chen, J. 2008. Effect of operational parameters on the decolorization of CI Reactive Blue 19 in aqueous solution by ozone-enhanced electrocoagulation. *Journal of hazardous materials*, *152*(1), 204-210.

Şen, S., and Demirer, G N. 2003. Anaerobic treatment of real textile wastewater with a fluidized bed reactor. *Water Research*, *37*(8), 1868-1878.

Tan, A. 2006. Atık sularda bazı kirlilik parametrelerinin incelenmesi. Yüksek lisans tezi. Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Anorganik Kimya Anabilim Dalı.

Tanyıldızı, M Ş., and Altundoğan, H S. 2017. Sitrik Asitle Modifiye Edilmiş Çam Kozalağıyla Katyonik Boya Giderimi. *Firat University Journal of Science*, *29*(1).

Topal, M., Topal, E I A., and Aslan, S. 2011. Limon kabuğu kullanarak sulu çözeltilerden Cu (II) giderimi. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, *27*(3), 265-270.

Tsai, W T., Yang, J M., Lai, C W., Cheng, Y H., Lin, C C., and Yeh, C W. 2006. Characterization and adsorption properties of eggshells and eggshell membrane. *Bioresource technology*, *97*(3), 488-493.

Tsai, W T., Hsien, K J., Hsu, H C., Lin, C M., Lin, K Y., and Chiu, C H. 2008. Utilization of ground eggshell waste as an adsorbent for the removal of dyes from aqueous solution. *Bioresource technology*, *99*(6), 1623-1629.

Tünay, O., Kabdaşlı, I. 1996. Fiziksel Kimya, 1.baskı, *İTÜ Yayınları*, İstanbul, 168.

Tünay, O., Kabdasli, I., Eremektar, G., and Orhon, D. 1996. Color removal from textile wastewaters. *Water Science and Technology*, *34*(11), 9-16.

Uçar, B. 2009. Tekstil atık sularındaki reaktif boyaların farklı katı atıklar kullanılarak adsorpsiyonla giderimi. Yüksek lisans tezi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı.

Uzun, F E. *cis, cis*- Mukonik asitin *Pseudomonas putida* Biyokatalizörlüğünde Mikrobiyal Üretimi. Yüksek lisans tezi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı. Devam ediyor (Şubat 2018-EK 2'de yararlanılmıştır).

Vandevivere, P C., Bianchi, R., and Verstraete, W. 1998. Review: Treatment and reuse of wastewater from the textile wet- processing industry: Review of emerging technologies. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, *72*(4), 289-302.

Weng, C H., Lin, Y T., Chen, Y J., and Sharma, Y C. 2013. Spent green tea leaves for decolourisation of raw textile industry wastewater. *Coloration Technology*, *129*(4), 298-304.

Yari, A R., Majidi, G., Reshvanloo, M T., Nazari, S., Emami Kale Sar, M., Khazaei, M., and Tabatabai-Majd, M S. 2015. Using Eggshell in Acid Orange 2 Dye Removal from Aqueous Solution. *Iranian Journal of Health Sciences*, *3*(2), 38-45.

EKLER

EK 1 Remazol Brilliant Blue R (RBBR) Boyarmaddesinin Kalibrasyon Grafiği

EK 2 *Pseudomonas putida* KT2440 (DSM 6125) Bakterilerinin Kalibrasyon Grafiği

EK 3 12.5 g/L Adsorplayıcı Dozunda Ön İşleme Tabi Tutulmamış Yumurta Kabuğu ile Adsorpsiyon Çalışmaları Sonuçları

EK 4 50 g/L Adsorplayıcı Dozunda Ön İşleme Tabi Tutulmamış Yumurta Kabuğu ile Adsorpsiyon Çalışmaları Sonuçları

EK 5 50 g/L Adsorplayıcı Dozunda Ön İşleme Tabi Tutulmamış Katı Atıklar ile Adsorpsiyon Çalışmaları Sonuçları

EK 6 50 g/L Adsorplayıcı Dozunda Ön İşleme Tabi Tutulmuş Yumurta Kabuğu ile Adsorpsiyon Çalışmaları Sonuçları

EK 7 50 g/L Adsorplayıcı Dozunda Ön İşleme Tabi Tutulmuş Katı Atıklar ile Adsorpsiyon Çalışmaları Sonuçları

EK 8 50 g/L Adsorplayıcı Dozunda Ön İşleme Tabi Tutulmuş Liken ile Biyosorpsiyon Çalışması Sonuçları

EK 9 Ozonlama ile RBBR Giderimi Deney Sonuçları

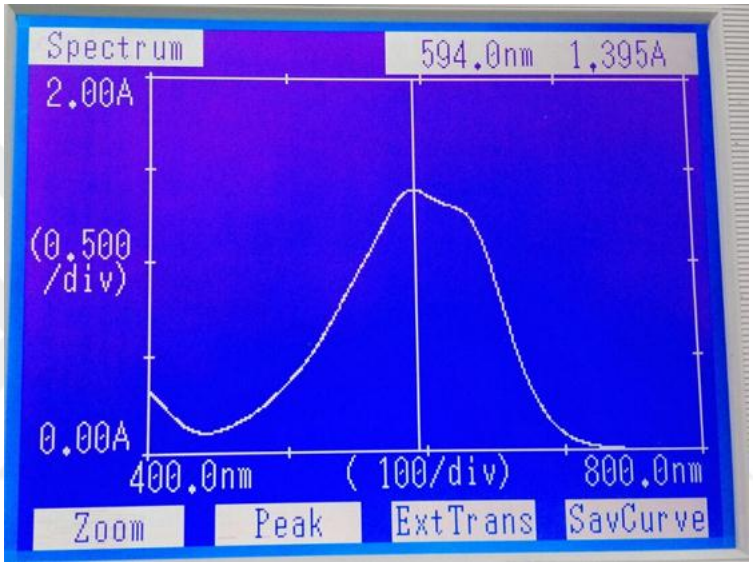
EK 10 Adsorpsiyon ve Biyosorpsiyon İzotermlerinin Çizilmesi

EK 11 Adsorpsiyon ve Biyosorpsiyon Kinetiği

EK 12 *Pseudomonas putida* KT2440 (DSM 6125) Bakterisinin Üremesi

EK 1 Remazol Brilliant Blue R (RBBR) Boyarmaddesinin Kalibrasyon Grafiği

Remazol Brilliant Blue R (RBBR) boyarmadde çözeltisi için UV-VIS spektrofotometrede 400-800 nm (görünür bölge) dalga boyu aralığı taranarak boyarmaddenin en yüksek absorbans verdiği dalga boyu 594 nm olarak belirlenmiştir. Kalibrasyon grafiğinin oluşturulmasında da deneylerin analizinde de 594 nm dalga boyunda çalışılmış olup ilgili RBBR spektrumu şekil 1'de görülmektedir.



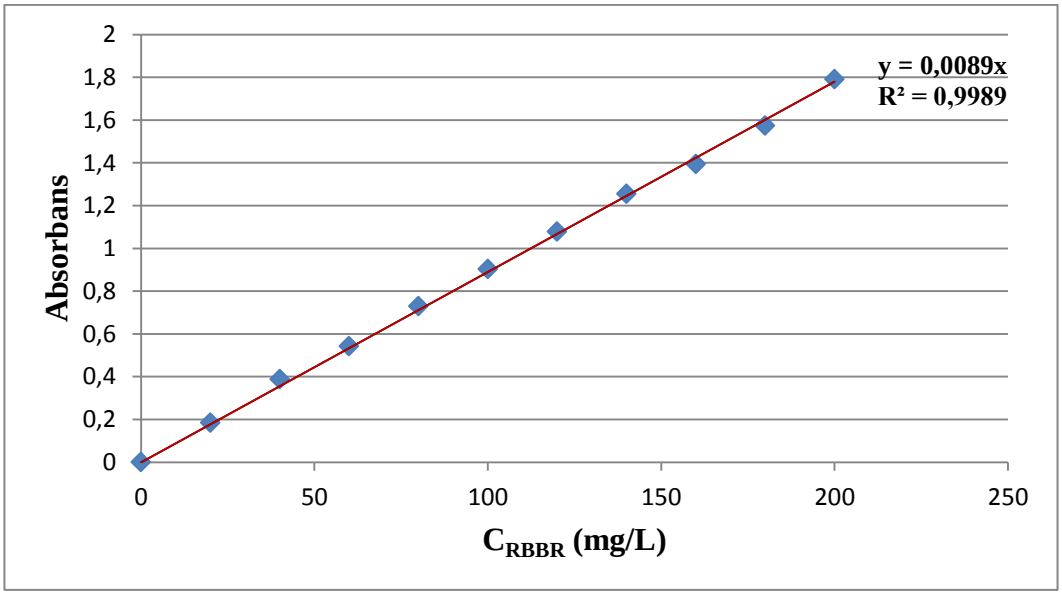
Şekil 1 RBBR'nin sulu çözeltisinin spektrumu

RBBR boyarmadde çözeltilerinin derişimlerinin tespiti için yapılacak UV analizlerinde kullanılmak üzere kalibrasyon grafiği oluşturulmuşur. Farklı derişimlerde hazırlanan boyarmadde çözeltilerinin UV analizlerinden elde edilen absorbans verileri çizelge 1 'de verilmiştir.

Çizelge 1 RBBR boyarmaddesinin kalibrasyon verileri

C_{RBBR} (mg/L)	Absorbans
20	0.185
40	0.388
60	0.542
80	0.730
100	0.903
120	1.078
140	1.254
160	1.394
180	1.574
200	1.790

Bu verilerle RBBR için oluşturulan kalibrasyon grafiği şekil 2'de verilmiştir.



Şekil 2 RBBR boyarmaddesi için kalibrasyon grafiği

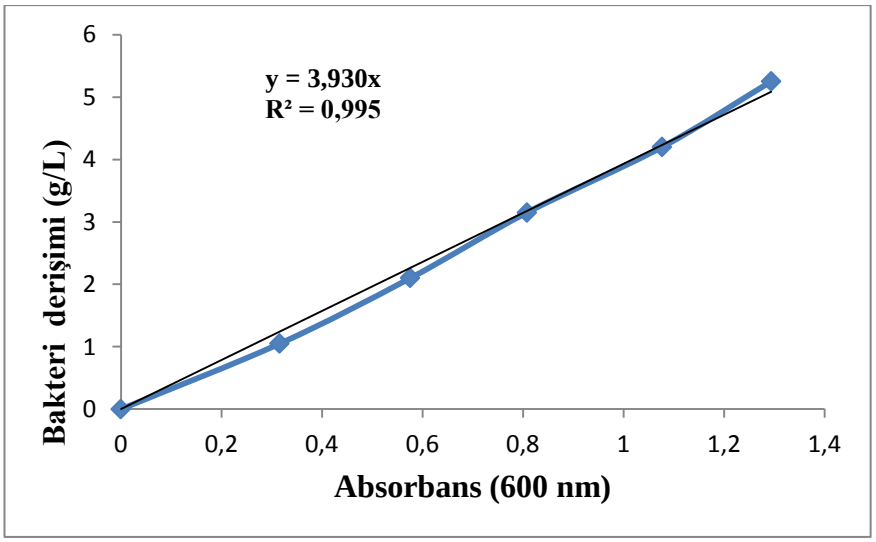
EK 2 *Pseudomonas putida* KT2440 (DSM 6125) Bakterilerinin Kalibrasyon Grafiği

Pseudomonas putida KT2440 (DSM 6125) bakteri çözeltilerinin derişimlerinin tespiti için yapılacak spektrofotometrik analizde kullanılmak üzere kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur. Farklı derişimlerde hazırlanan bakteri çözeltilerinin 600 nm'de absorbans verileri çizelge 1 'de verilmiştir.

Çizelge 1 *Pseudomonas putida* KT2440 (DSM 6125) bakterisinin kalibrasyon verileri (Uzun, devam ediyor, Ocak 2018'de yararlanılmıştır.)

Absorbans	Derişim (g/L)
0.316	1.050
0.576	2.100
0.808	3.150
1.077	4.200
1.294	5.250

Bu verilerle oluşturulan *Pseudomonas putida KT2440 (DSM 6125)* bakterisinin grafiği şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1 *Pseudomonas putida* KT2440 (DSM 6125) bakterisi için kalibrasyon grafiği (Uzun, devam ediyor, Ocak 2018'de yararlanılmıştır.)

EK 3 12.5 g/L Adsorplayıcı Dozunda Ön İşleme Tabi Tutulmamış Yumurta Kabuğu ile Adsorpsiyon Çalışmaları Sonuçları

Çizelge 1 12.5 g/L adsorplayıcı dozunda ön işleme tabi tutulmamış yumurta kabuğu ile adsorpsiyon çalışmalarında elde edilen sonuçlar (T=30 ^{o}C)

Süre (h)	**Absorbans Değeri**	**C_{RBBR} (mg/L)**	**% Boyarmadde Giderimi**
0	0.800	89.89	0
0.5	0.680	76.40	15
1	0.534	60.00	33
1.5	0.505	56.74	37
2	0.498	55.96	38
2.5	0.419	47.08	48
3.5	0.311	34.94	61
4	0.338	37.98	58
4.5	0.337	37.87	58
5	0.254	28.54	68

EK 4 50 g/L Adsorplayıcı Dozunda Ön İşleme Tabi Tutulmamış Yumurta Kabuğu ile Adsorpsiyon Çalışmaları Sonuçları

Çizelge 1 50 g/L adsorplayıcı dozunda ön işleme tabi tutulmamış yumurta kabuğu ile adsorpsiyon çalışmalarında elde edilen sonuçlar (T=30 ^{o}C)

Katı	t (min)	Absorbans	C_{RBBR} (mg/L)	q_t (mg/g)	% Boyarmadde Giderimi
Yumurta kabuğu	0	0.845	94.94	0	0
	30	0.396	44.49	1.0090	53.14
	60	0.203	22.81	1.4426	75.97
	90	0.181	20.34	1.4920	78.58
	120	0.127	14.27	1.6134	84.97
	150	0.126	14.16	1.6156	85.09
	180	0.126	14.16	1.6156	85.09
	210	0.101	11.35	1.6718	88.05
	240	0.108	12.13	1.6562	87.22
	270	0.104	11.69	1.6650	87.69
	300	0.189	21.24	1.4740	77.63

EK 5 50 g/L Adsorplayıcı Dozunda Ön İşleme Tabi Tutulmamış Katı Atıklar ile Adsorpsiyon Çalışmaları Sonuçları

Çizelge 1 50 g/L adsorplayıcı dozunda ön işleme tabi tutulmamış katı atıklar ile adsorpsiyon çalışmalarında elde edilen sonuçlar (T=30 ^{o}C)

Katı	t (min)	$Absorbans_{toplam}$	$Absorbans_{kör}$	$Absorbans_{RBBR}$ ($absorbans_{toplam}$-$absorbans_{kör}$)	C_{RBBR} (mg/L)	q_t (mg/g)	% Boyarmadde Giderimi
Siyah çay atığı	0	0.890	0	0.890	100.00	0	0
	15	1.034	0.236	0.798	89.66	0.2068	10.34
	30	1.036	0.440	0.596	66.97	0.6606	33.03
	45	1.040	0.595	0.445	50.00	1.0000	50.00
	60	1.058	0.857	0.201	22.58	1.5484	77.42
	75	1.068	0.773	0.295	33.15	1.3370	66.85
	90	1.055	0.967	0.088	9.89	1.8022	90.11
	105	1.095	0.563	0.532	59.78	0.8044	40.22
	135	1.060	0.431	0.629	70.67	0.5866	29.33
	150	1.049	0.601	0.448	50.34	0.9932	49.66
	165	1.083	0.767	0.316	35.51	1.2898	64.49
Yeşil çay atığı	0	0.878	0	0.878	98.65	0	0
	15	0.895	0.019	0.876	98.43	0.0044	0.22
	30	0.904	0.063	0.841	94.49	0.0832	4.22
	45	0.930	0.125	0.805	90.45	0.1640	8.31
	60	0.741	0.266	0.475	53.37	0.9056	45.90
	90	0.898	0.163	0.735	82.58	0.3214	16.29
	105	0.900	0.248	0.652	73.26	0.5078	25.74
	120	0.894	0.347	0.547	61.46	0.7438	37.70
	135	0.909	0.559	0.350	39.33	1.1864	60.13
	150	0.913	0.777	0.136	15.28	1.6674	84.51

Çizelge 1 50 g/L adsorplayıcı dozunda ön işleme tabi tutulmamış katı atıklar ile adsorpsiyon çalışmalarında elde edilen sonuçlar (T=30 ^{o}C), (devamı)

Katı	t (min)	$Absorbans_{toplam}$	$Absorbans_{kör}$	$Absorbans_{RBBR}$ ($absorbans_{toplam}$-$absorbans_{kör}$)	C_{RBBR} (mg/L)	q_t (mg/g)	% Boyarmadde Giderimi
Türk kahvesi telvesi	0	0.875	0	0.875	98.31	0	0
	20	0.966	0.601	0.365	41.01	1.1460	58.29
	40	0.993	0.521	0.472	53.03	0.9056	46.06
	100	0.951	0.834	0.117	13.15	1.7032	86.62
Kozalak	0	0.877	0	0.877	98.54	0	0
	15	0.964	0.333	0.631	70.90	0.5528	28.05
	30	0.994	0.532	0.462	51.91	0.9326	47.32
	45	0.960	0.395	0.565	63.48	0.7012	35.60
	60	0.987	0.204	0.783	87.98	0.2112	10.72
	75	0.980	0.718	0.262	29.44	1.3820	70.12
	105	0.911	0.669	0.242	27.19	1.4270	72.41
	120	0.984	0.135	0.849	95.39	0.0630	3.20
	135	1.000	0.813	0.187	21.01	1.5506	78.68
	150	1.021	1.015	0.006	0.67	1.9574	99.32
Ceviz kabuğu	0	0.877	0	0.877	98.54	0	0
	15	1.163	0.299	0.864	97.08	0.0292	1.48
	30	0.987	0.605	0.382	42.92	1.1124	56.44
	75	0.967	0.447	0.520	58.43	0.8022	40.70
	90	0.992	0.896	0.096	10.79	1.7550	89.05
	105	0.898	0.497	0.401	45.06	1.0696	54.27
	120	0.922	0.328	0.594	66.74	0.6360	32.27
	135	0.989	0.805	0.184	20.67	1.5574	79.02
Zeytin çekirdeği	0	0.886	0	0.886	99.55	0	0
	75	1.070	0.244	0.826	92.81	0.1348	6.77
	90	1.173	0.328	0.845	94.94	0.0922	4.63
	105	1.104	0.348	0.756	84.94	0.2922	4.63
	120	1.206	0.397	0.809	90.90	0.1730	8.69

Çizelge 1 50 g/L adsorplayıcı dozunda ön işleme tabi tutulmamış katı atıklar ile adsorpsiyon çalışmalarında elde edilen sonuçlar (T=30 ^{o}C), (devamı)

Katı	t (min)	$Absorbans_{toplam}$	$Absorbans_{kör}$	$Absorbans_{RBBR}$ ($absorbans_{toplam}$-$absorbans_{kör}$)	C_{RBBR} (mg/L)	q_t (mg/g)	% Boyarmadde Giderimi
Kağıt atığı	0	0.878	0	0.878	98.65	0	0
	15	0.887	0.619	0.268	30.11	1.3708	69.48
	135	0.714	0.437	0.277	31.12	1.3506	68.45
	150	0.826	0.624	0.202	22.70	1.5190	76.99
Limon kabuğu	0	0.888	0	0.888	99.78	0	0
	15	0.502	0.002	0.500	56.18	0.8720	43.70
	30	0.466	0.002	0.464	52.13	0.9530	47.76
	45	0.441	0.057	0.384	43.15	1.1326	56.75
	60	0.428	0.112	0.316	35.51	1.2854	64.41
	75	0.461	0.145	0.316	35.51	1.2854	64.41
	90	0.486	0.167	0.319	35.84	1.2788	64.10
	105	0.394	0.193	0.201	22.58	1.5440	77.37
	135	0.411	0.273	0.138	15.51	1.6854	84.46
	150	0.411	0.310	0.101	11.35	1.7686	88.62

EK 6 50 g/L Adsorplayıcı Dozunda Ön İşleme Tabi Tutulmuş Yumurta Kabuğu ile Adsorpsiyon Çalışmaları Sonuçları

Çizelge 1 50 g/L adsorplayıcı dozunda ön işleme tabi tutulmuş yumurta kabuğu ile adsorpsiyon çalışmalarında elde edilen sonuçlar (T=30 ^{o}C)

Katı	t (min)	Absorbans	C_{RBBR} (mg/L)	q_t (mg/g)	% Boyarmadde Giderim
Yumurta kabuğu	0	0.886	99.55	0	0
	15	0.807	90.67	0.1776	8.92
	30	0.766	86.07	0.2696	13.54
	45	0.729	81.91	0.3528	17.72
	60	0.667	74.94	0.4922	24.72
	75	0.643	72.25	0.5460	27.42
	90	0.585	65.73	0.6764	33.97
	105	0.557	62.58	0.7394	37.14
	120	0.499	56.07	0.8696	43.68
	135	0.459	51.57	0.9596	48.20
	150	0.456	51.24	0.9662	48.53
	165	0.353	39.66	1.1978	60.16
	180	0.292	32.81	1.3348	67.04
	195	0.301	33.82	1.3146	66.03
	210	0.278	31.24	1.3662	68.62
	225	0.248	27.87	1.4336	72.00
	240	0.255	28.65	1.4180	71.22
	255	0.128	14.38	1.7034	85.55
	270	0.140	15.79	1.6752	84.14
	285	0.125	14.04	1.7102	85.90
	300	0.202	22.70	1.5370	77.20
	315	0.203	22.81	1.5348	77.09
	330	0.121	13.60	1.7190	86.34
	345	0.046	5.17	1.8876	94.81
	360	0.047	5.28	1.8854	94.70
	375	0.048	5.39	1.8832	94.59

EK 7 50 g/L Adsorplayıcı Dozunda Ön İşleme Tabi Tutulmuş Katı Atıklar ile Adsorpsiyon Çalışmaları Sonuçları

Çizelge 1 50 g/L adsorplayıcı dozunda ön işleme tabi tutulmuş katı atıklar ile adsorpsiyon çalışmalarında elde edilen sonuçlar (T=30 ^{o}C)

Katı	t (min)	$Absorbans_{toplam}$	$Absorbans_{kör}$	$Absorbans_{RBBR}$ ($absorbans_{toplam}$-$absorbans_{kör}$)	C_{RBBR} (mg/L)	q_t (mg/g)	% Boyarmadde Giderimi
Siyah çay atığı	0	0.887	0	0.887	99.66	0	0
	15	0.658	0.049	0.609	68.43	0.6246	31.33
	30	0.641	0.090	0.551	61.91	0.7550	37.88
	45	0.711	0.054	0.657	73.82	0.5168	25.93
	60	0.660	0.135	0.525	58.99	0.8134	40.81
	75	0.735	0.080	0.655	73.60	0.5212	26.15
	90	0.692	0.014	0.678	76.18	0.4696	23.56
	105	0.671	0.187	0.484	54.38	0.9056	45.43
	120	0.770	0.111	0.659	74.04	0.5124	25.71
	135	0.745	0.063	0.682	76.63	0.4606	23.11
	150	0.689	0.146	0.543	61.01	0.7730	38.78
Yeşil çay atığı	0	0.880	0	0.880	98.88	0	0
	15	0.701	0.050	0.651	73.15	0.5146	26.02
	30	0.586	0.073	0.513	57.64	0.8248	41.71
	45	0.610	0.169	0.441	49.55	0.9866	49.89
	60	0.508	0.141	0.367	41.24	1.1528	58.29
	75	0.398	0.100	0.298	33.48	1.3080	66.14
	90	0.487	0.235	0.252	28.31	1.4114	71.40

Çizelge 1 50 g/L adsorplayıcı dozunda ön işleme tabi tutulmuş katı atıklar ile adsorpsiyon çalışmalarında elde edilen sonuçlar (T=30 ^{o}C), (devamı)

Katı	t (min)	$Absorbans_{toplam}$	$Absorbans_{kör}$	$Absorbans_{RBBR}$ ($absorbans_{toplam}$-$absorbans_{kör}$)	C_{RBBR} (mg/L)	q_t (mg/g)	% Boyarmadde Giderimi
Kozalak	0	0.860	0	0.860	96.63	0	0
	15	0.794	0.003	0.791	88.88	0.1550	8.02
	30	0.785	0.001	0.784	88.09	0.1708	8.84
	45	0.765	0.003	0.762	85.62	0.2202	11.39
	60	0.769	0.009	0.760	85.39	0.2248	11.63
	75	0.782	0.010	0.772	86.74	0.1978	10.23
	105	0.748	0.024	0.724	81.35	0.3056	15.81
	120	0.743	0.011	0.732	82.25	0.2876	14.88
	135	0.755	0.016	0.739	83.03	0.2720	14.07
	150	0.701	0.029	0.672	75.51	0.4224	21.86
Ceviz kabuğu	0	0.887	0	0.887	99.66	0	0
	15	0.874	0.008	0.866	97.30	0.0472	2.37
	30	0.883	0.004	0.879	98.76	0.0180	0.90
	45	0.863	0.008	0.855	96.07	0.0718	3.60
	60	0.856	0.006	0.850	95.51	0.0830	4.16
	75	0.860	0.010	0.850	95.51	0.0830	4.16
	90	0.863	0.012	0.851	95.62	0.0808	4.05
	105	0.861	0.019	0.842	94.61	0.1010	5.07
	120	0.866	0.010	0.856	96.18	0.0696	3.49
	135	0.849	0.006	0.843	94.72	0.0988	4.96
	150	0.865	0.014	0.851	95.62	0.0808	4.05
Zeytin çekirdeği	0	0.887	0	0.887	99.66	0	0
	15	0.900	0.021	0.879	98.76	0.0180	0.90
	30	0.900	0.033	0.867	97.42	0.0448	2.25
	45	0.905	0.033	0.872	97.98	0.0336	1.69
	60	0.896	0.047	0.849	95.39	0.0854	4.28
	90	0.931	0.056	0.875	98.20	0.0292	1.46
	105	0.916	0.079	0.837	94.27	0.1078	5.41
	135	0.958	0.119	0.839	94.27	0.1078	5.41
	150	0.924	0.091	0.833	93.60	0.1212	6.08

Çizelge 1 50 g/L adsorplayıcı dozunda ön işleme tabi tutulmuş katı atıklar ile adsorpsiyon çalışmalarında elde edilen sonuçlar (T=30 ^{o}C), (devamı)

Katı	t (min)	$Absorbans_{toplam}$	$Absorbans_{kör}$	$Absorbans_{RBBR}$ ($absorbans_{toplam}$-$absorbans_{kör}$)	C_{RBBR} (mg/L)	q_t (mg/g)	% Boyarmadde Giderimi
Kağıt atığı	0	0.887	0	0.887	99.66	-	-
	15	1.810	0.570	1.240	139.33	-	-
	30	1.574	0.620	0.954	107.19	-	-
	45	1.366	0.519	0.847	95.17	-	-
	60	1.900	0.141	1.759	197.64	-	-
	75	2.075	0.077	1.998	224.49	-	-
	90	1.218	0.697	0.521	58.54	-	-
	105	1.184	0.352	0.832	93.48	-	-
	120	2.312	0.139	2.173	244.16	-	-
	135	1.995	0.160	1.835	206.18	-	-
	150	2.157	0.183	1.974	221.80	-	-
Limon kabuğu	0	0.888	0	0.888	99.78	0	0
	15	0.855	0.055	0.800	89.89	0.1978	9.91
	30	0.830	0.086	0.744	83.60	0.3236	16.22
	45	0.778	0.131	0.647	72.70	0.5416	27.14
	60	0.707	0.177	0.530	59.55	0.8046	40.32
	75	0.710	0.145	0.565	63.48	0.7260	36.38
	90	0.719	0.131	0.588	66.07	0.6742	33.78
	105	0.909	0.179	0.730	82.02	0.3552	17.80
	135	0.956	0.172	0.784	88.09	0.2338	11.72
	150	0.606	0.103	0.503	56.52	0.8652	43.36

EK 8 50 g/L Adsorplayıcı Dozunda Ön İşleme Tabi Tutulmuş Liken ile Biyosorpsiyon Çalışması Sonuçları

Çizelge 1 50 g/L biyosorplayıcı dozunda ön işleme tabi tutulmuş liken ile biyosorpsiyon çalışmalarında elde edilen sonuçlar (T=30 ^{o}C)

Katı	t (min)	$Absorbans_{toplam}$	$Absorbans_{kör}$	$Absorbans_{RBBR}$ ($absorbans_{toplam}$-$absorbans_{kör}$)	C_{RBBR} (mg/L)	q_t (mg/g)	% Boyarmadde Giderimi
Liken (Pseudevernia furfuraccea)	0	0.889	0	0.889	99.89	0	0
	0.5	0.781	0.007	0.774	86.97	0.2584	12.93
	1	0.672	0.010	0.662	74.38	0.5102	25.54
	1.5	0.561	0.018	0.543	61.01	0.7776	38.92
	2	0.453	0.021	0.432	48.54	1.0270	51.41
	2.5	0.442	0.021	0.421	47.30	1.0518	52.65
	3	0.435	0.022	0.413	46.40	1.0698	53.55
	3.5	0.409	0.022	0.387	43.48	1.1282	56.47
	4	0.383	0.022	0.361	40.56	1.1866	59.40
	5	0.385	0.023	0.362	40.67	1.1844	59.29
	6	0.387	0.023	0.364	40.90	1.1798	59.05
	7	0.395	0.025	0.370	41.57	1.1664	58.38
	8	0.409	0.025	0.384	43.15	1.1348	56.80
	9	0.417	0.027	0.390	43.82	1.1214	56.13
	10	0.428	0.027	0.401	45.01	1.0976	54.94
	22	0.435	0.029	0.406	45.62	1.0854	54.33
	24	0.441	0.055	0.386	43.37	1.1304	56.58
	26	0.285	0.032	0.253	28.43	1.4292	71.54
	27	0.445	0.273	0.172	19.33	1.6112	80.65
	28	0.447	0.276	0.171	19.21	1.6136	80.77
	29	0.446	0.273	0.173	19.44	1.6090	80.64

EK 9 Ozonlama ile RBBR Giderimi Deney Sonuçları

Çizelge 1 5 g/h ozon debili ozonlama yöntemiyle RBBR gideriminin deney sonuçları (T=30 ^{o}C)

t (min)	Absorbans Değeri	C_{RBBR} (mg/L)	% Boyarmadde Giderimi
0	0.887	99.66	0
3	0.788	88.54	11.16
6	0.535	60.11	39.68
9	0.443	49.79	50.04
12	0.288	32.36	67.53
15	0.232	26.07	73.84
18	0.151	16.97	82.97
21	0.115	12.92	87.04
24	0.102	11.46	88.50
27	0.057	6.40	93.58
30	0.035	3.93	96.06
33	0.025	2.81	97.18
36	0.021	2.36	97.63
39	0.021	2.36	97.63
42	0.016	1.80	98.19
45	0.015	1.69	98.30
48	0.013	1.46	98.54
51	0.012	1.35	98.65
54	0.011	1.24	98.76
57	0.010	1.12	98.88
60	0.008	0.90	99.10
63	0.008	0.90	99.10
66	0.008	0.90	99.10
69	0.008	0.90	99.10

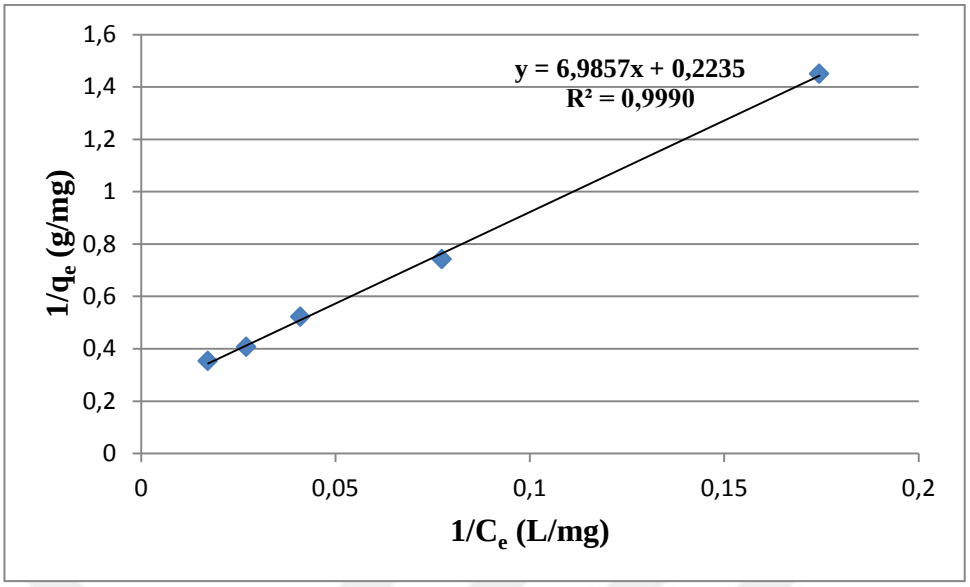
EK 10 Adsorpsiyon ve Biyosorpsiyon İzotermlerinin Çizilmesi

Çizelge 1 RBBR-ön işleme tabi tutulmamış yumurta kabuğu ikilisinin adsorpsiyon izoterminin belirlenmesi deneyi verileri ve sonuçları (T=30 ^{o}C)

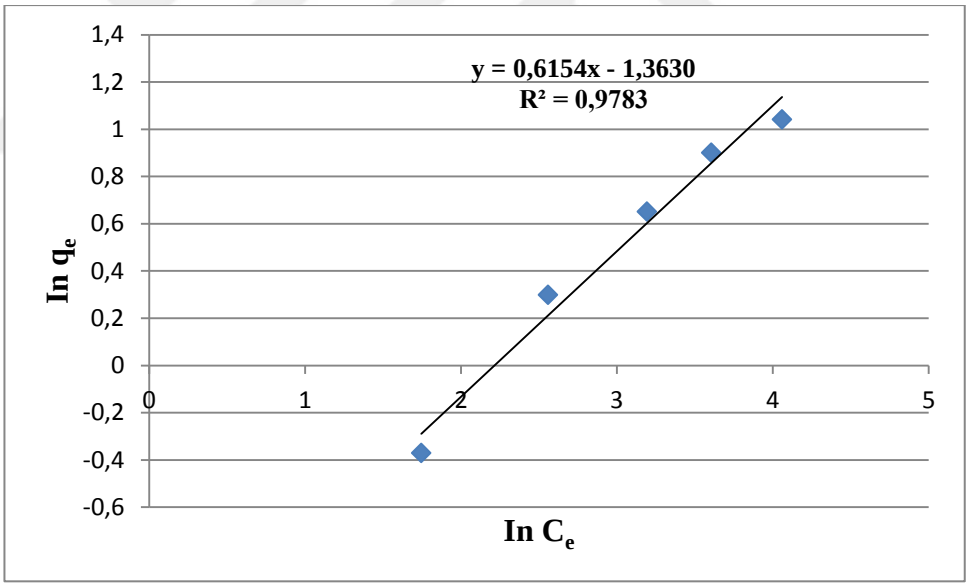
RBBR Başlangıç Derişimi: C_0 (mg/L)	**Denge Süresi: t_d (min)**	**Başlangıç Absorbans Değeri**	**Boyarmadde Başlangıç Derişimi: C_0 (mg/L)**	**Denge Absorbans Değeri**	**Denge Derişimi: C_e (mg/L)**	**Denge Adsorpsiyon Kapasitesi: q_e (mg boya / g katı)**	**% Giderim**
40	120	0.358	40.22	0.051	5.73	0.6898	85.75
80	120	0.715	80.34	0.115	12.92	1.3484	83.92
120	120	1.070	120.22	0.217	24.38	1.9168	79.72
160	120	1.422	159.78	0.328	36.85	2.4586	76.94
200	120	1.776	199.55	0.516	57.98	2.8314	70.94

		Langmuir izotermi		**Freundlich izotermi**	
Denge Derişimi: C_e (mg/L)	**Denge Adsorpsiyon Kapasitesi: q_e (mg boya / g katı)**	**$1/C_e$ (L/mg)**	**$1 / q_e$ (g/mg)**	**In C_e**	**In q_e**
5.73	0.6898	0.1745	1.4497	1.7457	-0.3714
12.92	1.3484	0.0774	0.7416	2.5588	0.2989
24.38	1.9168	0.0410	0.5217	3.1938	0.6507
36.85	2.4586	0.0271	0.4067	3.6069	0.8996
57.98	2.8314	0.0172	0.3532	4.0601	1.0408

	Langmuir			**Freundlich**		
	Q^0 (mg/g)	**K (L/mg)**	**R^2**	**n**	**K_F $(L/mg)^{(1/n)}$**	**R^2**
	4.4743	0.0320	0.9990	1.6250	0.2559	0.9783



Şekil 1 Ön işleme tabi tutulmamış yumurta kabuğu ile RBBR ikilisi için Langmuir denge modelinin doğrusallaştırılması (T=30 °C)



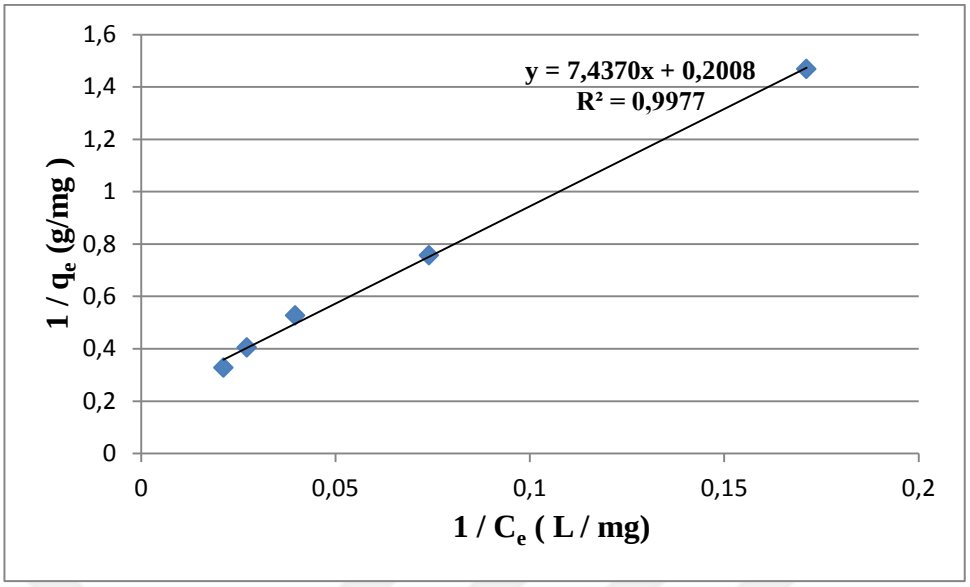
Şekil 2 Ön işleme tabi tutulmamış yumurta kabuğu ile RBBR ikilisi için Freundlich denge modelinin doğrusallaştırılması (T=30 °C)

Çizelge 2 RBBR-ön işleme tabi tutulmuş liken ikilisinin biyosorpsiyon izoterminin belirlenmesi deneyi verileri ve sonuçları (T=30 ^{o}C)

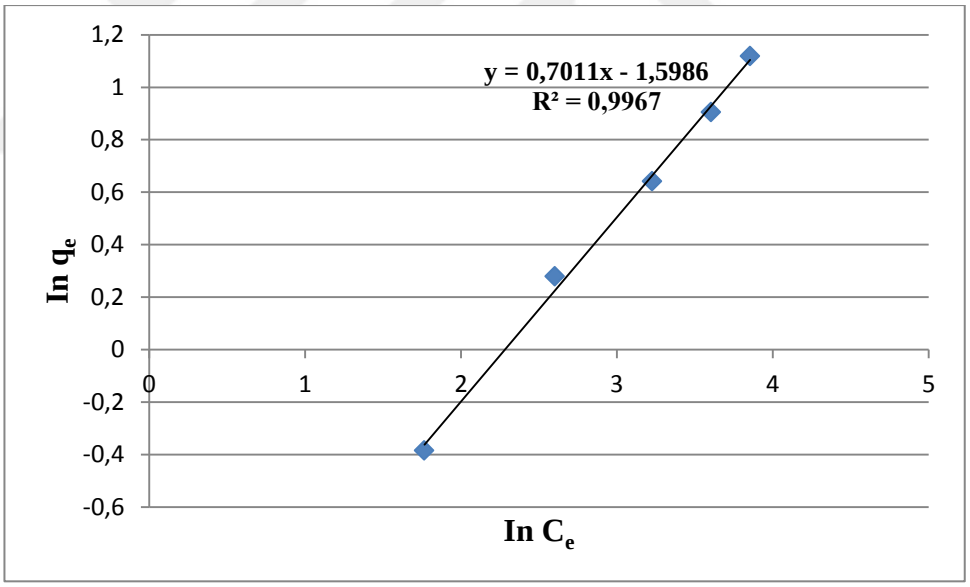
RBBR Başlangıç Derişimi: C_0 (mg/L)	**Denge Süresi: t_d (h)**	**Başlangıç Absorbans Değeri**	**Boyarmadde Başlangıç Derişimi: C_0 (mg/L)**	**Denge Absorbans Değeri**	**Denge Derişimi:C_e (mg/L)**	**Denge Adsorpsiyon Kapasitesi: q_e (mg boya / g katı)**	**% Giderim**
40	27	0.355	39.89	0.052	5.84	0.6810	85.36
80	27	0.708	79.55	0.120	13.48	1.3214	83.05
120	27	1.069	120.11	0.224	25.17	1.8988	79.04
160	27	1.427	160.34	0.327	36.74	2.4720	77.09
200	27	1.781	200.11	0.420	47.20	3.0582	76.41

		Langmuir izotermi		**Freundlich izotermi**	
Denge Derişimi: C_e (mg/L)	**Denge Adsorpsiyon Kapasitesi: q_e (mg boya / g katı)**	**$1/C_e$ (L/mg)**	**$1 / q_e$ (g/mg)**	**In C_e**	**In q_e**
5.84	0.6810	0.1712	1.4684	1.7647	-0.3842
13.48	1.3214	0.0741	0.7568	2.6012	0.2787
25.17	1.8988	0.0397	0.5266	3.2257	0.6412
36.74	2.4720	0.0272	0.4045	3.6039	0.9050
47.20	3.0582	0.0212	0.3270	3.8544	1.1178

	Langmuir			**Freundlich**		
	Q^0 (mg/g)	**K (L/mg)**	**R^2**	**n**	**K_F $(L/mg)^{(1/n)}$**	**R^2**
	4.9701	0.0270	0.9977	1.4263	0.2022	0.9967



Şekil 3 Ön işleme tabi tutulmuş liken *(Pseudevernia furfuracca)* ile RBBR ikilisi için Langmuir denge modelinin doğrusallaştırılması (T=30 °C)



Şekil 4 Ön işleme tabi tutulmuş liken *(Pseudevernia furfuracca)* ile RBBR ikilisi için Freundlich denge modelinin doğrusallaştırılması (T=30 °C)

Langmuir denge modelinin doğrusallaştırılması ile elde edilen doğru denklemlerinde ilgili kısımlara denge derişimlerinin yazılması ile hesaplanan 30 ^{o}C'deki denge adsorpsiyon ve biyosorpsiyon kapasiteleri çizelge 3'de verilmiştir.

Çizelge 3 RBBR boyarmaddesi için deneysel ve Langmuir denkleminden elde edilen adsorpsiyon ve biyosorpsiyon kapasitesi değerleri (T=30 ^{o}C)

Katı	**C_e (mg/L)**	**Langmuir denkleminden**	**Deneysel**
		q_e (mg boya/g katı)	**q_e (mg boya/g katı)**
Yumurta kabuğu	0	0	0
	5.73	0.6933	0.6898
	12.92	1.3088	1.3484
	24.38	1.9609	1.9168
	36.85	2.4211	2.4586
	57.98	2.9073	2.8314
Liken	0	0	0
	5.84	0.6769	0.6810
	13.48	1.2526	1.3214
	25.17	2.0110	1.8988
	36.74	2.4750	2.4720
	47.20	2.7840	3.0582

EK 11 Adsorpsiyon ve Biyosorpsiyon Kinetiği

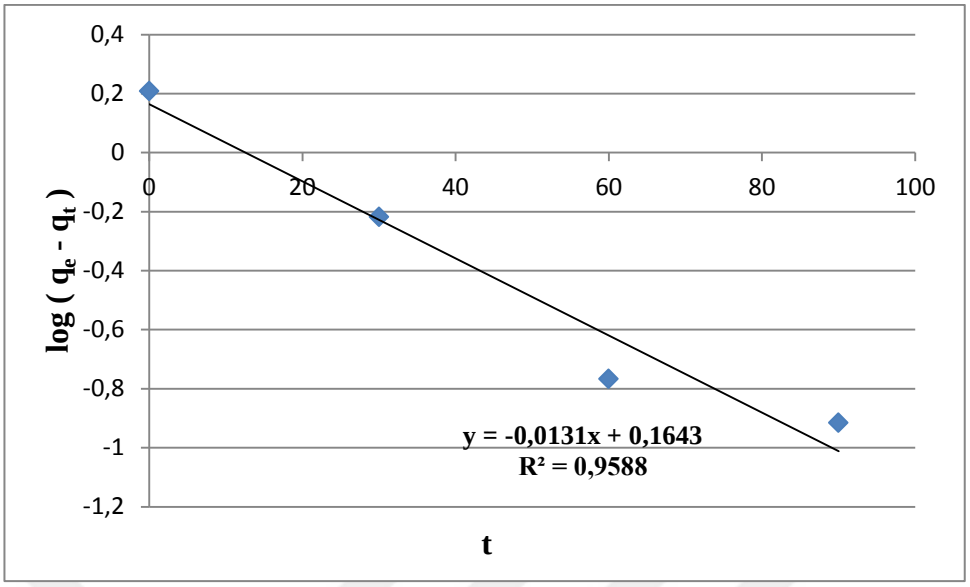
a) Ön işleme tabi tutulmamış yumurta kabuğu için adsorpsiyon kinetiği

50 g/L adsorplayıcı derişimi için 2.8; 2.9 ve 2.10 no'lu denklemler kullanılarak psödo-birinci-mertebe hız modeli, psödo-ikinci-mertebe hız modeli veya partikül içi difüzyon modeline uyumun kontrolü ve hız sabitlerinin eldesi için çizilecek log (qe-qt)- t grafiği, (t/qt)- t grafiği ve qt-√t grafiğinde gerekli olacak veriler ve hesaplamalar çizelge 1'de verilmiştir.

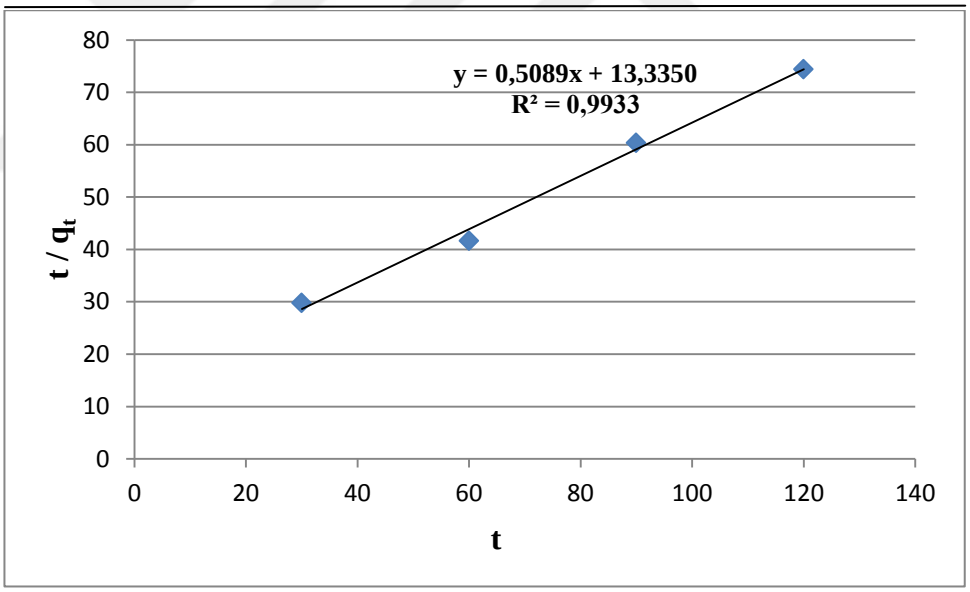
Çizelge 1 Ön işleme tabi tutulmayan yumurta kabuğu ile RBBR boyarmaddesinin adsorpsiyonunda psödo-birinci-mertebe; psödo-ikinci-mertebe hız modeli ve partikül içi difüzyon modeli için veriler ve hesaplamalar (C_{ads}.=50 g/L, q_e=1.6134 (mg/g), t_e = 2 h)

Psödo-birinci mertebe hız modeli			**Psödo-ikinci mertebe hız modeli**			**Partikül içi difüzyon modeli**	
t	**(q_e-q_t)**	log **(q_e-q_t)**	**t**	**q_t**	**t / q_t**	**$\sqrt{t}$**	**q_t**
0	1.6134	0.2077	0	0	-	0	0
30	0.6044	-0.2187	30	1.0090	29.73	5.48	1.0090
60	0.1708	-0.7675	60	1.4426	41.59	7.75	1.4426
90	0.1214	-0.9158	90	1.4920	60.32	9.49	1.4920
120	0.0000	-	120	1.6134	74.38	10.95	1.6134

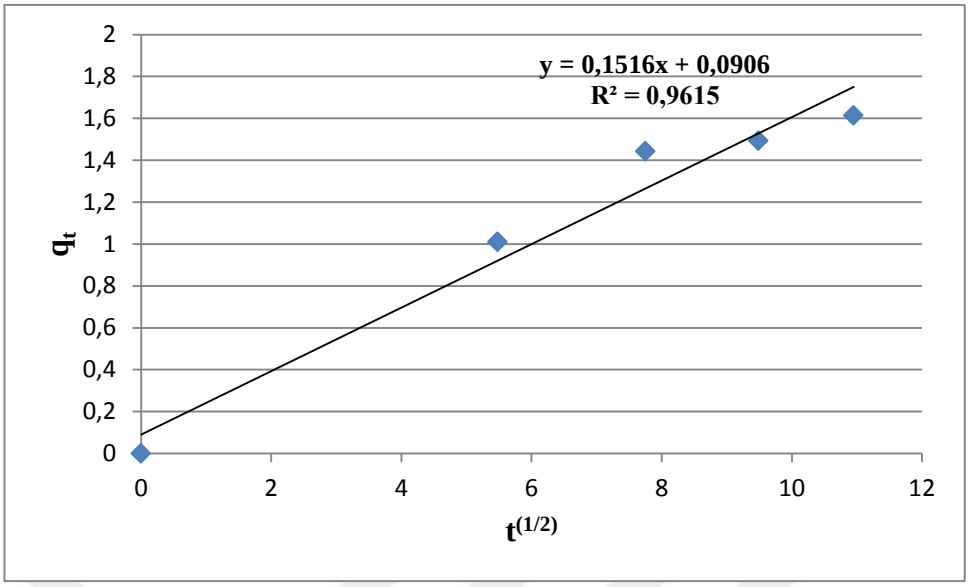
50 g/L adsorplayıcı derişiminde psödo-birinci-mertebe hız modeli için çizilen grafik şekil 1'de; psödo-ikinci-mertebe hız modeli için çizilen grafik şekil 2'de ve partikül içi difüzyon modeli için çizilen grafik şekil 3'te verilmiştir.



Şekil 1 RBBR boyasının ön işleme tabi tutulmamış yumurta kabuğu ile adsorpsiyonu için psödo-birinci mertebe hız modeli çizimi (C_{ads}.=50 g/L)



Şekil 2 RBBR boyasının ön işleme tabi tutulmamış yumurta kabuğu ile adsorpsiyonu için psödo-ikinci mertebe hız modeli çizimi (C_{ads}.=50 g/L)



Şekil 3 RBBR boyasının ön işleme tabi tutulmamış yumurta kabuğu ile adsorpsiyonu için parçacık içi difüzyon modeli çizimi (C_{ads}.=50 g/L)

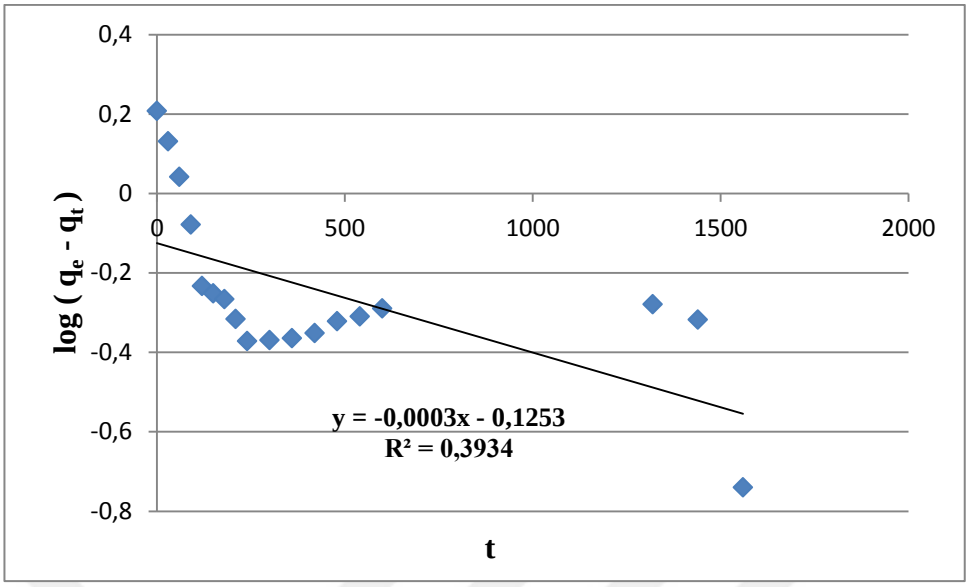
b) Ön İşleme Tabi Tutulmuş Liken için Biyosorpsiyon Kinetiği

50 g/L biyosorplayıcı derişimi için 2.8; 2.9 ve 2.10 no'lu denklemler kullanılarak psödo-birinci-mertebe hız modeli, psödo-ikinci-mertebe hız modeli veya partikül içi difüzyon modeline uyumun kontrolü ve hız sabitlerinin eldesi için çizilecek log (q_e-q_t)- t grafiği, (t/q_t)- t grafiği ve q_t-$\sqrt{t}$ grafiğinde gerekli olacak veriler ve hesaplamalar çizelge 2'de verilmiştir.

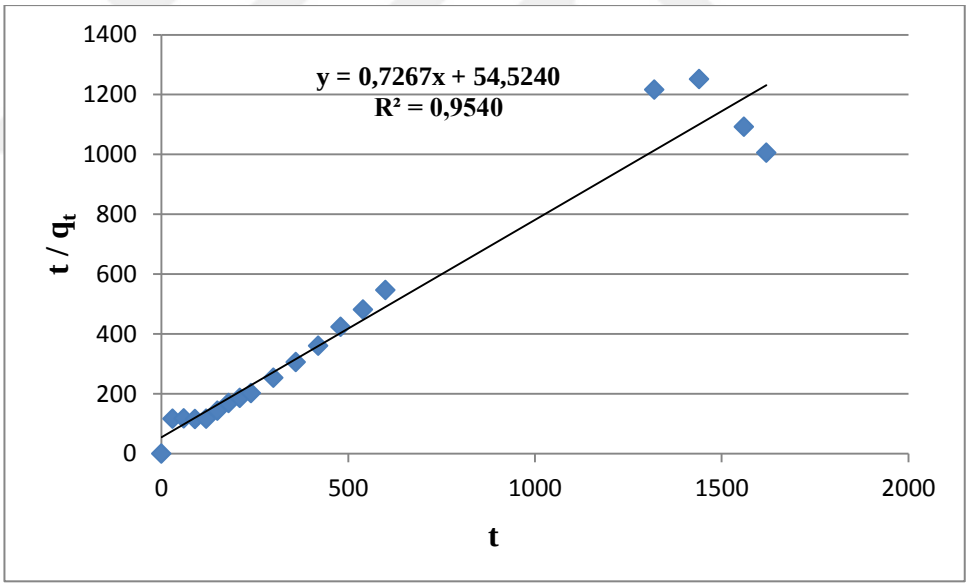
50 g/L biyosorplayıcı derişiminde psödo-birinci-mertebe hız modeli için çizilen grafik şekil 4'te; psödo-ikinci-mertebe hız modeli için çizilen grafik şekil 5'te ve partikül içi difüzyon modeli için çizilen grafik şekil 6'da verilmiştir.

Çizelge 2 Ön işleme tabi tutulmuş liken ile RBBR boyarmaddesinin biyosorpsiyonunda psödo-birinci-mertebe; psödo-ikinci-mertebe hız modeli ve partikül içi difüzyon modeli için veriler ve hesaplamalar (C_{ads}.=50 g/L, q_e=1.6112 (mg/g), t_e = 27 h)

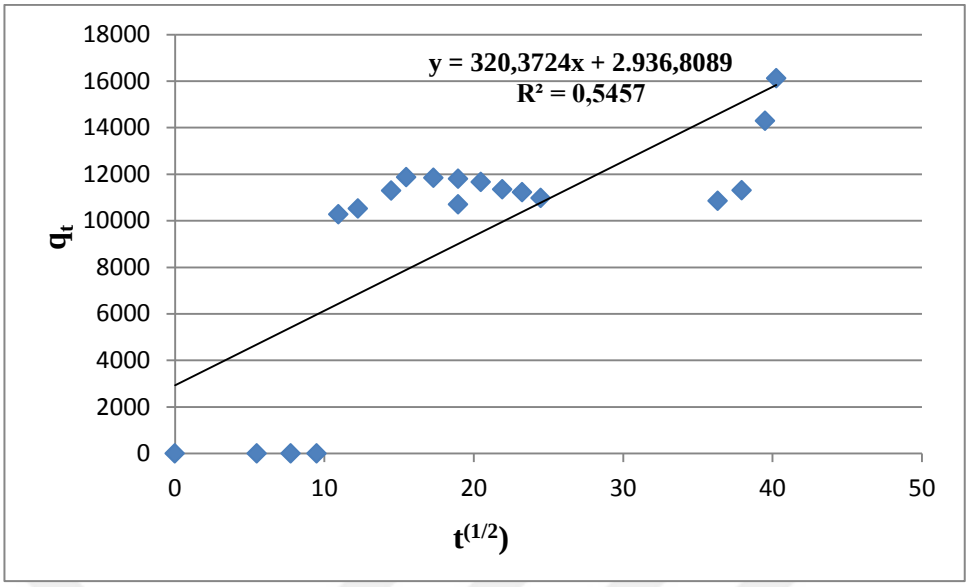
Katı	**Psödo-birinci mertebe hız modeli**			**Psödo-ikinci mertebe hız modeli**			**Partikül içi difüzyon modeli**	
	t	**(q_e-q_t)**	log **(q_e-q_t)**	**t**	**q_t**	**t / q_t**	**$\sqrt{t}$**	**q_t**
Liken *(Pseudevernia furfuracca)*	0	1.6112	0.2071	0	0	0	0	0
	30	1.3528	0.1312	30	0.2584	116.10	5.48	0.2584
	60	1.1010	0.0418	60	0.5102	117.60	7.75	0.5102
	90	0.8336	-0.0790	90	0.7776	115.74	9.49	0.7776
	120	0.5842	-0.2334	120	1.0270	116.85	10.95	1.0270
	150	0.5594	-0.2523	150	1.0518	142.61	12.25	1.0518
	180	0.5414	-0.2665	180	1.0698	168.26	18.97	1.0698
	210	0.4830	-0.3161	210	1.1282	186.14	14.49	1.1282
	240	0.4246	-0.3720	240	1.1866	202.26	15.49	1.1866
	300	0.4268	-0.3698	300	1.1844	253.29	17.32	1.1844
	360	0.4314	-0.3651	360	1.1798	305.14	18.97	1.1798
	420	0.4448	-0.3518	420	1.1664	360.08	20.49	1.1664
	480	0.4764	-0.3220	480	1.1348	422.98	21.91	1.1348
	540	0.4898	-0.3100	540	1.1214	481.54	23.24	1.1214
	600	0.5136	-0.2894	600	1.0976	546.65	24.49	1.0976
	1320	0.5258	-0.2792	1320	1.0854	1216.14	36.33	1.0854
	1440	0.4808	-0.3180	1440	1.1304	1250.88	37.95	1.1304
	1560	0.1820	-0.7399	1560	1.4292	1091.52	39.50	1.4292
	1620	0.0000	-	1620	1.6112	1005.46	40.25	1.6112



Şekil 4 RBBR boyasının ön işleme tabi tutulmuş liken ile biyosorpsiyonu için psödo birinci mertebe hız modeli çizimi ($C_{Ads.}$=50 g/L)



Şekil 5 RBBR boyasının ön işleme tabi tutulmuş liken ile biyosorpsiyonu için psödo ikinci mertebe modeli çizimi ($C_{Ads.}$=50 g/L)



Şekil 6 RBBR boyasının ön işleme tabi tutulmuş liken ile biyosorpsiyonu için parçacık içi difüzyon modeli çizimi (C_{Ads}.=50 g/L)

EK 12 *Pseudomonas putida KT2440 (DSM 6125)* Bakterisinin Üremesi

Çizelge 1 *Pseudomonas putida KT2440 (DSM 6125)* bakterisinin üreme öncesi ve üreme sonrası verileri (T=30 ^{o}C, N=150 rpm, $t_{çoğalma}$=28 h)

Bakteri Üreme Ortamı	**Üreme Öncesi Bakteri Absorbans Değeri**	**Seyreltme Oranı**	**Üreme Öncesi Bakteri Derişimi: $C_{bakteri}$ (g/L)**	**Üreme Sonrası Bakteri Absorbans Değeri**	**Seyreltme Oranı**	**Üreme Sonrası Bakteri Derişimi: $C_{bakteri}$ (g/L)**
Yumurta kabuğu ile RBBR giderimi yapılmış çözelti	0.558	1	2.19	1.399	4	21.8
Liken ile RBBR giderimi yapılmış çözelti	0.603	1	2.37	2.460	1	9.67
Ozonlama ile RBBR giderimi yapılmış çözelti	0.400	1	1.57	1.190	4	18.72
Yumurta kabuğu ile RBBR giderimi yapılmış çözeltinin derişimine eşdeğer olarak hazırlanmış sentetik boyarmadde çözeltisi	0.488	1	1.92	1.240	4	19.48
Liken ile RBBR giderimi yapılmış çözeltinin derişimine eşdeğer olarak hazırlanmış sentetik boyarmadde çözeltisi	0.446	1	1.75	1.263	1	19.46
Ozonlama ile RBBR giderimi yapılmış çözeltinin derişimine eşdeğer olarak hazırlanmış sentetik boyarmadde çözeltisi	0.422	1	1.66	1.236	4	19.44

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Ece UZEL

Doğum Yeri : Ankara

Doğum Tarihi : 28.02.1989

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Cumhuriyet Anadolu Lisesi (2003-2007)

Lisans : Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü (2009-2015)

Anadolu Üniversitesi İşletme Fakültesi İşletmecilik Bölümü (2009-2014)

Anadolu Üniversitesi İktisat Fakültesi Uluslararası İlişkiler Bölümü (2015-)

Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı (Eylül 2016 - Temmuz 2018)