



**ESKİŞEHİR
ANADOLU ÜNİVERSİTESİ**



**BİLECİK
ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ**

**Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Ana Bilim Dalı**

**MODİFİYE EDİLMİŞ BİYOSORBENT İLE ATIK SULARDAN
BOYARMADDE GİDERİMİ**

**Buket KIRMIZI
Yüksek Lisans Tezi**

**Tez Danışmanı
Dr. Öğr. Üyesi Zerrin PAT**

**BİLECİK, 2019
Ref. No: 10278942**



**ESKİŞEHİR
ANADOLU ÜNİVERSİTESİ**



**BİLECİK
ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ**

**Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Ana Bilim Dalı**

**MODİFİYE EDİLMİŞ BİYOSORBENT İLE ATIK
SULARDAN BOYARMADDE GİDERİMİ**

**Buket KIRMIZI
Yüksek Lisans Tezi**

**Tez Danışmanı
Dr. Öğr. Üyesi Zerrin PAT**

BİLECİK, 2019



**ESKİŞEHİR
ANADOLU UNIVERSITY**



**BİLECİK
SEYH EDEBALI UNIVERSITY**

**Graduate School of Sciences
Department of Chemistry**

**REMOVAL OF DYESTUFF FROM WASTEWATER
WITH MODIFIED BIOSORBENT**

**Buket KIRMIZI
Master's Thesis**

**Thesis Advisor
Assist. Prof. Dr. Zerrin PAT**

BİLECİK, 2019



BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS
JÜRİ ONAY FORMU

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun 26/06/2019.. tarih ve34103..... sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 11/07/2019.. tarihinde tez savunma sınavı yapılanBuket KEMEL.....'ın "Modülje Edilmiş Biyosorbent ile Atık Sulardan Bayamada Giderimi....." başlıklı tez çalışmasıKimya..... Ana Bilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak oy birliği/ oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

JÜRİ

(Başkan olarak belirlenen kişi (JÜRİ BAŞKANI) şeklinde belirtilmelidir.)

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Dr. Öğretim Üyesi Zerrin PAT

ÜYE :

(JÜRİ BAŞKANI): Dr. Öğretim Üyesi Halil BERBER

ÜYE :

Dr. Öğretim Üyesi Ersin DEMİR

ONAY

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun .../.../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/ MÜHÜR

TEŞEKKÜR

Lisans eğitimi ve yüksek lisans sürecinde kendisinin ğrencisi olma Őansına sahip olabildiğim, çalıŐmalarımnda destekleri ve ilgisi ile her zaman yanımda olan sevgili danıŐman hocam Sayın Dr. Öğretim yesi Zerrin PAT' a,

Lisans döneminden itibaren olduğu gibi çalıŐmalarım sırasında desteğini ve güler yüzünü esirgemeyen sevgili hocam Sayın Dr. Öğretim yesi Hülya SİL AH' a,

Tez çalıŐmamdaki yardımlarından dolayı sevgili ğretmen arkadaŐım Emine KARAIRAY' a, Sayın Emine ÇALIŐKAN ve Bursa Alfa Kimya' ya,

ğrenim hayatım boyunca elimi ne zaman uzatsam yanımda bulduğum, hem ğretmenim hem ağabeyim sevgili Mehmet KIRMIZI' ya,

Maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, varlıklarından g aldığım, her zaman destekçim ve yardımcıım olan sevgili babam Kemal KIRMIZI' ya, annem Nesrin KIRMIZI' ya, canım kardeŐime ve yengeme,

Sonsuz sayđı ve teŐekkürlerimi sunuyorum.

BEYANNAME

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kılavuzu'na uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada, tez içindeki tüm verileri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun olarak sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu Üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmada kullanılmadığını beyan ederim.

...../...../ 2019

Buket KIRMIZI

MODİFİYE EDİLMİŞ BİYOSORBENT İLE ATIK SULARDAN BOYARMADDE GİDERİMİ

ÖZET

Canlılık için kuşkusuz en temel ihtiyaçlardan biri sudur. Ancak çeşitli nedenlerle azalan su miktarı canlılık adına tehlike oluşturmaktadır. Dünya genelinde gün geçtikçe azalan su kaynakları bu konudaki endişeleri daha da arttırmaktadır. Endüstri kolları kullandıkları su miktarı bakımından bu alanda önemli ve en büyük etkenlerden biridir. Özellikle boya kullanan endüstri alanları, açığa çıkardıkları atık suyun arıtımındaki zorluklar sebebiyle yüksek miktarlarda su kaybına neden olmaktadır. Bu çalışmada, tekstil endüstrisinde yüksek miktarlarda kullanılan, dolayısıyla atık sular içerisinde varlık gösteren reaktif boya sınıfına ait reaktif sarı 160 (RS-160) boyarmaddesinin modifiye kızılçık biyokütlesi tarafından biyosorpsiyonu incelenmiştir. Marmelat ve/veya kompost yapımından sonra oluşan atık kızılçık posası biyosorbent olarak kullanılmıştır. Ham kızılçık biyokütlesinin RS-160 giderme yüzdesinin düşük olması nedeniyle biyokütle üzerine modifikasyon işlemleri uygulanmıştır. Modifikasyon ile biyosorpsiyon kapasitesinin artması sağlanmıştır. En yüksek giderimin elde edildiği aseton muamelesi tercih edilmiş, devam eden deneylerde aseton ile modifiye edilmiş biyokütle kullanmıştır. Biyosorpsiyon süreci üzerine sıcaklık, pH, başlangıç boyarmadde konsantrasyonu ve biyokütle miktarının etkileri çalışma kapsamında araştırılmıştır. Optimum deney koşullarında, atık su içerisindeki RS-160 boyarmaddesinin %94.94 oranında giderimi sağlanmıştır. Yapılan çalışmalarda elde edilen deneysel verilerin bazı kinetik ve izoterm modellerine uygunlukları araştırılmış, RS-160 boyarmaddesinin biyosorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik model ve Langmuir izoterm modeli ile uyumlu olduğu gözlenmiştir. Sonuçlar, modifiye edilmiş atık kızılçık biyokütlesinin düşük maliyeti ile RS-160 boyarmaddesinin atık sulardan uzaklaştırılmasında etkili bir biyosorbent olarak kullanılabilceğini göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Biyosorpsiyon; Modifikasyon; Reaktif Sarı 160; Kızılçık

REMOVAL OF DYESTUFF FROM WASTEWATER WITH MODIFIED BIOSORBENT

ABSTRACT

Water is undoubtedly one of the most basic needs for vitality. However, decreasing water amount for various reasons poses a danger to life. Decreasing water resources worldwide increase concerns. Industry branches are one of the most important and biggest factors in this field in terms of the amount of water used. Industrial areas that use paint, in particular, cause large amounts of water loss due to difficulties in the treatment of wastewater they disclose. In this study, biosorption of reactive yellow-160 dyestuffs belonging to reactive dye class, which is used in high quantities in textile industry, is investigated by modified cranberry biomass. The waste cranberry pulp formed after the construction of marmalade and / or cospost is used as biosorbent. Since the RY-160 removal percentage of raw cranberry biomass was low, modification treatments were applied on biomass. The biosorption capacity was increased by modification. Acetone treatment was preferred where the highest removal was achieved, and in the ongoing experiments, acetone modified biomass was used. The effects of temperature, pH, initial dye concentration and biomass on the biosorption process were investigated in the scope of the study. In optimum experiments conditions, 94.94% of the RS-160 dyestuffs in wastewater were removed. The experimental data obtained from the studies were investigated in compliance with some kinetic and isotherm models and it was observed that the biosorption of RS-160 dye was in line with the pseudo-second kinetic model and the Langmuir isotherm model. The results show that modified waste cranberry biomass has a low cost and that reactive yellow-160 dyestuff can be used as a effective biosorbent for removal from wastewater.

Key Words: Biosorption; Modification; Reactive Yellow 160; Cranberry

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEŞEKKÜR	
BEYANNAME	
ÖZET	I
ABSTRACT	II
ŞEKİLLER DİZİNİ	VI
ÇİZELGELER DİZİNİ	VII
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	VIII
1. GİRİŞ	1
1.1. Boya ve Boyarmadde.....	4
1.1.1. Boyarmaddelerin sınıflandırılması.....	4
1.2. Atık Su.....	9
1.3. Atık Suların Arıtım Yöntemleri.....	13
1.3.1. Fiziksel yöntemler.....	13
1.3.2. Kimyasal yöntemler.....	19
1.3.3. Biyolojik yöntemler.....	20
1.4. Modifikasyon Yöntemleri.....	23
1.4.1. Fiziksel modifikasyon.....	24
1.4.2. Kimyasal modifikasyon.....	24
1.4.3. Hücre modifikasyonu.....	25
1.5. Kızılıklık (<i>Cornus mas</i>).....	26
1.6. Adsorpsiyon Kapasitesi.....	26
1.7. Adsorpsiyon İzotermi.....	27
1.7.1. Langmuir izoterm modeli.....	27
1.7.2. Freundlich izoterm modeli.....	29
1.7.3. Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modeli.....	29
1.7.4. Temkin izoterm modeli.....	30
1.8. Adsorpsiyon Kinetiği.....	31
1.8.1. Yalancı birinci derece kinetik model.....	32
1.8.2. Yalancı ikinci derece kinetik model.....	32
1.8.3. Partikül içi difüzyon modeli.....	33

1.9. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	33
2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	35
2.1. Reaktif Sarı 160 Boyarmadde Çözeltisinin Hazırlanması.....	35
2.2. Kızılılık Biyokütlesinin Hazırlanması.....	35
2.3. Kimyasal Modifikasyon Yöntemleri.....	35
2.4. Biyosorpsiyon Deneyleri.....	36
2.4.1. pH'ın etkisi.....	36
2.4.2. Biyokütle miktarının etkisi.....	37
2.4.3. Temas süresinin etkisi.....	37
2.4.4. Başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun etkisi.....	37
2.5. Sentetik Atık Su Hazırlanması.....	38
2.6. Karakterizasyon Çalışmaları.....	38
2.6.1. FTIR spektrum analizi.....	38
2.6.2. SEM-EDX analizleri.....	39
2.6.3. Zeta potansiyeli analizi.....	39
2.6.4. AFM analizi.....	39
3. DENEYSEL BULGULAR.....	40
3.1. Kimyasal Modifikasyonun Etkisi.....	40
3.2. Biyosorpsiyon Deneyleri.....	41
3.2.1. pH'ın etkisi.....	41
3.2.2. Biyokütle miktarının etkisi.....	42
3.2.3. Temas süresinin etkisi.....	43
3.2.4. Başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun etkisi.....	44
3.3. Sentetik Atık Su Çalışmaları.....	45
3.4. İzoterm Çalışmaları.....	46
3.5. Kinetik Çalışmalar.....	49
3.6. Termodinamik Çalışmalar.....	52
3.7. Karakterizasyon Çalışmaları.....	53
3.7.1. FTIR spektrum analizi.....	53
3.7.2. SEM-EDX analizleri.....	55
3.7.3. Zeta potansiyeli analizi.....	58
3.7.4. AFM analizi.....	59

SONUÇLAR.....	61
KAYNAKLAR.....	63
ÖZ GEÇMİŞ.....	

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa No
Şekil 1.1.	Reaktif sarı 160 boyarmaddesinin molekül yapısı..... 9
Şekil 1.2.	Deneysel çalışmalarda kullanılan kızılçık meyvesi.....26
Şekil 2.1.	(a) Kızılçık meyvesi (b) Hazırlanan biyokütle..... 35
Şekil 3.1.	Modifiye kızılçık biyokütlesi ile RS-160 biyosorpsiyonu üzerine pH'ın etkisi..... 41
Şekil 3.2.	Modifiye kızılçık biyokütlesi ile RS-160 biyosorpsiyonu üzerine biyokütle miktarının etkisi.....42
Şekil 3.3.	Modifiye kızılçık biyokütlesi ile RS-160 biyosorpsiyonu üzerine temas süresinin etkisi..... 43
Şekil 3.4.	Modifiye kızılçık biyokütlesi ile RS-160 biyosorpsiyonu üzerine başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun etkisi.....44
Şekil 3.5.	Modifiye kızılçık biyokütlesi ile RS-160 biyosorpsiyonunda (a) Langmuir, (b) Freundlich, (c) Temkin, (d) D-R izoterm grafikleri.....46
Şekil 3.6.	Modifiye kızılçık biyokütlesi ile RS-160 biyosorpsiyonunda (a) yalancı birinci derece, (b) yalancı ikinci derece, (c) partikül içi difüzyon kinetik grafikleri..... 49
Şekil 3.7.	Kızılçık biyokütlesi, modifiye kızılçık biyokütlesi, biyosorpsiyon sonrası kızılçık biyokütlesi ve RS-160 boyarmaddesi FTIR spektrumları..... 53
Şekil 3.8.	Kızılçık biyokütlesinin (a: 1kx b: 2kx) modifikasyon öncesi, (c: 1kx d: 2kx) modifikasyon sonrası, (e: 1kx f: 2kx) biyosorpsiyon sonrası SEM analiz görüntüleri.....55
Şekil 3.9.	Kızılçık biyokütlesinin (a) modifikasyon öncesi, (b) modifikasyon sonrası, (c) biyosorpsiyon sonrası EDX analiz görüntüleri..... 57
Şekil 3.10.	Kızılçık biyokütlesinin (a) modifikasyon öncesi, (b) modifikasyon sonrası zeta potansiyeli analiz grafikleri.....58
Şekil 3.11.	Modifiye kızılçık biyokütlesinin (a) biyosorpsiyon öncesi ve (b) biyosorpsiyon sonrası AFM analiz görüntüleri..... 59

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa No
Çizelge 1.1. Bazı boyalar ve kimyasal türleri	6
Çizelge 1.2. Boyaların atık su içerisinde bulunma miktarları.....	8
Çizelge 1.3. Tekstil endüstrisinde uygulanan işlemler ve atık su içeriği.....	11
Çizelge 1.4. Yardımcı maddeler ve atık su içerisinde bulunma miktarları.....	12
Çizelge 1.5. Arıtım yöntemlerinin gruplandırılması.....	13
Çizelge 1.6. Çeşitli arıtım yöntemlerinin karşılaştırılması.....	22
Çizelge 2.1. Kızılılık biyokütlesi üzerine uygulanan kimyasal modifikasyon yöntemleri.....	36
Çizelge 2.2. Sentetik atık su çözeltisinde kullanılan kimyasallar ve miktarları.....	38
Çizelge 3.1. Kızılılık biyokütlesi modifikasyonunda kullanılan yöntemler ve elde edilen % giderim sonuçları.....	40
Çizelge 3.2. Modifiye kızılılık biyokütlesi ile RS-160 biyosorpsiyonu için hesaplanan izoterm parametreleri.....	48
Çizelge 3.3. Modifiye kızılılık biyokütlesi ile RS-160 biyosorpsiyonu için hesaplanan kinetik parametreler.....	51
Çizelge 3.4. Modifiye kızılılık biyokütlesi ile RS-160 biyosorpsiyonu için hesaplanan termodinamik parametreler.....	52

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

b_T	: Temkin izoterm sabiti
C_e	: Denge anında adsorplanmadan kalan madde miktarı (mg/L)
C	: Adsorbat-adsorban arasındaki sınır tabakası hakkında bilgi veren ifade
C_0	: Başlangıç konsantrasyonu (mg/L)
C_t	: t zaman konsantrasyonu (mg/L)
E	: Enerji (kJ/mol)
h	: Başlangıç adsorpsiyon hızını (mg.g/dk)
K_f	: Adsorpsiyon kapasitesiyle ilgili izoterm sabiti (mg/g)
K_L	: Langmuir izoterm sabitini (L/mg)
K_T	: Denge bağlanma sabiti (L/g)
k_1	: Birinci dereceden hız sabiti (dk ⁻¹)
k_2	: İkinci dereceden hız sabiti (g/mg.dk)
k_{in}	: Partikül içi difüzyon hızı sabiti (mg/g.dk ^{1/2})
m	: Adsorban miktarı (g)
n	: Adsorpsiyon yoğunluğu ile ilgili Freundlich izoterm sabiti
q_e	: Denge anında adsorplanan madde miktarı (mg/g)
q_t	: t anında adsorplanan madde miktarı (mg/g)
q_m	: Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
R	: İdeal gaz sabiti (8,314 J/molK)
R_L	: Ayırma faktörü
T	: Mutlak sıcaklık (°C, K)
t	: Zaman (s, dk.)
V	: Çözelti hacmi (L)
β	: Adsorpsiyon enerjisine bağlı aktivite katsayısı (mol ² / J ²)
ϵ	: Polanyi potansiyeli
ΔG°	: Gibbs serbest enerji değişimi (kj /mol)
ΔH°	: Standart entalpi değişimi (kj /mol)
ΔS°	: Standart entropi değişimi (kj /molK)
%R	: Yüzde giderim

Kısaltmalar

AFM	: Atomik kuvvet mikroskobu
BOİ	: Biyolojik oksijen ihtiyacı
CTAB	: Setil trimetil amonyum bromür
EDX	: Enerji dağıtıcı X-Ray analizi
FTIR	: Fourier dönüşümlü infrared spektrometresi
KOİ	: Kimyasal oksijen ihtiyacı
ppm	: Milyonda bir birim
RS-160	: Reaktif Sarı 160
RY-160	: Reactive Yellow 160
SEM	: Taramalı elektron mikroskop
TDS	: Toplam çözünmüş katı
UV	: Ultra viyole
vb	: ve benzeri
vd	: ve diğerleri

1. GİRİŞ

Su, canlılığın sürdürülebilmesi ve yaşamsal faaliyetlerin yerine getirilebilmesi için en temel maddelerden biridir. Ancak küresel ısınmadan kaynaklı iklim koşullarının değişmesi, yağış miktarlarının azalması ve insani kaynaklı olarak suların düzensiz kullanılması gibi nedenlerle insanlığın %50'den fazlası için olası su kıtlığı göz önüne alındığında, suyun sürdürülebilirliği hayati önem taşımaktadır (URL 1)

Dünya genelinde insan nüfusunda meydana gelen artış, farklı gereksinimleri de beraberinde getirmekte buna bağlı olarak fabrikalar, sanayi kuruluşları gibi endüstriyel üretim merkezleri artmaktadır. Artan üretimle birlikte boya, tekstil, deri, demir-çelik, ağır metal fabrikalarında olduğu gibi birçok endüstriyel faaliyet sonucunda ortaya çıkan atık suların, gerekli arıtım işlemleri yapılmadan çevreye salınması nedeniyle doğal sularda kirlilik oranı artmaktadır (Çelikli vd., 2009).

Tekstil endüstrisi, çalışma alanı kapsamında uygulanan işlemlerin çeşitliliği ve uygulanma şekilleri sebebiyle en fazla su kullanılan endüstri kollarından biridir (Galiano vd., 2018). Ön yıkama, haşıl sökme, ağartma, merserize etme, boyama ve boyama sonrası işlemlerde çözücü olarak çok fazla temiz su kullanılmakta ve sonrasında aynı büyük miktarlarda atık su ortaya çıkmaktadır. Tekstil numunesinin 1 kilogramı için tüketilen su miktarı yaklaşık olarak 100-150 litredir. Yıllık boyama yapılan tekstil numunesi miktarının yaklaşık 28×10^9 kilogram olduğu göz önüne alındığında, tüketilen su miktarları çok daha yüksek miktarlara ulaşmaktadır (URL 2).

Dünya Bankası tarafından, bir kumaş numunesinin boyanması ve numuneye uygulanan diğer işlemler sırasında tüketilen su miktarının, endüstriyel atık sular içerisinde %17-%20'lik kısmı oluşturduğu tahmin edilmektedir (Kant, 2012: Holkar vd.'den (2016)). Bu sular, kullanılan yöntem ve boyanan ürüne göre farklılık gösterip, içeriklerinde boya, asit, baz, tuz, yüzey aktif madde ve dağılmaya yardımcı maddeler gibi pek çok yardımcı kimyasal madde gözlenmektedir (Paul vd., 2012: Holkar vd.'den (2016)).

Endüstride pek çok farklı özellikte bileşen kullanılmasına rağmen, bunlar arasında boya, en fazla kirletici etkiye sahip bileşendir (Lafi vd., 2018). Geniş bir aralıkta değişen pek çok sınıftan boya; tekstil, kozmetik, kağıt, deri vb. sektörlerde, ürünler üzerinde yapılan renklendirme işlemlerinde kullanılmaktadır (Sane vd., 2018).

Asit, bazik, kükürt, reaktif, direkt, dispers, vb. boya türleri tekstil endüstrisinde geniş kullanım alanlarına sahiptir. Bu türler içerisinde suda çözünmeyen özellikte olan: kükürt, dispers, azoik vb. boyalar suya karışmadığından, kolaylıkla atık ortamından uzaklaştırılmaları mümkündür. Ancak suda çok çözünebilir: direkt, reaktif, asit, bazik gibi boyaların, atık su ortamından uzaklaştırılma işlemi karmaşıktır ve uygun teknikler gerektirir (Hassan ve Carr, 2018).

Reaktif boyalar: yüksek renk haslığı ve kimyasal stabiliteye sahip olmalarından dolayı, yaygın olarak tercih edilen boya sınıflarındandır. Endüstriyel açıdan avantaj sayılan renk haslığı, atık giderimi açısından bakıldığında ise bir dezavantaja dönüşmektedir. Reaktif boyaların solmaya karşı sahip oldukları bu yüksek direnç, bu boyaların atık sular içerisinde biyolojik bozunmasının oldukça yavaş gerçekleşmesine sebep olmaktadır (Aksu, 2005).

Dünyada, her yıl 7×10^5 ton boyarmadde üretimi yapılmakta ve 10,000'i aşan farklı çeşitte boyanın, ticari olarak satışı gerçekleştirilmektedir (Bharathi ve Ramesh, 2013). Tekstil ürünlerine uygulanan işlemler sırasında, yılda 10 bin tondan fazla boya tüketilmekte ve bu miktarın yaklaşık %10'luk kısmı atık olarak suya karışmaktadır. Bu durum; yılda 1000 tona varabilen miktarlarda boyanın, arıtım işlemleri olmaksızın, atık su ile çevreye bırakıldığı anlamına gelmektedir (Özmen vd., 2007).

Bu atık sular: içerdikleri boyarmaddelerin yanında ayrıca yüksek sıcaklıkları, değişen pH değerleri, yoğun renkleri, askıda katı maddeleri, yüksek kimyasal ve biyolojik oksijen ihtiyacı özellikleri ile tanımlanır. Uygun yöntem ve koşullarda arıtılmadan çevreye verilmeleri halinde, ciddi sorunlara sebep olabilecek etkiye sahiptirler (Mantzavinos ve Psillakis, 2004: Lim vd.'den (2010)).

Atık sular içerisindeki renk kirliliği, ilk göze çarpan durumdur ve tekstil endüstrilerinden gelen atık sular oldukça renklidir. Bazı boya türleri için, 1 ppm'den daha düşük miktarlarda dahi, su içerisinde renklilik belirgin olarak gözlenmekte ve suyun berraklığını etkilemektedir. Bu durum; estetik kaygıların yanında, suda bulunan canlılar için ışık geçirgenliği ve gazların çözünürlüğü açısından oldukça önemlidir (Banat vd., 1996).

Atık su içerisinde bulunan boyalar, ışığın geçmesine engel olarak fotosentetik etkinliği olumsuz etkilemekte; bu da sudaki oksijen varlığını azaltarak, atık suların deşarj edildiği ortamdaki canlılar açısından durumu kritik hale getirmektedir. Ayrıca

doğal çevre için yüksek toksik, karsinojenik ve mutajenik etkileri olabilmekte (Bharathi ve Ramesh, 2013; Temesgen vd.'den (2018)), canlılar üzerinde, boya derişimi ve boya etkisinde kalınan süreyle ilişkili olarak ciltte tahriş, alerjik deri sorunları, daha da ileri derecede mutasyon ve kanser gibi akut ya da kronik bir çok etkileri gözlenebilmektedir (Bharathi ve Ramesh, 2013).

Tüm bunlar ve benzer nedenlerden dolayı, tekstil atık sularının arıtılması, hem su ekonomisi hem de doğal çevreyi koruma ve ekosistem açısından son derece önemli hale gelmektedir.

Bu çalışma, reaktif boyarmaddenin, biyokütle kullanılarak adsorplanması gibi genel bir amaca hitap etmektedir. Öncelikle, çalışma sürecinin daha verimli ve etkili olabilmesi amacıyla, kullanılan biyokütle ve boyarmadde ile ilgili literatür taraması yapılmıştır. Literatürde reaktif boyarmaddeler üzerine, giderim ve farklı araştırmaların yapıldığı pek çok çalışma mevcuttur. Nilsson vd., 1993; O'Mahony vd., 2002; Walker vd., 2003; Filipkowska, vd., 2004; Akar vd., 2009; Mohsin vd., 2013; Khatri vd.,2015; Rizk vd., 2015; Siddiqua vd., 2017; Koch vd., 2002, reaktif boyarmadde kullanılan çalışmalardan yalnızca bir kaçadır. Ancak reaktif sarı 160 boyarmaddesinin kullanıldığı ve giderimin araştırıldığı çalışma sayısı oldukça azdır.

El Fargani, vd., 2017 tarafından gerçekleştirilen, RS-160 boyarmaddesinin modifiye kum kullanılarak giderildiği bir çalışma mevcuttur. Bu çalışma; modifikasyon içermesi, RS-160 boyarmaddesinin kullanılması ve biyosorpsiyon yöntemi ile giderim çalışılması bakımından benzerlikler göstermektedir. Farklı yöntemler kullanılarak, RS-160 boyarmaddesinin gideriminin çalışıldığı örnekler de literatürde mevcuttur. Aygün ve Eren, (2017); elektrokoagülasyon yöntemi, Nath, vd., (2016); nanofiltrasyon yöntemi, Gaber vd., (2013); elektrokimyasal bozunma yöntemi ile RS-160 boyarmaddesinin giderimi üzerine çalışmışlardır. Aynı şekilde, Bedolla-Guzman vd., 2016 gibi, RS-160'ın giderim dışında farklı amaçlarla kullanıldığı çalışmalara literatürde rastlanmış olsa da genel olarak bu boyarmaddenin kullanıldığı çalışma sayısının sınırlı olduğu görülmüştür.

Ayrıca çalışmada, adsorban madde olarak kızılcık meyvesi kullanılmıştır. Literatürde, Çoksöyler, (2018), tarafından gerçekleştirilen; biyosorpsiyonda kullanılmak üzere aktif karbon üretilmesi amacıyla, kızılcık çekirdeğinin kullanıldığı tek bir çalışma mevcuttur. Ancak, modifiye kızılcık biyokütlesi kullanılarak RS-160 boyarmaddesinin

biyosorpsiyonun gerçekleştirildiği bu çalışma; atık kıvılcık meyvesinin alınıp modifiye edildikten sonra biyosorbent olarak kullanımı sebebiyle diğerlerinden ayrılmaktadır. Bu açıdan, yapılan bu çalışmanın ilk ve önemli olduğu düşünülmektedir.

1.1. Boya ve Boyarmadde

Çeşitli madde ve yöntemler kullanılarak, herhangi bir materyale renk kazandırılması işlemine boyama, bu işlemlerde kullanılan, renklendirme özelliği bulunan maddelere ise boya veya boyarmadde adı verilir. Ancak renk verme özelliği olan her madde boyarmadde olarak tanımlanamaz.

Boyalar: çözünmeyen ancak bağlayıcı bir madde ile karıştırılarak hazırlanan karışımlardır ve boyama yapılan cismin yapısında değişikliğe sebep olmaksızın, yalnızca yüzeyde kaplama şeklinde renklilik sağlarlar. Boya ile yapılan boyama işlemi yüzeysel olarak gerçekleştiğinden, kazıma gibi fiziksel muameleler ile geri döndürülebilirler.

Boyarmaddeler ise genellikle sulu çözelti ya da süspansiyon halinde hazırlanan ve uygun teknikler belirlenerek boyama işlemi gerçekleştirilen maddeler olup boyama esnasında kimyasal ya da fizikokimyasal olarak etki ederler. Bu etki, boyanacak cismin yapısında değişikliğe sebep olur ve basit fiziksel muameleler (silme, yıkama, kazıma, vb.) ile geri döndürülemezler (URL 3). Tekstil, deri, ilaç, gıda ve kozmetik endüstrilerinde yaygın kullanıma sahiptirler (McMullan vd., 2001).

Boya molekülleri yapısında, kromofor ve oksokrom olmak üzere iki temel bileşenden meydana gelmektedir. Kromofor gruplar: renkten sorumlu, moleküle renklilik kazandıran sülfonat, karboksil, hidroksil, amin gibi yardımcı ve kinoid, azo (-N=N-), nitro (-N=O), karbonil (-C=O) gibi gruplardır (Waring ve Hallas, 2013). En önemli kromoforlar: antrakınon ve azo gruplarıdır. Tekstil atık sularında renk kirliliğinden sorumludurlar (Holkar vd., 2016).

Oksokrom gruplar ise kromofor gruba katkı sağlamakla beraber, boya molekülünün afinitesi, suda çözünürlüğü gibi özelliklerini etkileyen yardımcı gruplardır (Pokhrel ve Viraraghavan, 2004; Adegoke ve Bello'dan (2015)).

1.1.1. Boyarmaddelerin sınıflandırılması

Boyarmaddelerin; kimyasal yapılarına, çözünürlük değerlerine, kullanım alanlarına ve uygulama şekillerine göre çeşitli sınıflandırmaları yapılmaktadır. Genel

olarak boyarmadde kullanıcıları için boyamanın hangi koşullar altında gerçekleştirileceği bilgisi önemlidir. Boyarmaddelerin uygulanma yöntem ve koşulları, işlem sonunda açığa çıkacak atık suyun karakteri konusunda bilgiler içerir. Bundan dolayı boyarmaddelerin çözünürlüklerine göre sınıflandırılması yapılmıştır (Mishra ve Tripathy, 1993; URL 3)

» Anyonik Boyarmaddeler;

- ~ Asit Boyarmaddeler
- ~ Direkt Boyarmaddeler
- ~ Metal Kompleks Boyarmaddeler
- ~ Reaktif Boyarmaddeler

» Katyonik Boyarmaddeler;

- ~ Bazik Boyarmaddeler

» Suda Çözünmeyen Boyarmaddeler;

- ~ Küp Boyarmaddeler
 - ~ Kükürt Boyarmaddeler
- } (Geçici çözünürlüğe sahiptirler.)
- ~ Dispers Boyarmaddeler (Substratta çözünürler.)
 - ~ Solvent Boyarmaddeler (Organik çözücülerde çözünürler.)
 - ~ Mordan Boyarmaddeler

Çizelge 1.1. Bazı boyalar ve kimyasal türleri (Hunger, 2003).

Sınıf	Kimyasal Türler
Katyonik Boyalar	
Asit	Azo (metalize edilmiş), antrakinin, trifenilmetan, azin, ksanten, nitro ve nitroso
Direkt	Azo, ftalosiyenin, stilben ve oksazin
Reaktif	Azo, antrakinin, ftalosiyenin, formazan, oksazin ve bazik
Anyonik Boyalar	
Bazik	Siyanin, hemisiyanin, diazahemisiyanin, difenilmetan, triaril-metan, azo, azin, ksanten, akridin, oksazin ve antrakinin
Suda Çözünmeyen Boyalar	
Küp	Antrakinin (polisiklik kinonlar dahil) ve indigoidler
Kükürt	Belirsiz
Dispers	Azo, antrakinin, stiril, nitro ve benzodifuranon
Solvent	Azo, trifenilmetan, antrakinin ve ftalosiyenin
Mordan	Azo ve antrakinin

Reaktif boyalar

İlk kez Investment Company Institute (ICI) tarafından, 1956 yılında, ticari olarak piyasaya sürülmüş olan reaktif boyalar; yapısal olarak azo bazlı kromoforların, farklı reaktiflik değerlerine sahip: klorotriazin, vinil sülfon, diflorokloropirimidin ve trikloropirimidin gibi gruplarla birleştirilmesinden meydana gelmektedir (Hunger, 2003; Won vd., 2008). İçerdiği elektrofilik gruplar sayesinde, selülozik malzemenin yapısında bulunan nükleofilik özellikteki hidroksil grupları ile bağ oluşturabilme kabiliyeti kazandıran reaktif yapısından dolayı, reaktif boya isimlendirmesi yapılmaktadır (Burkinshaw ve Salihu, 2019).

Reaktif grupların, en yaygın kullanıma sahip olanları arasında bir düzen oluşturulduğunda;

trikloropirimidin> aminokloro-s-triazin> sülfosetilsülfon> diklorokinoksalin> aminofloro-s-triazin> diflorokloropirimid> diklorotriazin sıralaması elde edilmektedir (Khatri vd., 2015).

Reaktif boyaların özellikleri (Khatri vd., 2015):

- » Yüksek yıkama haslığına sahip olmaları (alkali pH koşullarında)
- » Görünür bölgedeki tüm renkleri vermeleri
- » Farklı boyama metodları kullanılarak uygulanabilir olmaları
- » Yüksek çözünürlük oranına sahip olmaları
- » En önemlisi ise boyama işlemi sırasında selülozik madde ile kovalent bağ oluşturabilen boyarmadde sınıfı olmasıdır.

- » Kovalent bağ oluşumu, boya molekülünün sahip olduğu spesifik fonksiyonel grupların, tekstil liflerinin yapısında bulunan -SH, -OH ve -NH₂ gruplarıyla reaksiyonundan kaynaklanmaktadır (Hunger, 2003).

Ayrıca reaktif boyalar: daha basit kimyasal yapı, kolay nüfuz olma, boyama işlemlerinin daha parlak sonuçlanması ve adsorpsiyonlarında spektrum bantlarının dar bir aralıkta gözlenmesi gibi avantajlara sahiptirler (Hunger, 2003).

Bu özellikler, reaktif boyaların giderek artan öneme sahip olmasını sağlamıştır. İlk üretiminden itibaren, dünya genelinde kullanımlarının sürekli artması sonucunda, diğer dört boya türünün kullanım miktarları azalma göstermiştir.

En fazla kullanıma sahip boya türleri ve yaklaşık kullanım miktarları azalan sıralamayla aşağıda belirtilmiştir (Burkinshaw ve Salihu, 2019).

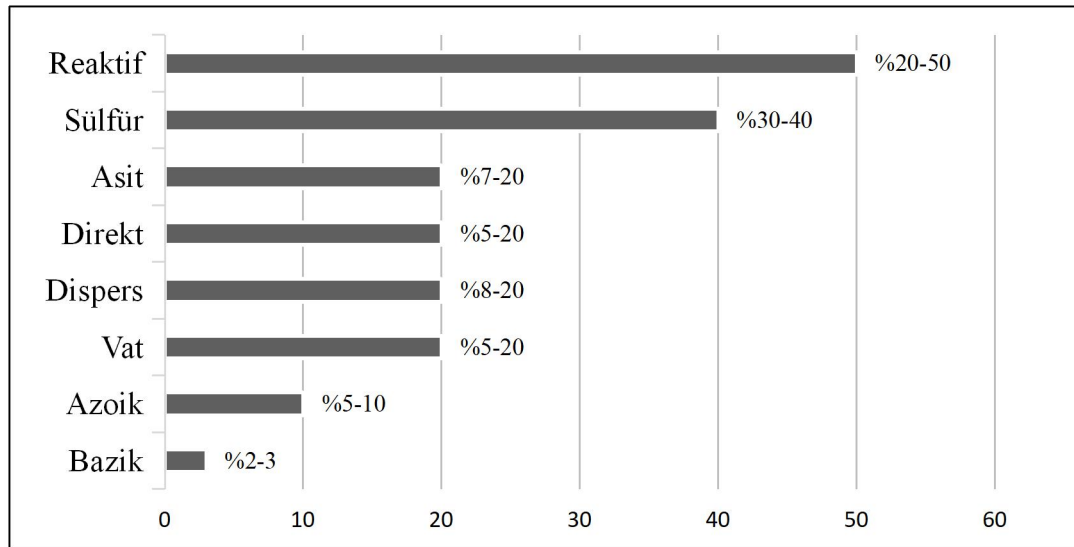
Reaktif boyalar	: %53
Sülfür boyalar	: %13
Vat boyalar	: %13
Direkt boyalar	: %11
Azoik boyalar	: %10

Selülozik lif ve su, benzer hidrofilik özelliklere sahip olmaları nedeniyle, benzer reaktif faaliyet gösterirler. Bu nedenle, reaktif boyalar yalnızca selülozik lif ile değil aynı zamanda su ile de etkileşime girerek hidrolize olurlar (Lee vd., 2019). Boyama işlemi sırasında, su ile reaksiyonu sonucu hidrolize olmaları, reaktif boyalarla ilgili en önemli problemlerden biridir. Reaktif boyanın hidrolize olması, boyama verimini düşürmesinin yanında, hidrolize boyanın oluşumuna sebep olur. Oluşan boya, lif

üzerinde kalarak, elde edilen haslık derecesini düşürür. Bu durumu engellemek amacıyla, reaktif olmayan bu hidrolize boyanın reaksiyon ortamından uzaklaştırılması gerekir. Uzaklaştırma işlemi selülozik lifin birçok defa yıkanmasını gerektirir ki bu da su tüketiminin artması ve reaktif boyanın atık su ortamına deşarj edilmesi anlamına gelmektedir (Khatri vd., 2015).

Endüstride kullanılan boyarmadde türleri ve atık su içerisinde bulunma yüzdeleri Çizelge 1.2’de verilmiştir. Görüldüğü üzere reaktif boyalar, %50’ye kadar çıkabilen miktarlarıyla atık su içerisine deşarj olan boya türleri arasında birinci sırada yer almaktadır.

Çizelge 1.2. Boyaların atık su içerisinde bulunma miktarları (%) (Hessel vd., 2007; Wawrzkievicz ve Hubicki’den (2015)).



Reaktif boyalar: aynı zamanda anyonik boya sınıfında bulunduğundan, sahip oldukları negatif yük nedeniyle, selülozik madde üzerinde bulunan negatif yükler tarafından elektrostatik olarak itilir. Bu durum, boyama veriminin ve fiksasyonun düşmesine neden olur. Selülozik lif ve boya molekülü arasındaki bu elektrostatik itme kuvvetini en aza indirmek ve boyanın lif üzerine alımını arttırmak amacıyla reaksiyon ortamına inorganik tuz ilavesi yapılır (Gordon ve Hsieh, 2007). Ancak ortamda çözünmeden kalan tuz; atık su içerisinde kalarak, askıda katı madde kirliliğinin artmasına sebep olur (Ahmed, 2005; Khatri vd., 2013; Khatri vd., 2015).

◆ Reaktif Sarı 160

Reaktif boya sınıfında yer alan reaktif sarı 160 (RS-160): kromofor grup olarak azo (N=N) grubunu içermektedir. Yapısında, kendisine reaktif özellik kazandıran monoklorotriazin reaktif grubu bulunmaktadır. RS-160 boyarmaddesine ait molekül yapısı ve ilgili gruplar, Şekil 1.1'de görülmektedir. RS-160 boyarmaddesine ait fiziksel ve kimyasal özellikler (Nath, vd., 2016; URL 4);

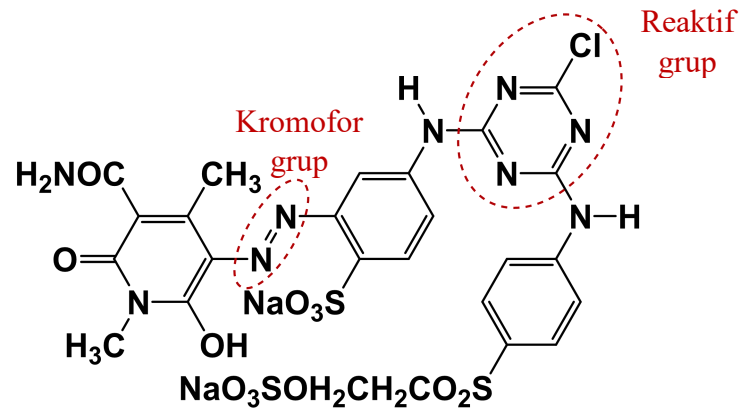
Molekül formülü : $C_{25}H_{22}ClN_9Na_2O_{12}S_3$

C.I. numarası : 129898

Moleküler ağırlığı : 818.13 g/mol

λ_{max} (nm) : 420-430

Erime noktası : $>240^\circ C$



Şekil 1.1. Reaktif sarı 160 boyarmaddesinin molekül yapısı.

1.2. Atık Su

Atık boya üretiminden sorumlu olan endüstri alanları ve oluşturdukları atık miktarlarının yüzdelik oranlarına bakıldığında;

- » Tekstil endüstrisi : %54
- » Boya endüstrisi : %21
- » Kağıt hamuru ve kağıt endüstrisi : %10
- » Tabakhane ve boya : %8
- » Boya üretimi endüstrisi : %7

sıralamasında görüldüğü üzere; boya kullanımı ve atık boya üretiminde %54'lük oranla tekstil endüstrisi, diğer alanlar arasında başı çekmektedir (Rauf ve Ashraf, 2012:

Katheresan vd.'den (2018)). Atık sularının içeriği incelendiğinde ise diğer tüm endüstri kolları arasında en kirli yapıya sahip atık sular, tekstil endüstrisine aittir (Reid, 1996).

Tekstil atık sularının içeriği ve miktarı; kullanılan kimyasalların türü ve miktarına, uygulama şekline, selülozik lifin türüne, uygulanan su yönetimine bağlı olarak değişiklik göstermekle beraber, yüksek oranlarda tuz, boya ve bozunmaya karşı dayanıklı, toksik olabilecek organik yapıları içerisinde barındırır (Tyrone, 1994: Silva vd.'den (2018)).

Pamuk boyama işlemlerinde kullanımı sebebiyle, bu endüstriden gelen atık sular içerisinde reaktif boyalar bulunur. Biyolojik olarak bozunmaya karşı dirençli üretilen bu boyalar, çıkan suların oldukça kirli olmasına neden olur (Holkar vd., 2016).

Yüksek boya içeriğinden dolayı renkli olan bu sular, alıcı ortamda görünürlüğü ve düşük biyobozunurluğu sebebiyle; ışık geçirgenliğini azaltır ve fotosentetik aktiviteyi olumsuz etkiler. Ayrıca bazı reaktif boyalar bozunduğunda, yapısında bulunan metalleri ortama bırakır. Metaller, kloritler gibi zararlı bu bileşenler, toksik potansiyele sahiptirler (Chapman ve Kimstach, 1996).

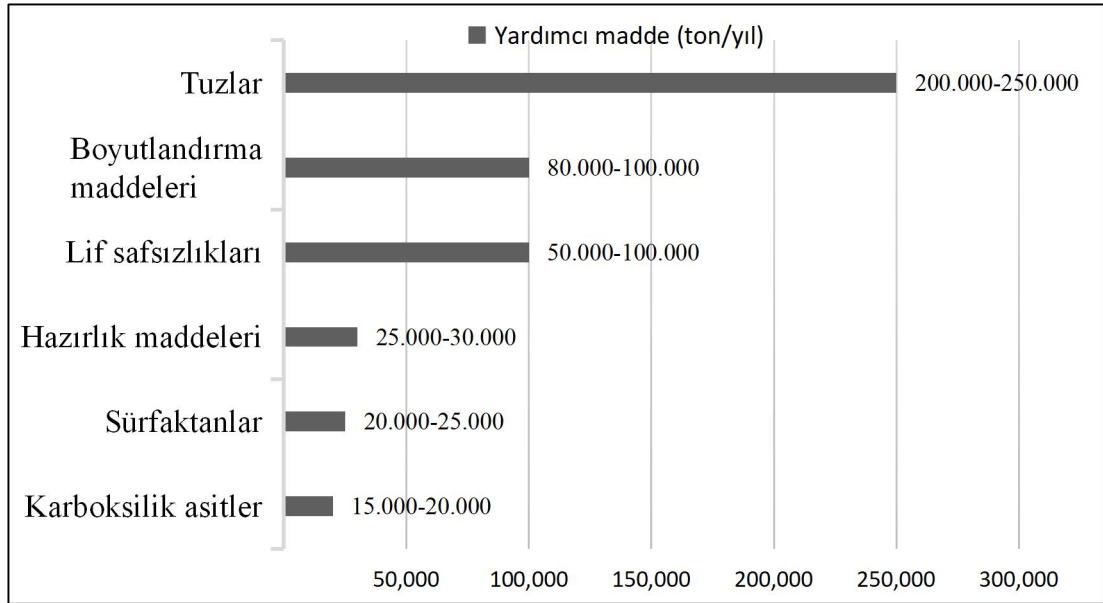
Tekstil endüstrisi üretim ve/veya numune üzerine uygulama sürecinde pek çok farklı işlem içerir. Bu işlemler sırasında, amaca yönelik olarak kullanılan farklı kimyasal içerikler sebebiyle, her işlem sonucunda açığa çıkan atık su karakteristiği farklılık gösterir. Bir tekstil numunesinin muamelesi sürecinde uygulanan işlemler ve oluşturduğu atık su içeriği Çizelge 1.3'de görülmektedir.

Çizelge 1.3. Tekstil endüstrisinde uygulanan işlemler ve atık su içeriği (Verma vd., 2012).

İşlem	İçerik	Atık Su Karakteristiği
Boyutlandırma	Kullanılmamış nişasta içeren ebatlar ve iplikleri içeren atıklar	Yüksek derecede BOİ ve orta derecede KOİ
Haşıl sökme	Amonyak, nişasta, enzim, mum	Toplam atık miktarının %34 - %50'si oranında BOİ, yüksek derecede KOİ
Ovma	İlaç ve dezenfekte madde kalıntıları, yüzey aktif madde, sabun ve sodyum hidroksit	Toplam atık miktarının %30'u oranında BOİ, katı yağlar, yüksek pH, koyu renk tonu
Ağartma	Adsorbe olabilen organik halojenler, hidrojen peroksit, sodyum hipoklorit ve organik maddeler	Yüksek asidik derecesi, toplam çözünmüş katı madde
Merserizasyon	Sodyum hidroksit	Yüksek derecede BOİ, yüksek pH ve askıda katı madde
Boyama	Renk, asit, baz, tuz, metal, sülfür, formaldehit	Toplam atık miktarının %6'sı oranında BOİ, yüksek toksik etki, yüksek asidik derecesi ve çözünmüş katı madde
Baskı	Renk, üre, çözücü, metal	Yüksek derecede BOİ ve KOİ, yüksek toksik etki, yüksek asidik derecesi, çözünmüş katı maddeler, koyu renk
Sonlandırma	Kullanılan çözücüler, klorlu yapılar, asetat, reçine, yumuşatıcı, mum	Yüksek toksik etki, düşük bazlık ve düşük derecede BOİ

Tekstil endüstrisinin sahip olduğu işlemler sırasında kullanılan bazı yardımcı kimyasal maddelerin, yıl içerisinde, atık su ortamında bulunma miktarları Çizelge 1.4'de görülmektedir.

Çizelge 1.4. Yardımcı maddeler ve atık su içerisinde bulunma miktarları (Hessel vd., 2007; Wawrzkievicz ve Hubicki'den (2015)).



Birçok boya maddesinin, benzidin gibi kanserojen etkilere sahip olduğu bilinen farklı aromatik yapılar içermeleri, boyarmaddelerin potansiyel kanserojen ve toksik etkileri üzerindeki endişeleri arttırmış, bu da tekstil boyalarının ve atık sularının dikkatleri çekmesine neden olmuştur (Clarke ve Anliker, 1980; Banat vd.'den (1996)).

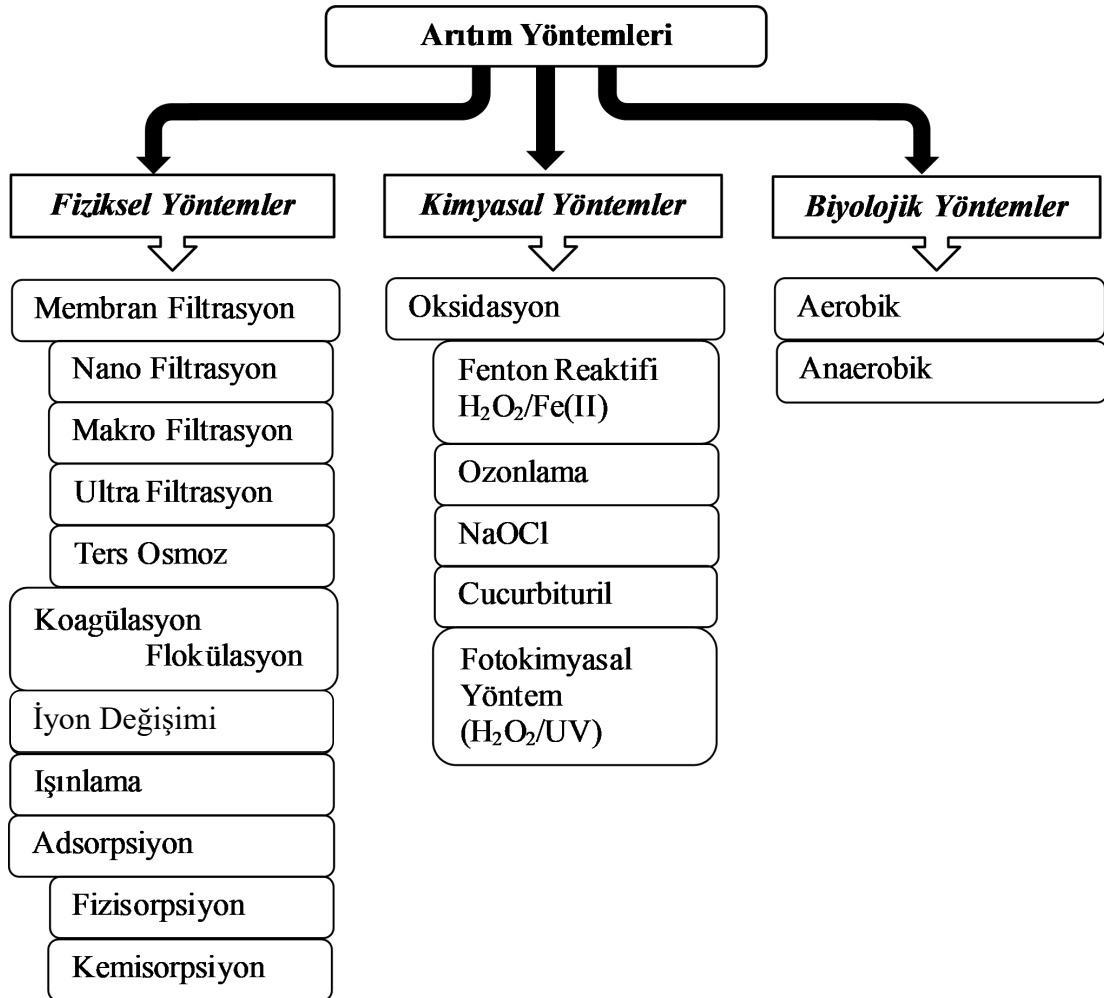
Atık su artımı konusunda yürütülmekte olan pek çok çalışma mevcut olmakla beraber, reaktif boyaların atık su ortamından uzaklaştırılması ile ilgili yapılan çalışmaların sayısı son dönemlerde artış göstermektedir (Kumari ve Abraham, 2007). Bunun nedenleri arasında; reaktif boya kullanımındaki artışlar, su ortamında hidrolize olması nedeniyle atık su içerisinde yüksek miktarda varlık göstermesi ve bozunmaya dayanıklı yapısından dolayı arıtımında yaşanan sıkıntılar sayılabilir.

Tekstil endüstrisinden çıkan atık suların farklı içeriklere sahip olması, tüm atık suların arıtılmasında kullanılacak ortak ve geçerli bir yöntemin belirlenmesini zorlaştırmaktadır. Bu amaçla kullanılan, farklı sınıflarda toplanmış çeşitli arıtım yöntemleri mevcuttur.

1.3. Atık Suların Arıtım Yöntemleri

Atık suların arıtımında kullanılan yöntemler Çizelge 1.5’de listelenmiştir.

Çizelge 1.5. Arıtım yöntemlerinin gruplandırılması



1.3.1. Fiziksel yöntemler

Membran filtrasyon

Atık suların arıtım yöntemleri arasında makrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ve ters osmoz proseslerini de içerisinde bulunduran, membran filtrasyon yöntemleri mevcuttur. Bu yöntemler; atık su içerisinde bulunan boya ve kullanılan yardımcı maddelerin arıtılması işlemlerinde uygulanmaktadır.

» Mikrofiltrasyon (MF), mikro tanecik, koloidal tanecikli boyaların giderilmesi amacıyla,

» Ultrafiltrasyon (UF), makro yapıların ve parçacıkların ayrılmasında ayrıca ters ozmoz yönteminin ön işlemi olarak,

» Nanofiltrasyon (NF), divalent tuzların ve moleküler ağırlığı düşük organik yapıların ayrılmasında tercih edilmektedir.

» Ters osmoz (TO) ise daha büyük yapıların ve iyonların atık ortamından uzaklaştırılması amacıyla uygulanmaktadır.

Yöntemin uygulandığı atık su içeriğine göre çeşitli ön işlemlere ihtiyaç duyulması, yüksek maliyeti, sık yaşanan membran kirlenmesi ve tıkanması gibi durumlar, filtrasyon prosesinin en önemli dezavantajlarını oluşturmaktadır (Marcucci vd., 2001).

Koagülasyon-flokülasyon

Su içerisinde bulanıklığa sebep olan ve kendiliğinden çökmeyen kolloidal taneciklerin pıhtılaşmasını sağlamak amacıyla kullanılan yardımcı kimyasallara koagülant (pıhtılaştırıcı) adı verilir. Koagülant maddeler ile atık su içerisinde bulunan askıda katı madde ve kolloidaller pıhtı haline getirilerek çökme miktarı ve çökme hızı artırılır.

Flokülasyon (topaklaşma) ise uygun hız ve sürede karıştırma yapılarak pıhtıların birleştirilmesi ve daha büyük tanecikler oluşturulması işlemidir. Bu işlemin amacı topaklaşmanın gerçekleştirilmesi ile çökme miktarı ve hızının artırılmasını sağlamaktır (URL 5).

İyon değişimi

Atık su içerisinde istenmeyen iyonların, kabul edilebilir duruma getirilene kadar, reçineler üzerinden geçirilmesi tekniğine dayanan arıtım yöntemidir. İstenmeyen maddelerin etkinliğini azami miktarlara indirerek, tehlikeli iyonların varlığını azaltmaktadır.

İyon değişiminde kullanılan reçineler: bağlanacak iyonun iyonik kuvvetine göre zayıf/güçlü değiştirici, değiştirilmek istenen iyonun türüne göre ise anyon/kasyon değiştirici şeklinde sınıflandırılmaktadır.

» Güçlü kation değiştirici reçineler ($-SO^3H^+$ grupları veya benzer tuzları içerir.)

» Zayıf kation değiştirici reçineler ($-COO\cdot H^+$ grupları veya benzer tuzları içerir.)

» Güçlü anyon değiştirici reçineler (*kuaterner amonyum gruplarının reğineleridir. İkiye ayrılır.*)

~ I. tip reçineler ($-CH_2N(CH_3)_3^+Cl^-$)

~ II. tip reçineler ($-CH_2N(CH_3)_2(CH_2CH_2OH)^+Cl^-$)

» Zayıf anyon değiştirici reçineler (*hidroksit ya da klorür yapısında, birincil ($-NH_2$), ikincil ($=N$) ya da üçüncül ($\equiv N$) amin grupları içerir.*)

İyon değişimi: uygun reçine tercihiyle, anyonik veya kationik iki boya türü için de kullanılabilen bir yöntemdir. Ancak dispers boyalar için verimli olmaması ve yüksek maliyeti, yöntemin önemli dezavantajlarıdır (Wawrzekiewicz ve Hubicki, 2015).

Işınlama

Organik bileşiklerin radyasyon kullanılarak parçalandığı yöntemdir. Yüksek düzeyde çözünmüş oksijen ihtiyacı nedeniyle artan maliyeti ve yalnızca laboratuvar ortamında etkili sonuçlar vermesi, yöntemin en büyük dezavantajlarıdır (Hosono vd., 1993; Robinson vd.'den (2001)).

Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, katı-sıvı, katı-gaz fazları arasında meydana gelen, madde yüzeyine tutunma ya da iki faz arasında oluşan arayüzeyde birikme şeklinde gerçekteşen fizikokimyasal bir olaydır. Adsorpsiyonda, tutunmanın gerçekteştiği katı maddelere adsorban, adsorban yüzeyinde ya da iki faz arasında oluşan arayüzeyde biriken maddelere ise adsorbat adı verilir (Yagub vd., 2014).

Su arıtımı uygulamalarında adsorpsiyon işlemi; kirli su ile katı adsorban madde arasında oluşan arayüzde istenmeyen kirleticilerin (boya, metal vb.) birikmesi şeklinde gerçekteşir (Ali vd., 2012).

Silika boncuk, çamur, aktif karbon gibi farklı adsorban türlerinin etkinliği, çeşitli kirletici maddelerin atık su ortamından uzaklaştırılması adına denenmiştir. Aktif karbon, boyalar ve metaller gibi istenmeyen kirletici maddelerin uzaklaştırılması amacıyla en yaygın kullanıma sahip adsorbandır. Ancak yüksek maliyeti ve rejenere etme sorunları nedeniyle aktif karbonun yerine geğebilecek, yeni, etkili ve ucuz adsorbanlar keşfetme zorunluluğu ortaya çıkmaktadır (Gautam vd., 2014; De Gisi vd.'den (2016)).

Bu amaç doğrultusunda, muadil oluşturabilecek, kirletici madde bağlama potansiyeli gösteren adsorban madde arayışları artış göstermektedir. Araştırmalar için maliyet önemli bir etkidir. Bu nedenle yeni madde sentezi ya da boncuk gibi hazır adsorbanlarla karşılaştırıldığında, düşük maliyetle elde edilen adsorbanların kullanımı, sahip oldukları avantajlar bakımından daha dikkat çeker hale gelmektedir (Rashed, 2013).

Düşük maliyetli adsorban türleri (Pollard vd., 1992: Ali vd.'den (2012));

- » Eysel yan ürünler (*meyve atıkları vb.*)
- » Tarımsal yan ürünler (*talaş, kabuk vb.*)
- » Deniz ürünleri (*yosun, kitosan vb.*)
- » Cevher ve toprak ürünleri (*kil, çamur, mineral vb.*)
- » Endüstriyel yan ürünler (*uçucu kül, petrol atıkları, gübre vb.*)
- » Metal oksit ve hidroksitler

Adsorban üretiminde atık malzemelerin tercih edilmesi, işlem maliyetini düşürmesinin yanında, atıkların yeniden kullanılması ve atık bertaraf olayının bu sayede gerçekleştirilmesi sonucu, atık miktarının minimuma indirilmesi açısından da avantaj sağlayacaktır (Lofrano, 2012: De Gisi vd.'den (2016)).

♦ ***Adsorpsiyon Uygulamaları***

Adsorpsiyon prosesinin temel uygulamaları (Dąbrowski, 2001);

- » Su arıtımı
- » İzomer, kimyasal madde ve hava gibi gaz ya da sıvı karışımlarını saflaştırma ve ayırma işlemleri
- » İstenmeyen maddeleri sıvı ve gaz içeriğinden uzaklaştırma işlemleri
- » Sıvı ve gazların endüstriyel kullanım öncesinde kurutulma işlemleri
- » Havalandırma gazları ve endüstriyel gazlarda bulunan kimyasal maddelerin geri dönüşüm işlemleri

Adsorpsiyon prosesine ait temel uygulamaların çözüm olabileceği bölgesel ve evrensel durumlar aşağıda listelenmiştir (Dąbrowski, 2001).

Bölgesel çevre sorunları;

- » Atık su arıtımı (*azot, fosfor, organik maddelerin arıtımı vb.*)

- » İçilebilir düzeyde su eldesi (*suyun içilebilir düzeyde ileri arıtımı*)
- » Çözücü geri dönüşümü (*uçucu organik bileşiklerin geri dönüşümü vb.*)
- » Baca gazlarının arıtımı (*civa, kükürt monoksit, azot monoksit yayılımlarının temizlenmesi*)
- » Nem tutma uygulamaları (*kirleticilerin giderilmesi ve kapalı alandaki havanın temizlenmesi vb.*)
- Evrensel sorunlar;*
- » Ozon katmanının incilmesi (*ozon çıkışına sebep olan gazların salınımından kloroflorokarbon bileşiklerinin geri alınması vb.*)
- » Küresel ısınma (*ısınmaya sebep olan sera gazları yayılımlarının kontrol edilmesi*)
- » Savunma teknolojileri (*güvenlik uygulamalarında kullanılan, yüksek zehir içerikli kimyasalların giderilmesi vb.*)

Tekstil atık suları içerisinde bulunan reaktif boyaların, geleneksel yöntemlerle arıtılması zordur. Reaktif boyaların su ortamında yüksek çözünürlüğü, pıhtılaşmayı ve flok oluşumunu zorlaştırdığından koagülasyon-flokülasyon tekniklerinin kullanılmasını kısıtlamaktadır. Ayrıca; aerobik yöntemler, reaktif boyaların kimyasal stabilite ve biyolojik bozunurluğa karşı dirençleri nedeniyle; anaerobik yöntemler ise zararlı aromatik amin oluşumu ile sonuçlandığından, bu yöntemlerin kullanımı da uygun değildir. Bu ve buna benzer zorluklar sebebiyle, reaktif boyaların atık su ortamından giderilmesi için en uygun teknik adsorpsiyon olarak görülmektedir (Sakkayawong vd., 2005).

Sahip olduğu düşük maliyet, uygulama kolaylığı, etkili işlem süreci gibi önemli avantajlar, adsorpsiyona en iyi arıtım tekniği özelliğini kazandırmaktadır. Bunun yanında, organik yapıların çözünen veya çözünmeyen türleri üzerinde de etkili olması ve %99.9 seviyelerine ulaşan yüksek giderim değerleriyle sonuçlanması, adsorpsiyonu daha da cazip hale getirmektedir (Ali vd., 2012).

Adsorpsiyon: süreçte etkili olan kuvvetlerin türüne göre fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon olarak iki sınıfa ayrılmaktadır.

Fiziksel adsorpsiyon (fizisorpsiyon): adsorbat madde ile adsorban yüzeyi arasındaki zayıf etkileşimler sonucu, yüzeye tutulma şeklinde gerçekleşen adsorpsiyon türüdür. Etkili olan temel kuvvetler: Van der Waals etkileşimleri, dipol-dipol, hidrojen

bağı, π - π etkileşimi ve polarite gibi fiziksel kuvvetlerdir (Allen ve Koumanova, 2005; Ali, 2010: Yagub vd.'den, (2014)).

Fiziksel adsorpsiyonun özellikleri (Rouquerol vd., 2014);

- » Zayıf etkileşimler söz konusudur.
- » Çok tabakalı olarak gerçekleşir.
- » Adsorpsiyon sonucunda moleküllerin kimliği değişmez ve desorpsiyon ile geri döndürülebilir.

- » Aktivasyon enerjisi gerektirmez.
- » Tersinirdir.
- » Düşük sıcaklıklarda gerçekleşir.

Kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon): adsorbat madde ile adsorban yüzeyi arasında elektron alışverişi sonucu gerçekleşen, kuvvetli kimyasal bağların olduğu adsorpsiyon türüdür (Allen ve Koumanova, 2005: Yagub vd.'den, (2014)).

Kimyasal adsorpsiyonun özellikleri (Rouquerol vd., 2014);

- » Kuvvetli kimyasal bağlar etkilidir.
- » Tek tabaka ile sınırlıdır.
- » Adsorpsiyon sonucunda moleküllerin kimliği değişir ve desorpsiyon ile geri döndürülemez.

- » Aktivasyon enerjisi gerektirir.
- » Tersinmezdir.
- » Yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir.

♦ ***Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler***

- » pH
- » Sıcaklık
- » Temas süresi
- » Karıştırma hızı
- » Biyokütle miktarı
- » Tanecik boyutu
- » Başlangıç madde konsantrasyonu

1.3.2. Kimyasal yöntemler

Oksidasyon

Oksitleyici madde kullanımı ile atık su arıtımının gerçekleştirildiği yöntemdir. Boya moleküllerinin kısmen ya da tümüyle parçalanması amacıyla kullanılırlar. Reaksiyon süresinin kısalığı ve düşük madde miktarlarının yeterli olması nedeniyle yüksek oranda tercih edilen yöntemlerden biridir. Katalizör varlığı ve pH, oksidasyon sürecini etkileyen parametrelerdir (Gupta ve Suhas, 2009).

Fenton reaktifi (H₂O₂-Fe(II))

Demir ve hidrojen peroksitin, fenton adı verilen reaksiyonlar sonucu oluşturduğu, yüksek oksidatif özelliğe sahip hidroksil radikalleri tarafından, organik maddelerin parçalandığı oksidasyon yöntemidir. H₂O₂ bileşiğinin, Fe(II) içeren asidik çözelti içerisine eklenmesi ile redoks tepkimeleri sonucu OH radikalleri oluşturulur. Oluşan OH radikalleri, organik maddenin parçalanmasını sağlar. (Ahn vd., 1999; Neyens ve Baeyens, 2003; Argun vd.'den (2008)).



Ozonlama

Ozonlama, uygulanan kimyasal arıtım tekniklerinden oksidasyonun bir türü olup atık su içerisindeki renk kirliliğinin giderilmesinde oldukça etkili bir yöntemdir. Boyarmadde yapısında bulunan, renkten sorumlu konjuge çift bağlar üzerine etki ederek renkliliğin giderilmesini sağlar. Başlangıç boya konsantrasyonu, ortamda bulunabilecek organik/inorganik maddeler ve pH, ozonun ayrışmasını etkileyeceğinden, dikkat edilmesi gereken parametrelerdir (Turhan vd., 2012).

Sodyum hipoklorit (NaOCl)

Klor, yalın halde ya da sodyum hipoklorit/kalsiyum hipoklorit yapılarında kullanılan, oksitleyici gücü yüksek bir ajandır. Su içerisindeki kirliliğin giderilmesi amacıyla dezenfektan olarak kullanılması ile bilinen klor, aynı zamanda renkliliğin azaltılması amacıyla, çeşitli alanlarda ağartma işlemlerinde yaygın kullanıma sahiptir. Klor, tekstil atık sularının arıtımı için maliyeti uygun bir seçenektir. Ancak, reaksiyon

ortamında toksik içerikli organoklorin bileşiklerin oluşumuna sebep olarak, istenmeyen yan reaksiyonların gerçekleşmesine yol açmakta ve halojen üretimini arttırmaktadır (Gupta ve Suhas, 2009).

Cucurbit[n]uril

Cucurbit[n]uril(n=5,6,7), katı fazda veya sulu çözelti halinde kullanılabilen, çözünürlüğü düşük bir ligandır. Atık su ortamında bulunan boya molekülleri ile suda çözünmeyen kompleks yapılar oluşturarak, ortamdaki uzaklaştırılması ve bu sayede su arıtımını sağlar. Kompleks yapının gücüne veya çözünürlüğüne bağlı olarak farklı uzaklaştırma sonuçları göstermesine rağmen, tüm boya türlerinde kullanıma uygundur. Atık su içerisinde bulunabilecek farklı organik maddelerin, cucurbit[n]uril-boya kompleks oluşumunu olumsuz etkileme ihtimali, yöntemde dikkat edilmesi gereken en önemli noktadır (Slokar ve Majcen Le Marechal, 1998).

Fotokimyasal yöntem (H₂O₂/UV)

UV ışığı ile aktif hale getirilen H₂O₂ bileşiği kullanılarak arıtımın gerçekleştirildiği oksidasyon yöntemidir. UV, H₂O₂ bileşiğinin hidroksil radikallerine ayrışmasını sağlar ve oluşan hidroksil radikalleri organik maddenin oksidasyonuna sebep olur. Fotokimyasal yöntem sonucunda boyalar, H₂O ve CO₂ yapılarına kadar parçalanabilir (Peralto-Zamora vd., 1999; Yang vd., 1998; Robinson vd.'den (2001)).



1.3.3. Biyolojik yöntemler

Biyolojik bozunma ile atık suların giderimi işleminde iki farklı yöntem mevcuttur. Bunlar; aerobik (oksijen kullanılarak), anaerobik (oksijen yokluğunda, oksijensiz), arıtım yöntemleridir. Bu biyolojik yöntemlerde kullanılan mikroorganizmalar, tekstil boyalarına tutunarak (adapte olarak) kendileri için hayatta kalma devamlılığını sağlarken, boyaların zararsız hale getirilmesine katkıda bulunurlar.

Aerobik yöntem

Oksijen varlığında, mikroorganizmalar kullanılarak organik atıkların giderilmesi temeline dayanan arıtım yöntemidir. Giderimde serbest moleküler oksijenin varlığı etkilidir. Mantarlar ve bakteriler, bu yöntemde en çok tercih edilen mikroorganizmalardır. Oksijenin olduğu (aerobik) durumlarda, atık su içerisindeki

mikroorganizmaların salgıladığı enzimler tarafından, organik yapıların bozunması şeklinde gerçekleşmektedir. Ortamın sıcaklığı, pH, boya ve atık maddelerin konsantrasyonu, işlem üzerinde etkili olan parametrelerdir (Gupta ve Suhas, 2009).

Anaerobik yöntem

Oksijenin olmadığı ortamlarda (anaerobik), serbest moleküler oksijen yerine, hidrojen tarafından oksidasyon ve indirgeme tepkimeleri sonucu, boya üzerindeki azo bağlarının bozulması ile renk gideriminin sağlandığı arıtım yöntemidir. Suda çözünürlüğe sahip boyaların renksizleştirilmesi işlemlerinde kullanılır (Carliell vd., 1996: Robinson vd.'den (2001)). Anaerobik bozulma sonucu, boyaların inorganik maddelere kadar parçalanması gerçekleşmez iken yalnızca azo bağlarının indirgenmesi söz konusudur. Zararlı amin oluşumuna sebep olur (Banat vd., 1996: Robinson vd.'den (2001)).

Çizelge 1.6. Çeşitli arıtım yöntemlerinin karşılaştırılması (Katherasan vd., 2018; Robnson vd., 2001).

Avantajlar	Fiziksel Yöntemler		Dezavantajlar	
Adsorban madde yenilenebilir. Geniş çeşitlilikte boyalar üzerinde çok iyi derecede giderim sağlar.	←	Adsorpsiyon	→	Kullanılan adsorbana göre maliyet yükselebilir.
Tüm boya türlerinde verimli giderim sağlar.	←	Membran Filtrasyon	→	Konsantrre çamur üretimi gerçekleşir Membran tıkanma olasılığı vardır.
Tüm boya türlerinde kullanıma uygundur.	←	Nano/Ultra Filtrasyon	→	Maliyeti yüksektir. Membran tıkanma olasılığı vardır. Kısa ömürlüdür. Yüksek basınç ve enerji gerektirir.
Saf ve temiz su eldesi sağlar. Çeşitli boya türlerine ait renkliliğin ve tuzun giderilmesinde etkilidir.	←	Ters Osmoz	→	Yüksek basınç gerektirir. Maliyetlidir.
Sülfür, dispers ve vat boyalar için kullanılır. Maliyeti düşüktür.	←	Koagülasyon Flokülasyon	→	Yüksek çamur üretimi gerçekleşir. Kimyasal kullanımına bağlı olarak maliyeti artabilir. Sınırlı boya türlerinde kullanıma uygundur.
Rejenere imkandan dolayı adsorban kaybı yoktur. Kaliteli su üretimi gerçekleşir.	←	İyon Değişimi	→	Tüm boyalar için etkili değildir.
Laboratuar ölçeğinde kullanıma uygundur.	←	Işınlama	→	Fazla miktarda çözülmüş O ₂ gerektirir. Maliyeti yüksektir.

Çizelge 1.6. (Devam ediyor) Çeşitli arıtım yöntemlerinin karşılaştırılması (Katherasan vd., 2018; Robinson vd. 2001).

Kimyasal Yöntemler		
Kısa reaksiyon sürelerinde, boyaları H ₂ O ve CO ₂ 'ye kadar tamamen parçalayabilir.	Oksidasyon	Maliyeti yüksektir. Katalizör ihtiyacı vardır. H ₂ O ₂ aktivasyonu zordur.
Tüm boya türlerinde kullanıma uygundur.	Fenton Reaktifi	Yüksek çamur üretimi gerçekleşir. İşlem süresi uzundur, Dispers ve vat boyalarda kullanılamaz.
Gaz halinde uygulanabilir ve atık hacimde değişikliğe sebep olmaz. Çamur üretimi olmaz. Reaksiyon süreleri kısadır.	Ozonlama	Kararlı değildir. Yarı ömrü kısadır (20 dak.) Toksik yan ürün oluşur.
Azo-bağ bölünmesini başlatır ve hızlandırır .	NaOCl	Aromatik amin salımları gerçekleşir.
Bazı boyalar türleri için kullanıma uygundur.	Cucurbituril	Maliyeti yüksektir.
Çamur üretimi yoktur.	Fotokimyasal	Maliyeti yüksektir. Yüksek miktarda yan ürün oluşumu gerçekleşir.

1.4. Modifikasyon Yöntemleri

Ham biyokütleler üzerinde, istenilen özelliklerin geliştirilmesi amacıyla çeşitli teknik ve maddeler kullanılarak yapılan değişikliklere modifikasyon adı verilir.

Bir maddenin biyokütle üzerine alınması, öncelikli olarak yüzey üzerinde meydana geldiğinden, biyokütlenin yüzey yapısında gerçekleştirilecek değişiklikler,

alım kapasitesi üzerinde oldukça etkili olabilmektedir. Biyosorpsiyon kapasitesi istenilen derecede olmayan biyoküteller üzerinde yapılan uygun modifikasyon çalışmaları: yeni grupların eklenmesi, grupların artırılması, istenmeyen grupların elimine edilmesi ile verimli ve tercih edilen biyoküteller elde edilmesine imkan sağlamaktadır. Bu amaç doğrultusunda fiziksel, kimyasal ve farklı modifikasyon uygulamaları mevcuttur (Park vd., 2010; Vijayaraghavan ve Yun, 2008).

1.4.1. Fiziksel modifikasyon

Fiziksel modifikasyon yöntemleri;

- » Kesme
- » Taşlama
- » Kurutma
- » Buhar etkisi
- » Liyofilizasyon işlemi
- » Sterilizasyon (otoklavlama) şeklinde sıralanabilir.

Fiziksel modifikasyon, uygulama işlemi açısından ucuz ve çok daha basit olmasının yanında, kimyasal yöntemler kadar etkili değildir (Park vd., 2010; Vijayaraghavan ve Yun, 2008).

1.4.2. Kimyasal modifikasyon

Kimyasal modifikasyon yöntemleri;

» *Ön muamele* (Yıkama)

- ~ Asit ile muamele (H_2SO_4 , HCl, HNO_3 , $C_6H_8O_7$, H_3PO_4 vb.)
- ~ Baz ile muamele (KOH, NaOH, $Ca(OH)_2$ vb.)
- ~ Organik çözücüler ile muamele (C_2H_5OH , CH_3OH , $C_7H_6O_3$, CH_2O , $C_3H_6O..$)
- ~ Diğer kimyasallar (NaCl, Na_2CO_3 , H_2O_2 , $CaCl_2$, K_2CO_3 , NH_4CH_3COO vb.)

» *Bağlayıcı grupların geliştirilmesi*

~ İlgili gruplar üzerine uygulanan; aminasyon, fosforilasyon, karboksilasyon, sabunlaştırma, halojenleme, sülfonlama, oksidasyon vb. işlemler

» *Engelleyici grupların kaldırılması*

~ Karboksil gruplarının dekarboksilasyonu, amin gruplarının deamilasyonu vb. işlemler

» *Aşılama*

- ~ Enerjisi yüksek radyasyon aşılama
- ~ Fotokimyasal aşılama
- ~ Kimyasal başlatıcılar ile aşılama

Kimyasal modifikasyon türleri içerisinde ön muamele (yıkama), basit uygulama ve etkin sonuçları nedeniyle yaygın olarak kullanılan yöntemdir. Biyokütle üzerinde biyosorpsiyonu engelleyen iyon ve safsızlıkların giderilmesini sağlayarak biyosorptif kapasiteyi artırıcı yönde etki etmektedir. Ön muamelenin etkinliği çoğunlukla biyokütlenin hücre yapısına bağlı olmakla beraber, bu işlemler için uygun kimyasalların tercihi büyük önem taşımaktadır.

Biyokütle üzerine boya veya metal alımında etkin rol oynadığı bilinen amin, karboksil, hidroksil, fosfonat, sülfonat gruplarının düşük miktarlarda bulunması, biyokütlenin biyosorptif kapasitesini düşük seviyelerde tutmaktadır. Bu durumu iyileştirmek ve ham biyokütlenin biyosorpsiyon kapasitesini arttırmak amacıyla, bu grupların artırılması ya da etkili olmayan grupların, kullanılabilir fonksiyonel gruplara dönüştürülmesi kimyasal modifikasyon işlemleri ile gerçekleştirilmektedir.

Bununla birlikte biyosorpsiyon kapasitesinin artırılmasının bir diğer yolu; biyokütle üzerinde alımı engelleyen grupların kaldırılması, elimine edilmesi işlemidir. Amin gruplarının deamilasyonu, karboksil gruplarının dekarboksilasyonu gibi eliminasyon işlemleri, bu amaçla uygulanan teknikler arasında yer almaktadır.

Biyokütle yüzeyine aktif grupların eklenmesinde uygulanan diğer bir yöntem ise doğrudan ya da polimerizasyon işlemi ile bir monomerin biyokütle üzerine aşılama (Park vd., 2010; Vijayaraghavan ve Yun, 2008).

1.4.3. Hücre modifikasyonu

Biyosorpsiyonda, mikrobiyal yapıların biyosorbent olarak tercih edildiği uygulamalarda, biyokütlenin yetiştirme koşullarının en etkili şekilde iyileştirilmesi ve/veya genetik çalışmalar, biyosorpsiyon kapasitesine pozitif yönde katkı sağlayabilecek yöntemlerdir.

Tüm bu modifikasyon yöntemleri, en uygun işlem belirlendiğinde, ham ve istenilen biyosorpsiyon düzeyine sahip olmayan biyokütlelerden, yüksek biyosorptif aktivite gösteren ve çok daha tatmin edici giderim sonuçları verebilen biyokütleler elde

edilmesine olanak sağlamaktadır. Ayrıca, ticari olarak kullanılan adsorban maddelere kıyasla düşük maliyetleri, modifiye biyokütleler için en önemli avantajdır (Park vd., 2010; Vijayaraghavan ve Yun, 2008).

1.5. Kızılcık (*Cornus mas*)

Kızılcık (*Cornus mas*) Cornaceae familyasında yer alan, yaprak döken küçük ağaç ya da çalılar halinde görülen bir bitki türüdür. Türkiye’de: Akdeniz, Karadeniz, Marmara, Trakya ve Ege bölgelerinde toplu ya da yaygın olarak geniş alanlarda gözlenebilen bu ağaç türü, bahçe ve tarla kenarlarında, ormanlık alanlarda doğal olarak yetişebildiği gibi özel yetiştirmeciliği de yapılmaktadır. Olgunlaşmamış halinde sarı, olgunluk döneminde koyu kırmızı renkli meyvesi bulunmaktadır (Kalyoncu, 1996).

Yüksek C vitamini içeriği ile dikkat çeken meyve, ham halinde doğrudan tüketilebildiği gibi reçel, marmelat, kompost, meyve suyu gibi ürünlerin imalinde ana madde olarak rol almakta, ayrıca ilaç üretimi gibi amaçlarla sağlık alanında kullanılmaktadır (Kalyoncu, 1996).



Şekil 1.2. Deneysel çalışmalarda kullanılan kızılcık meyvesi

1.6. Adsorpsiyon Kapasitesi

Adsorpsiyon sürecinde, adsorban madde tarafından t zamanda adsorplanan madde miktarı q_t (mg/g) aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmaktadır:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad (1.5)$$

Burada;

C_0 : Adsorplanan maddenin başlangıç konsantrasyonu (mg/L)

C_t : Adsorplanan maddenin t zaman konsantrasyonu (mg/L)

m: Adsorban kütlesi (g)

V: Çözelti hacmi (L)'dir.

t zamanında, adsorban madde tarafından yüzde giderim (%R), aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmaktadır: (Vijayaraghavan vd., 2015; Song vd.'den (2017)).

$$\%R = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (1.6)$$

Burada;

C_0 : Adsorplanan maddenin başlangıç konsantrasyonu (mg/L)

C_t : Adsorplanan maddenin t zaman konsantrasyonu (mg/L)

%R: Yüzde giderim

1.7. Adsorpsiyon İzotermi

Sabit sıcaklıkta, adsorbanın birim miktarı tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge anında çözeltinin derişimi arasındaki etkileşimden elde edilen veriler adsorpsiyon izotermi olarak tanımlanır. Adsorpsiyon izotermi, adsorbanın kapasitesini ve adsorplanacak madde ile adsorban arasındaki etkileşimi tanımlayarak adsorpsiyon sürecinin organize edilmesi ve süreç için en uygun koşulların belirlenmesine katkı sağlar (Oladoja vd., 2008; Haghseresht ve Lu, 1998; Bharathi ve Ramesh'den (2013)).

Freundlich ve Langmuir izotermi en bilinen izoterm modelleridir. Bu modeller, yorumlama kolaylığı sağlayan basit sabitler ile ifade edildiklerinden yaygın olarak kullanılmaktadır (Aslam vd., 2010).

1.7.1. Langmuir izoterm modeli

Langmuir adsorpsiyon izotermi, tek tabakalı adsorpsiyonu açıklayan ilk modeldir. Bu izoterm modeline göre, adsorplanan madde konsantrasyonunda meydana gelen artışla birlikte adsorpsiyon da artmaktadır. Adsorpsiyon sürecinde, adsorban madde yüzeyinde gerçekleşen tutulmanın durumuna göre kimyasal ya da fiziksel olarak gerçekleştiği konusunda daha net bilgiler sunmaktadır (Akar, 2005; Divriklioğlu'dan (2010); Dąbrowski, 2001)).

Langmuir izoterm modelinin kabul ettiği varsayımlar aşağıdaki gibi sıralanabilir;

- » Adsorpsiyon, adsorban yüzeyindeki homojen bölgelerde gerçekleşir.
- » Tek bir doymuş katman oluşturan, tek tabakalı adsorpsiyon vardır.

- » Adsorbe edilen moleküllerin tümü aynı enerji seviyesine sahiptir.
- » Adsorbe edilen moleküller arasında etkileşim yoktur.
- » Adsorpsiyon için tüm aktif alanlar eşit enerjiye ve aynı özelliklere sahiptir.
- » Fiziksel ya da kimyasal olarak adsorpsiyon gerçekleşir.

(Langmuir, 1916; Langmuir 1918: Dąbrowski, 2001; Villalobos vd.'den (2016)).

Langmuir izoterm modeli aşağıdaki eşitlik ile ifade edilir:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1.7)$$

Eşitlik 1.7 doğrusallaştırıldığında aşağıdaki eşitlik elde edilir;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \quad (1.8)$$

Burada;

q_e : Denge de adsorplanan madde miktarı(mg/g)

q_m : Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

C_e : Denge anında adsorplanmadan kalan madde miktarı (mg/L)

K_L : Langmuir izoterm sabitini (L/mg) ifade etmektedir.

Doğrusal eşitliğe göre, C_e/q_e değerinin C_e değerine karşı grafiğe aktarılması ile elde edilen doğrunun eğimi $1/q_m$, doğrunun kesim noktası ise $1/K_L q_m$ değerine karşılık gelmektedir (Yagub vd., 2014).

Langmuir izoterm inde, bir adsorpsiyon sürecinin istemlilik durumunun anlaşılabilmesi için R_L değeri kullanılmaktadır. Denge parametresi ya da ayırma faktörü şeklinde tanımlanan R_L değeri, aşağıda verilen eşitlikten hesaplanır;

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (1.9)$$

Burada C_0 (mg/L) adsorplanacak maddenin başlangıç konsantrasyonunu ifade etmektedir. Elde edilen R_L değeri;

$0 < R_L < 1$ ise istemli,

$R_L > 1$ ise istemsiz,

$R_L = 1$ ise doğrusal,

$R_L = 0$ ise geri döndürülemez

adsorpsiyonu ifade etmektedir. (Weber ve Chakravorti, 1974).

1.7.2. Freundlich izoterm modeli

Freundlich adsorpsiyon izotermi, tek katmanla sınırlı kalmayan, geri döndürülemeyen ve idealin dışında yapıya sahip adsorpsiyon sürecini açıklayan modeldir (Freundlich, 1906: Foo ve Hameed'den (2010)).

Bu izoterm modeli, Langmuir izoterm modelinin aksine yüzeyin homojen olmadığını, adsorpsiyondan sorumlu aktif bölgelerin enerji bakımında eşit olmadığını, adsorban yüzeyinde adsorplanan madde miktarının artmasıyla, adsorpsiyon molar oluşum enerjisinin azaldığını varsaymaktadır. Heterojen yüzeyler için uygulanan Freundlich izoterm modeli eşitlik 1.10'da görülmektedir (Freundlich 1906).

$$q_e = K_F \times C_e^{1/n} \quad (1.10)$$

Burada;

q_e : Denge anında adsorplanan madde miktarı (mg/g),

K_F : Adsorpsiyon kapasitesiyle ilgili izoterm sabiti (mg/g),

n : Adsorpsiyon yoğunluğu ile ilgili Freundlich izoterm sabiti (g/L),

C_e : Denge anında çözelti içerisinde kalan madde konsantrasyonunu (mg/L)

ifade etmektedir.

Bu eşitliğin doğrusallaştırılmış hali Eşitlik 1.11 ile ifade edilir:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (1.11)$$

Eşitliğe göre $\ln C_e$ değerine karşı $\ln q_e$ değerinin grafiğe geçirilmesi ile çizilen doğrunun eğimi $1/n$, kesim noktası ise $\ln K_F$ değerine karşılık gelmektedir. $1/n$ ifadesinin değeri 0-1 arasında değişirken, değer sıfıra ne kadar yakınsa yüzey o kadar heterojenlik göstermektedir (Foo ve Hameed, 2010).

1.7.3. Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modeli

Adsorpsiyon sürecinin serbest enerjisi hesaplanarak, fiziksel ya da kimyasal olarak hangi tür mekanizma üzerinden gerçekleştiğinin belirlenmesi amacıyla kullanılan izoterm modelidir.

D-R izoterm modeli eşitlik 1.12 ile ifade edilir: (Dubinin ve Raduskhevich, 1947).

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (1.12)$$

Burada;

q_e : Denge anında adsorplanan madde miktarı (mol/g),

q_m : Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mol/g),

β : Adsorpsiyon enerjisine bağlı aktivite katsayısı ($\text{mol}^2 / \text{J}^2$),

E : Polanyi potansiyelini ifade etmektedir.

E değeri aşağıda verilen eşitlik 1.13 kullanılarak hesaplanır:

$$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e) \quad (1.13)$$

Burada;

R : Gaz sabiti (8.314 J/molK),

T : Mutlak sıcaklık (K),

C_e : Denge anında çözelti içerisinde kalan madde konsantrasyonunun (mg/L) ifadesidir.

E ifadesinin eşiti, eşitlik 1.12'de yerine yazıldıktan sonra, $\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e)$ değerinin $\ln q_e$ değerine karşı grafiğe geçirilmesi ile elde edilen doğrunun eğimi β , kesim noktası ise $\ln q_m$ ifadelerine karşılık gelir.

Aktivite katsayısı (β) kullanılarak, aşağıda verilen eşitlik 1.14'e göre adsorpsiyonun ortalama sahip olduğu enerji hesaplanabilir.

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (1.14)$$

Burada; E (kJ/mol) enerjinin ifadesidir. Adsorpsiyon süreci elde edilen ortalama enerji değerine göre yorumlanır. Buna göre; $E < 8$ kJ/mol ise fiziksel kuvvetlerin etkili olduğu fiziksel adsorpsiyonu, 8-16 kJ/mol aralığındaki değerlerde iyon değişimi şeklinde gerçekleşen adsorpsiyonu, 20-40 kJ/mol aralığında ise kimyasal olarak gerçekleşen adsorpsiyonu tanımlar. Aynı zamanda $E > 18$ kJ/mol değerleri, adsorpsiyon sürecinde partikül difüzyonunun baskın olabileceğine işaret etmektedir (Ghasemi vd., 2016; Gündüz ve Bayrak'dan (2017); Dubinin ve Raduskhevich, 1947; Khataee vd.'den 2013; Can, 2015)

1.7.4. Temkin izoterm modeli

Temkin izoterm modeli adsorban-adsorbat madde etkileşimleri ile ilgilenir. Etkileşim arttıkça adsorban madde yüzeyinin kaplanması ile adsorpsiyon ısısının azaldığını varsaymaktadır.

Temkin izoterm modeli aşağıdaki eşitlik ile ifade edilir:

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(K_T C_e) \quad (1.15)$$

Burada;

q_e : Denge de adsorplanan madde miktarı (mg/g)

C_e : Denge anında çözelti içerisinde kalan madde konsantrasyonu (mg/L)

b_T : Temkin izoterm sabiti

K_T : Denge bağlanma sabiti (L/g)

R : Gaz sabiti (8,314 J/molK)

T : Mutlak sıcaklık (K) ifade etmektedir.

$\ln C_e$ ' ye karşı q_e değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile elde edilen doğrunun eğimi $B=RT/b_T$, kesim noktası ise K_T değerine karşılık gelmektedir (Temkin ve Pyzhev, 1940; Hosseini vd., 2003; Tan vd.'den(2007)).

1.8. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon sürecinin izlediği mekanizmanın belirlenmesine yardımcı olan diğer bir kriter adsorpsiyon kinetiğidir. Adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon mekanizması, kütle taşınımı gibi hız kontrol basamakları hakkında bilgi sağlamak amacıyla kullanılmaktadır (Aksu, 2001).

Adsorpsiyon işlemi kendi içerisinde üç kademeli olarak gerçekleşir. Birinci kademedede: kütle transferi ile adsorplanacak madde, adsorbanın dış yüzeyine taşınır; ikinci kademedede: adsorplanacak maddenin, adsorpsiyondan sorumlu aktif bölgeler içerisine difüzyonu gözlenir ve son olarak üçüncü kademe adsorpsiyon işleminin gerçekleşmesi ile sonuçlanır (Largittea ve Pasquierb, (2016).

Kinetik modellerden bazıları, difüzyonun olduğu ikinci kademeyi hız sınırlayıcı adım olarak kabul ederken, bazı modeller ise adsorpsiyonun gerçekleştiği üçüncü kademeyi hız sınırlayıcı adım varsaymaktadır. Farklı görüşler bulunduğundan, adsorpsiyon mekanizmasının daha net tanımlanması, uygulanan sürecin kinetik modellere uyarlanması ile mümkün olmaktadır (Largittea ve Pasquierb, (2016).

1.8.1. Yalancı birinci derece kinetik model

Langergren tarafından türetilen, adsorban kapasitesine bağlı olarak adsorpsiyon mekanizmasını açıklayan yalancı birinci derece kinetik modeli aşağıdaki gibi ifade edilir;

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1.16)$$

Burada;

q_e : Denge anında adsorplanan madde miktarı (mg/g),

q_t : t anında adsorplanan madde miktarı (mg/g)

k_1 : Birinci dereceden hız sabiti (dk^{-1})

t : Zaman (dk) ifade etmektedir.

Eşitlik 1.16'ya göre, $\ln(q_e - q_t)$ değerinin t değerine karşı grafiğe geçirilmesi ile elde edilen doğrunun eğimi k_1 hız sabiti, doğrunun kesim noktası ise q_e değerine karşılık gelmektedir. Ancak bu denklem, genellikle adsorpsiyonun gerçekleştiği ilk 20-30 dakika için kullanılabilirken, temas süresinin her aralığında uygulanamaz (Langergren, 1898; Aksu'dan (2001); Yagub vd., 2014).

1.8.2. Yalancı ikinci derece kinetik model

Ho ve McKay tarafından türetilen, adsorpsiyon kapasitesiyle ilgili olan yalancı ikinci dereceden kinetik model aşağıdaki şekilde ifade edilir;

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (1.17)$$

$$h = k_2 q_e^2 \quad (1.18)$$

Burada;

q_e : Denge anında adsorplanan madde miktarı (mg/g),

q_t : t anında adsorplanan madde miktarı (mg/g)

k_2 : ikinci dereceden hız sabiti (g/mg.dk)

t : Zaman (dk)

h: Başlangıç adsorpsiyon hızını (mg.g/dk) ifade etmektedir.

Eşitlik 1.17 kullanılarak, t/q_t değerinin t'ye karşı grafiğe geçirilmesi ile elde edilen doğruya ait eğimden $1/q_e$ değeri ve kesim noktasından k_2 hız sabiti belirlenebilir. Yalancı birinci derece kinetik modelden farklı olarak, adsorpsiyon sürecinin tamamında kullanıma uygundur (Ho ve McKay, 1999; Aksu'dan (2001); Yagub vd., 2014).

1.8.3. Partikül içi difüzyon modeli

Adsorplanacak maddenin, çözelti içerisinde adsorban yüzeyine taşınması şeklinde gerçekleşen difüzyonu tanımlamak amacıyla kullanılan kinetik modeldir. Partikül içi difüzyon modeline ait eşitlik;

$$q_t = k_{in} t^{1/2} + C \quad (1.19)$$

Burada;

q_t : t anında adsorplanan madde miktarı (mg/g)

k_{in} : Partikül içi difüzyon hız sabiti (mg/g.dk^{1/2})

$t^{1/2}$: Zaman (dk)

C: Adsorban-adsorbat arasındaki sınır tabakası hakkında bilgi veren (mg/g) ifadedir.

Eşitlik 1.19 kullanılarak $t^{1/2}$ karşı q_t değerleri grafiğe aktarıldığında; elde edilen doğrunun eğimi k_{in} , kesim noktası ise C ifadesine karşılık gelmektedir (Weber ve Morris, 1963: Harrache vd.'den 2019)).

1.9. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon sürecinin sıcaklık ile olan ilişkisi termodinamik faktörlerle bağlantılıdır. Bu nedenle, bir adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden gerçekleşme durumunun değerlendirilebilmesi için termodinamik özelliklerin incelenmesi gerekir. Termodinamik özellikler arasında, sürecin kendiliğinden olabilirliliğini belirten en önemli parametre ΔG° ile ifade edilen Gibbs serbest enerji değişimidir. Buna ek olarak, standart entalpi değişimi ve entropi değişimleri gibi termodinamik faktörlerin hesaplanması, sürecin ΔG° değerinin belirlenmesi ve dolayısıyla adsorpsiyon süreci hakkında daha fazla bilgi sahibi olunabilmesi açısından faydalı olacaktır.

Termodinamik parametrelerin hesaplanmasında aşağıdaki eşitlikler kullanılmaktadır.

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (1.20)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(K_d) \quad (1.21)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (1.22)$$

$$\ln K_d = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (1.23)$$

Burada;

ΔG° : Gibbs serbest enerji değişimi (kJ mol^{-1}),

ΔH° : Standart entalpi değişimi (kJ mol^{-1}),

ΔS° : Standart entropi değişimi ($\text{kJ mol}^{-1}\text{K}$),

R : İdeal gaz sabiti (8.314 J/molK),

T : Mutlak sıcaklık (K),

K_d : Adsorbanın afinitesini ifade eden dağılım katsayısı,

q_e : Denge anında adsorplanan madde miktarı (mg/g),

C_e : Denge anında çözültü içerisinde kalan madde konsantrasyonunu (mg/L)

ifade etmektedir.

Eşitlik 1.20 ile K_d ifadesi hesaplandıktan sonra, eşitlik 1.21’de yerine yazılarak ΔG hesaplanır. ΔH ve ΔS ifadeleri sırasıyla; eşitlik 1.23’de $1/T$ ’ye karşı $\ln K_d$ değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile elde edilen doğrunun eğiminden ve kesim noktasından elde edilir (Gündüz ve Bayrak, 2017; Panday vd., 1985; Uçun vd.’den (2008)).

Gibbs serbest enerjisinin negatif değerleri, adsorpsiyon sürecinin belli bir sıcaklıkta kendiliğinden geręekleřtięini; entalpi değişiminin pozitif değerleri, adsorpsiyonun endotermik, negatif değerleri ise ekzotermik olarak geręekleřtięini; entropi değişiminin pozitif değerleri adsorban-adsorbat arasındaki düzensizliğin arttığını, negatif değerleri ise adsorban-adsorbat arasında azalan düzensizliği ifade etmektedir (Funtua ve Ugbe, 2015; Uçun vd., 2008).

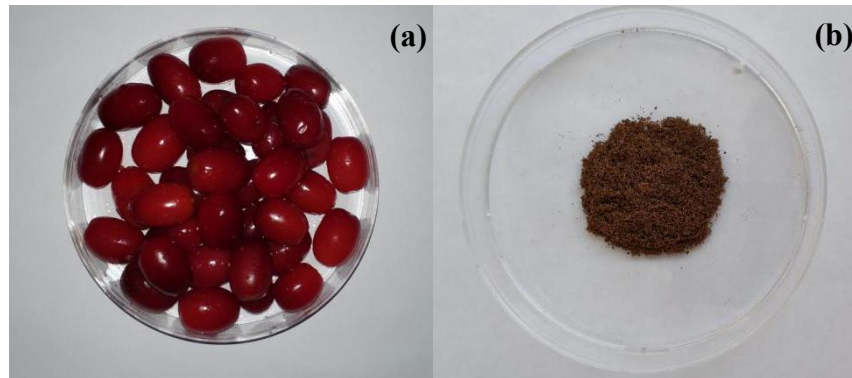
2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1. Reaktif Sarı 160 Boyarmadde Çözeltisinin Hazırlanması

Çalışma kapsamında, biyosorpsiyon yöntemi kullanılarak sulu ortamdan giderimi araştırılan reaktif sarı 160 (RS-160) boyarmaddesi, suda çözünebilir organik bir kirleticidir. RS-160 boyarmaddesinin stok çözeltisi 1.0 g/L olacak şekilde saf su ile hazırlanmıştır. Çalışmada kullanılan tüm derişimlerdeki boyarmadde çözeltileri, bu stok çözeltiden seyreltme yolu ile hazırlanmıştır.

2.2. Kızılcık Biyokütlesinin Hazırlanması

Kızılcık meyvesi Ağustos ayında, İzmit/Kocaeli'nin Sapakpınar köyünden toplanmıştır. Toplanan kızılcık meyvesinin marmelat, reçel ve kompost yapımında kullanıldıktan sonra kalan posası alınmış ve üzerinde mevcut olabilecek kirleri temizlemek amacıyla birkaç kez saf suyla yıkanmıştır. Kirliliği giderildikten sonra, öncelikle güneş ışığı altında 10 gün, daha sonra laboratuvar ortamında 80°C fırında kurutulmuş ve öğütülmüştür. Öğütüldükten sonra 250 µm'lik elekten geçirilmiştir. Kuru biyokütle eleme işleminden sonra modifikasyon işlemleri gerçekleştirilmek üzere kapalı cam bir kaptaki saklanmıştır.



Şekil 2.1. (a) Kızılcık meyvesi (b) Hazırlanan biyokütle.

2.3. Kimyasal Modifikasyon Yöntemleri

Biyosorpsiyon denemelerine başlanmadan önce, toz haline getirilmiş kızılcık biyokütlesi üzerine farklı modifikasyon yöntemleri uygulanmıştır. Farklı modifiye edicilerin, adsorban olarak tercih edilen kızılcık biyokütlesinin biyosorpsiyon verimi üzerindeki etkilerini incelemek amacıyla, değişik kimyasallar ile farklı oranlarda

hazırlanmış çözeltiler, 120 rpm hızında, oda sıcaklığında öğütülmüş ve kurutulmuş kızılıcık biyokütlesi ile 24 saat süre ile muamele edilmiştir. Daha sonra biyokütle süzülerek, ultra saf su ile iyice yıkanmış ve 80°C'lik fırında, 48 saat süre ile kuruması sağlanmıştır. Bai ve Abraham, (2002) ve Sun vd., (2011) çalışmalarında kullanılan modifikasyon yöntemleri bu çalışmaya uyarlanmış, kullanılan modifikasyon yöntemleri ve miktarları Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Kızılıcık biyokütlesi üzerine uygulanan kimyasal modifikasyon yöntemleri

Modifikasyon	
Kontrol	Kızılıcık
1.	1g kızılıcık / 10mL-%0.1 NaOH
2.	1g kızılıcık / 100mL-0.1M HCl
3.	1g kızılıcık / 100mL-0.1M HNO ₃
4.	1g kızılıcık / 100mL-0.1M NaOH
5.	1g kızılıcık / 100mL-0.1M NH ₄ OH
6.	1g kızılıcık / 100mL-%50 (h/h) C ₂ H ₅ OH
7.	1g kızılıcık / 100mL-%50 (h/h) C ₃ H ₆ O
8.	1g kızılıcık / 20mL-300mg/L CTAB
9.	1g kızılıcık / 50mL-0.1mol Ca(NO ₃) ₂

2.4. Biyosorpsiyon Deneyleleri

RS-160 boyarmaddesinin, modifiye edilmiş kızılıcık biyokütlesi ile adsorpsiyonu üzerine pH, sıcaklık, temas süresi, biyokütle miktarı ve başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun etkileri araştırılmıştır. Tüm biyosorpsiyon deneyleri ikiyeşerli olarak gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçların ortalama değerleri kullanılmıştır.

2.4.1. pH'in etkisi

pH değerinin biyosorpsiyon üzerine etkisini incelemek amacıyla, pH 1'den pH 9'a kadar farklı tampon çözeltiler kullanılmıştır. Stok çözeltiden seyreltme yöntemi ile hazırlanan 100 mg/L konsantrasyonundaki, 50 mL boyarmadde çözeltilerinin pH'ları 0,1 M derişik HCl ve/veya 0,1 M NaOH çözeltileri kullanılarak istenilen değere ayarlanmış ve pH ayarlaması yapıldıktan sonra üzerine 0,1 g modifiye kızılıcık biyokütlesi ilave edilerek oda sıcaklığında (25°C), 60 dakika süre ile sıcaklık kontrollü çoklu karıştırıcı üzerinde karıştırılmıştır. Karıştırma işleminden sonra boyarmadde-adsorban karışımı süzölmüş, çözeltili ortamında tutulmadan kalan RS-160

boyarmaddesinin konsantrasyonu, laboratuvardaki (T8O-PG Instrument marka) UV-Visible spektrofotometre kullanılarak boyarmaddenin maksimum dalga boyu olan λ_{max} : 425 nm dalga boyunda tayin edilmiştir.

2.4.2. Biyokütle miktarının etkisi

Modifiye kızcılık biyokütlesi tarafından RS-160 boyarmaddesinin biyosorpsiyonu üzerine biyokütle miktarının etkisini incelemek amacıyla, 50 mL kirletici çözeltisi için kullanılan biyokütle miktarları 0,03-0,20 g aralığında değiştirilmiştir. pH 1 değerinde hazırlanan 100 mg/L boyarmadde derişimine sahip çözeltiden, 100 mL'lik beherlere 50'şer mL alınmış ve çözeltilerin her birine sırasıyla 0,03-0,05-0,08-0,1-0,12-0,15-0,18-0,20 g biyokütle ilave edilmiş, sıcaklık kontrollü çoklu karıştırıcı üzerinde, oda sıcaklığında (25°C), 60 dakika temas süresinde karıştırılmıştır. Karıştırma süresi sonunda boyarmadde-adsorban karışımı süzölmüş, UV-Visible spektrofotometre ile ölçümler yapılarak adsorplanmadan kalan boyarmadde derişimleri tayin edilmiştir.

2.4.3. Temas süresinin etkisi

Modifiye kızcılık biyokütlesi kullanılarak RS-160 boyarmaddesinin biyosorpsiyonu üzerine temas süresinin etkisini incelemek amacıyla, 15°C, 25°C ve 35°C sıcaklıklarda 5-120 dakika arasında değişen temas sürelerinde deneyler gerçekleştirilmiştir. Deneyler için hazırlanan 100 mg/L konsantrasyonunda, pH 1'e ayarlanmış, 50 mL'lik boyarmadde çözeltilerinin her birine 0,12 g modifiye kızcılık biyokütlesi ilave edilerek sıcaklık kontrollü çoklu karıştırıcı üzerinde, belirlenen temas sürelerinde, boyarmadde çözeltileri ve biyokütle karıştırılmıştır. Belirlenen her bir temas süresi sonunda, boyarmadde-adsorban karışımları süzölmüş, UV-Visible spektrofotometre ile ölçümler yapılarak, adsorplanmadan kalan boyamadde derişimleri tayin edilmiştir.

2.4.4. Başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun etkisi

Başlangıç RS-160 derişiminin modifiye kızcılık biyokütlesi tarafından biyosorpsiyon kapasitesine etkisi, pH 1 değerinde ve 25, 50, 100, 150, 200, 300, 400, 500, 750 mg/L konsantrasyonlarında hazırlanan çözeltiler ile incelenmiştir. Her birinden 50 mL alınan çözeltilerin üzerine 0,12 g biyokütle ilave edilmiş, üç farklı (15°C, 25°C, 35°C) sıcaklık değerinde deneyler gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık kontrollü çoklu

kariştırıcı üzerinde, 120 dakika kariştırılmış, süre sonunda dengeye gelen boyarmadde-adsorban karişımı süzülmüş, UV-Visible spektrofotometre ile ölçümler yapılarak adsorplanmadan kalan boyarmadde derişimleri tayin edilmiştir. Ancak çok küçük derişim değerlerinde, izoterm hesaplamalarında sapmalar olduğundan genellikle 100 ppm ve üzeri değerler kullanılmıştır.

2.5. Sentetik Atık Su Hazırlanması

Tekstil atık suları, boyarmadde yanında endüstrinin çalışma yöntem ve koşullarına bağlı olarak birçok katkı maddesini içerisinde barındırır. Atık su şartlarında RS-160 boyarmaddesinin modifiye kızcılık biyokütlesi üzerine giderim durumunu incelemek amacıyla, Cho vd., (2009), Akar ve Divrikoğlu, (2010) ve Akar vd., (2011) çalışmalarında kullanılan atık su bileşenleri modifiye edilerek, sentetik atık su çözeltili hazırlanmıştır. Hazırlanan sentetik atık suyun bileşimi Çizelge 2.2’de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Sentetik atık su çözeltilinde kullanılan kimyasallar ve miktarları (Cho vd., (2009); Akar ve Divrikoğlu (2010); Akar vd.,(2011)

Kullanılan Kimyasallar	Miktar
MgSO ₄	0,0269 g/L
FeSO ₄ .7H ₂ O	0,125 g/L
NiSO ₄ .6H ₂ O	0,0076 g/L
Na ₂ CO ₃	1,25 g/L
NH ₄ Cl	0,325 g/L
ZnSO ₄ .7H ₂ O	0,0021 g/L
CoCl ₂ .6H ₂ O	0,0095 g/L
NaCl	1 g/L
KH ₂ PO ₄	0,0053 g/L
RS-160	100 mg/L

2.6. Karakterizasyon Çalışmaları

2.6.1. FTIR spektrum analizi

Biyokütlenin spektrum taraması 4000-650 cm⁻¹ aralığında gerçekteşirilmifitir. RS-160 adsorpsiyonunda yer alan kimyasal bağları ve fonksiyonel grupları analiz etmek amacıyla FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy), Perkin Elmer (LR64912C) Spektrofotometresi kullanılmış, FTIR spektrumları ATR tekniği kullanılarak elde edilmiştir.

2.6.2. SEM-EDX analizleri

Biyokütlenin yüzey yapılarında modifikasyon ve biyosorpsiyon süreçlerinden kaynaklanan değişimleri gözlemlemek amacıyla SEM-EDX (Scanning Electron Microscope) analizleri uygulanmıştır. Hazırlanan biyoküteller, önce kaplama cihazı (Quorum-Q150R ES) tarafından Au(%80)-Pd(%20) karışımı kullanılarak yaklaşık 1 dakika süre ile yaklaşık 100 nm kalınlıkta kaplanmıştır. Kaplama işleminden sonra, EDX (Energy Dispersive X-Ray Analysis) ile donatılmış SEM cihazı (Zeiss Supra 40V), biyokütlenin yüzeyinde bulunan yapıların biyosorpsiyon öncesi ve sonrası durumunu belirlemede kullanılmıştır. Kızılçık biyokütlesi, modifiye edilmiş kızılçık biyokütlesi ve biyosorpsiyon sonrası modifiye kızılçık biyokütlesinin SEM görüntüleri elde edilmiş, biyokütle yüzeyinde tutunan maddelerin belirlenmesi amacı ile EDX analizleri gerçekleştirilmiştir.

2.6.3. Zeta potansiyeli analizi

Kızılçık biyokütlesinin sahip olduğu elektriksel yükün belirlenebilmesi amacıyla modifikasyon öncesi ve sonrası biyokütellerin Zeta potansiyel analizleri gerçekleştirilmiştir. Zeta potansiyeli analizleri Malvern Zetasizer kullanılarak, saf su içerisinde gerçekleştirilmiştir.

2.6.4. AFM analizi

Biyosorpsiyon öncesi ve biyosorpsiyon sonrası kızılçık biyokütlesinin yüzey haritasının elde edilebilmesi amacıyla AFM (Atomic Force Microscope) analizi kullanılmıştır (URL 7).

Biyosorpsiyon öncesi kızılçık biyokütlesi ve biyosorpsiyon işleminde kullanıldıktan sonra süzölmüş ve kurutulmuş kızılçık biyokütlesinden 0,5'er gram alınmış ve su ile karıştırılarak iki ayrı karışım hazırlanmıştır. Hazırlanan biyokütle-su karışımları 6-2,5 cm yüzeye sahip cam materyaller üzerine, homojen bir şekilde yayıldıktan sonra oda sıcaklığında kurutulmuş ve AFM analizleri gerçekleştirilmiştir. AFM analizleri; Ambies Q-Scope Atomic Force Microscopy marka AFM mikroskobu kullanılarak, non-contact modda, 5 Hz tarama frekansında gerçekleştirilmiştir.

3. DENEYSEL BULGULAR

3.1. Kimyasal Modifikasyonun Etkisi

Reaktif sarı 160 (RS-160) boyarmaddesinin, elde edilen modifiye biyoküteller ile gideriminde pH 1'e ayarlanmış, 50 mL-100 ppm'lik boyarmadde çözeltileri, 0,1 g modifiye biyoküteller ile 60 dakika süre ile karıştırılmıştır. Adsorplanmadan kalan boyarmadde derişimleri, UV-Vis spektrofotometre ile boyarmaddenin maksimum dalga boyunda tayin edilmiştir. Kızılcık biyokütlesinin çeşitli çözücü ve kimyasallar ile modifiye edilmesinin ardından, RS-160 boyarmaddesinin % giderim değerlerindeki değişiklikler Çizelge 3.1'de sunulmuştur. Bu işlemlerde, kızılcık biyokütlesi üzerine dokuz farklı modifikasyon yöntemi uygulanmış ve elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır.

Çizelge 3.1'de görüldüğü üzere, modifikasyon öncesinde %50,45 olan ham kızılcık biyokütlesinin biyosorpsiyon verimi tüm modifikasyon yöntemlerinde artış göstermiş; ancak %50 (h/h) aseton modifikasyonu sonucu %95,28 ile en yüksek değerine ulaşmıştır. Bu nedenle kızılcık biyokütlesi için %50 (h/h) aseton modifikasyonu tercih edilmiştir.

Çizelge 3.1. Kızılcık biyokütlesi modifikasyonunda kullanılan yöntemler ve elde edilen % giderim sonuçları.

Modifikasyon		Reaktif Sarı 160-% Giderim
Kontrol	Kızılcık	50.45
1.	1g kızılcık / 10mL-%0.1 NaOH	70.97
2.	1g kızılcık / 100mL-0.1M HCl	62.52
3.	1g kızılcık / 100mL-0.1M HNO ₃	63.38
4.	1g kızılcık / 100mL-0.1M NaOH	52.35
5.	1g kızılcık / 100mL-0.1M NH ₄ OH	73.90
6.	1g kızılcık / 100mL-%50 (h/h) C ₂ H ₅ OH	88.72
7.	1g kızılcık / 100mL-%50 (h/h) C ₃ H ₆ O	95.28
8.	1g kızılcık / 20mL-300mg/L CTAB	75.10
9.	1g kızılcık / 50mL-0.1mol Ca(NO ₃) ₂	57.69

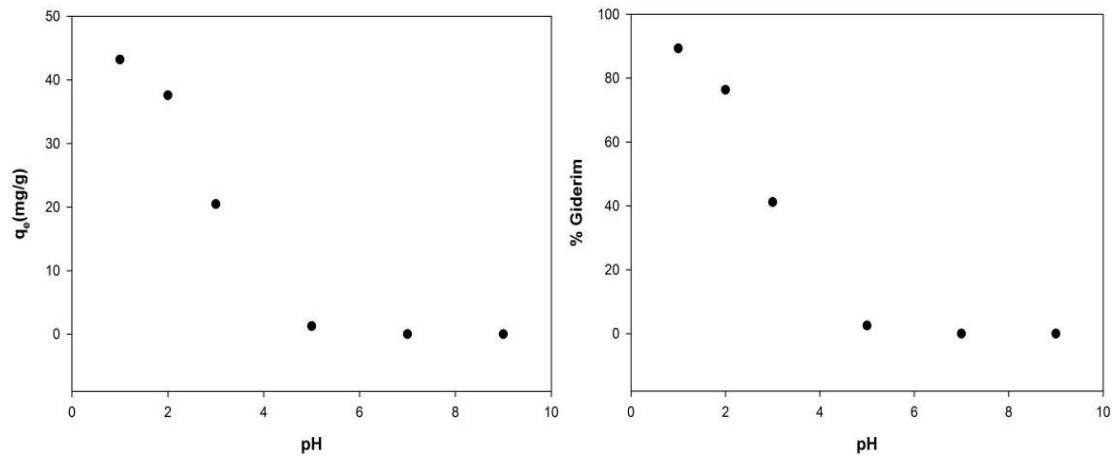
3.2. Biyosorpsiyon Deneylemleri

3.2.1. pH'ın etkisi

pH: biyokütlenin adsorpsiyon kapasitesini ve biyosorpsiyon sürecini etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Boyarmaddenin kimyasal yapısını, biyosorbentler üzerinde adsorpsiyondan sorumlu grupların aktivitesini ve bağlanma bölgeleri için boyarmadde iyonları ile rekabet edebilecek diğer iyonların durumunu etkiler (Vijayaraghavan ve Yun, 2008).

Biyosorpsiyon koşullarında anyonik (asidik) yapılı boyarmaddeler, düşük pH değerlerinde olumlu sonuçlar verirken; kationik (bazik) yapılı boyarmaddeler ise nötr ya da yüksek pH değerlerinde yüksek giderim verimleri gösterirler. Reaktif boyalar, azo bazlı kromofor gruplar içerdiğinden, anyonik karaktere sahiptir (Farah vd., 2007; O'Mahony vd., 2002; Vijayaraghavan ve Yun'dan (2008)).

RS-160 boyarmaddesinin, modifiye kızcılık biyokütlesi tarafından biyosorpsiyonu üzerine yapılan çalışmalarda, farklı pH değerleri için elde edilen q_e (mg/g) ve % giderim değerleri Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Modifiye kızcılık biyokütlesi ile RS-160 biyosorpsiyonu üzerine pH'ın etkisi.

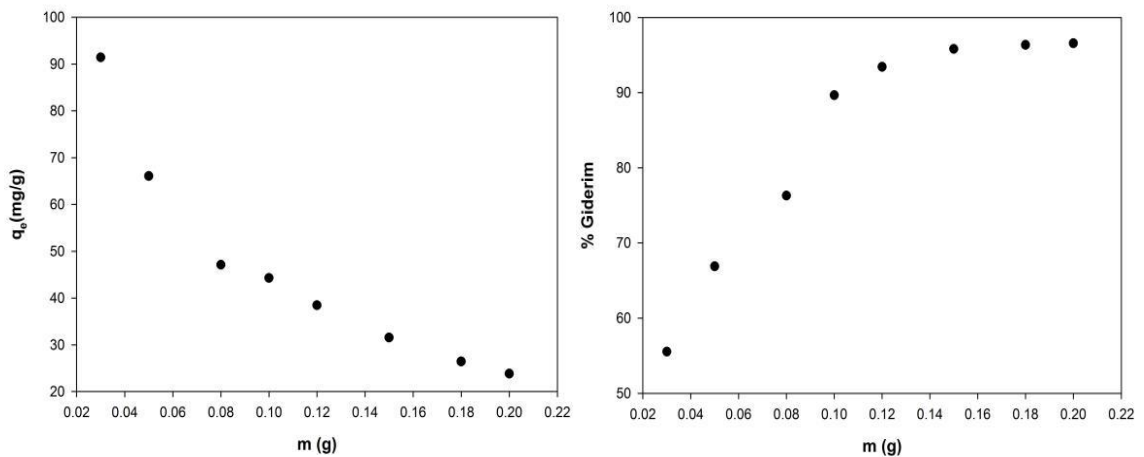
Görüldüğü üzere; başlangıç pH'ı, biyokütlenin biyosorpsiyon kapasitesi üzerinde önemli etkilere sahiptir. pH 1 değerinde adsorpsiyon kapasitesi 43,19 mg/g, adsorpsiyon verimi %89,32 olarak bulunmuştur. Yüksek pH değerlerine çıkıldığında pH 5 için adsorpsiyon kapasitesi 1,27 mg/g, adsorpsiyon verimi ise %2,54'e kadar düşmüş, pH 9'a gelindiğinde ise hiçbir adsorpsiyon verimi elde edilememiştir.

Modifiye kızcılık biyokütlesi ile RS-160 boyarmaddesinin uzaklaştırılması için elde edilen deneysel sonuçlardan; kızcılık biyokütlesi ile RS-160'ın sulu çözeltiden adsorpsiyon yöntemi ile gideriminin, artan pH değeri ile birlikte azaldığı görülmektedir.

3.2.2. Biyokütle miktarının etkisi

Kullanılan biyokütle miktarının artması, boyarmaddenin tutunabileceği daha geniş yüzey alanları anlamına gelmektedir. Geniş yüzey alanları, biyokütle üzerinde bulunan bağlayıcı bölgelerin sayısında artış sağlamakta; bu da biyokütle tarafından daha fazla boyarmaddenin tutulması için gerekli imkanların oluşması anlamına gelmektedir (Vaghetti vd., 2009).

Modifiye kızcılık biyokütlesi tarafından, RS-160 boyarmaddesinin biyosorpsiyonu sürecinde, biyosorpsiyon veriminin biyokütle miktarı ile değişimine ait q_e (mg/g) ve % giderim sonuçları Şekil 3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.2. Modifiye kızcılık biyokütlesi ile RS-160 biyosorpsiyonu üzerine biyokütle miktarının etkisi.

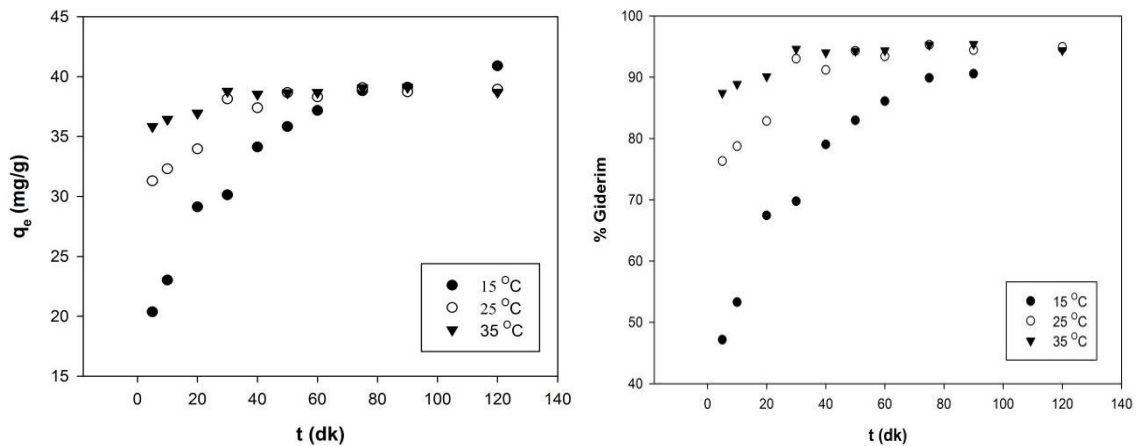
Şekil 3.2'de görüldüğü gibi artan modifiye kızcılık biyokütle miktarı ile doğru orantılı olarak biyosorpsiyon verimi ve renk giderimi de artış göstermiş, bir noktadan sonra biyosorpsiyon veriminde önemli bir değişiklik gözlenmemiştir.

Biyokütle miktarı 0,12 g'a çıkarıldığında biyosorpsiyon verimi %93,43 değerine ulaşmış, 0,12 g biyokütle değerinin üstündeki miktarların ise biyosorpsiyon veriminde önemli bir artışa neden olmadığı görülmüştür.

3.2.3. Temas süresinin etkisi

Biyosorpsiyon sürecini etkileyen diğer bir önemli faktör ise temas süresi ya da dengeye ulaşma süresi olarak adlandırılan parametredir. Biyosorpsiyon, genellikle iki kademeli olarak gerçekleşen bir işlemdir. İlk kademe: giderim hızı yüksek ve giderilen miktar bakımından daha verimli iken; ikinci kademe: daha yavaş ve miktar olarak önemli verimlerin elde edilemediği süreçtir. Başlangıçta, biyokütlenin sahip olduğu bağlanma alanlarının fazla ve boş olmasına bağlı olarak biyosorpsiyon daha hızlı ve yüksek verimlidir. Devam eden sürelerde ise bağlanma bölgelerinin dolmaya başlaması sebebiyle biyosorpsiyon daha yavaş ve düşük verimli gerçekleşir (Basha vd., 2008; Aslam vd.'den (2010)).

Modifiye kızılçık biyokütlesi ile farklı sıcaklıklardaki RS-160 boyarmadde çözeltilerinin, temas süresine bağlı olarak giderilmesine ait q_e (mg/g) ve % giderim verileri Şekil 3.3'de verilmiştir.



Şekil 3.3. Modifiye kızılçık biyokütlesi ile RS-160 biyosorpsiyonu üzerine temas süresinin etkisi.

Şekil 3.3'de görüldüğü gibi temas süresinin ilk dakikalarında, her üç sıcaklık için RS-160 biyosorpsiyonunda doğrusal bir artış gerçekleşmiş, boyarmaddenin büyük bir kısmı uzaklaştırılmış; daha sonraki sürelerde giderim hızı yavaşlamış ve dengeye ulaşana kadar kayda değer bir artış gözlenmemiştir.

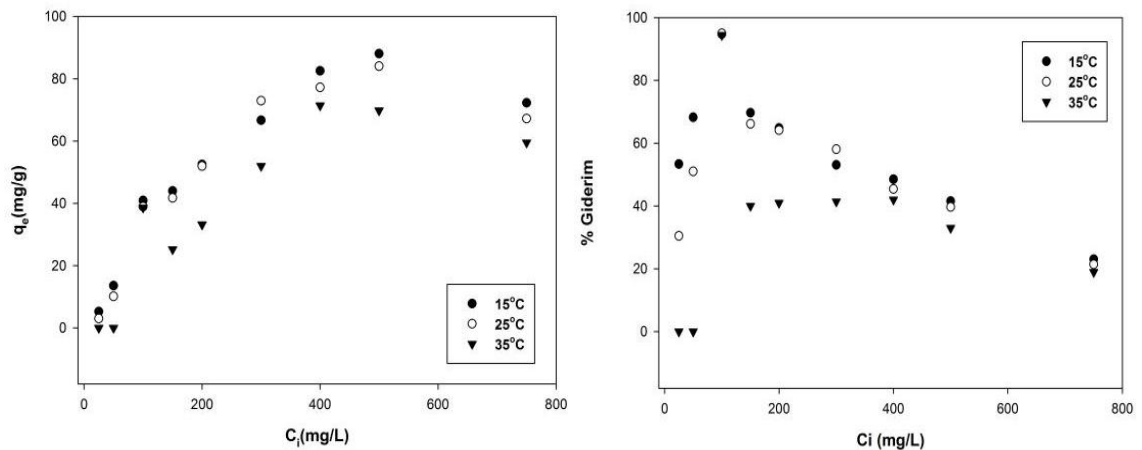
İlk dakikalarda biyosorpsiyon veriminde hızla gözlenen artışın sebebi; modifiye kızılçık biyokütlesi üzerinde boş halde bulunan bağlayıcı bölgelerin, RS-160 moleküllerini kolayca kabul edebilmesidir. Bir süre sonra, bu alanların sayısında

meydana gelen azalma nedeniyle biyosorpsiyon daha yavaş gerçekleşmiş ve biyosorpsiyon veriminde çok düşük artışlar gözlenmiştir. Her üç sıcaklık için de en yüksek biyosorpsiyon verimin gözleendiği 120 dakika, optimum değer olarak kabul edilmiştir.

3.2.4. Başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun etkisi

Etkili biyosorpsiyon için önemli etkenlerden bir tanesi olan adsorpsiyon oranı, başlangıç konsantrasyonunun fonksiyonu olarak ifade edilir ve itici güç oluşturan başlangıç konsantrasyonu, elde edilecek giderim üzerinde oldukça etkilidir (Aslam vd., 2010).

RS-160 boyarmaddesinin, modifiye kızcılık biyokütlesi tarafından biyosorpsiyonu üzerine farklı başlangıç boyarmadde konsantrasyonlarında elde edilen q_e (mg/g) ve % giderim değerleri Şekil 3.4’de verilmiştir.



Şekil 3.4. Modifiye kızcılık biyokütlesi ile RS-160 biyosorpsiyonu üzerine başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun etkisi

Şekil 3.4 incelendiğinde; RS-160 boyarmaddesinin konsantrasyonu arttıkça q_e değerlerinin belli bir değere kadar arttığı, daha sonra düşmeye başladığı, % giderim değerlerinin ise doğrusal olarak azalma gösterdiği görülmektedir.

Başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun artırılmasıyla birlikte, başlarda, belirli bir konsantrasyona kadar % giderim değerlerinin arttığı görülmekle birlikte daha yüksek boyarmadde derişimlerinde % giderim değerlerinin azalmaya başladığı görülmüştür. Adsorpsiyon kapasite değerlerinde de belirli bir artıştan sonra çok fazla değişim gerçekleşmemiştir.

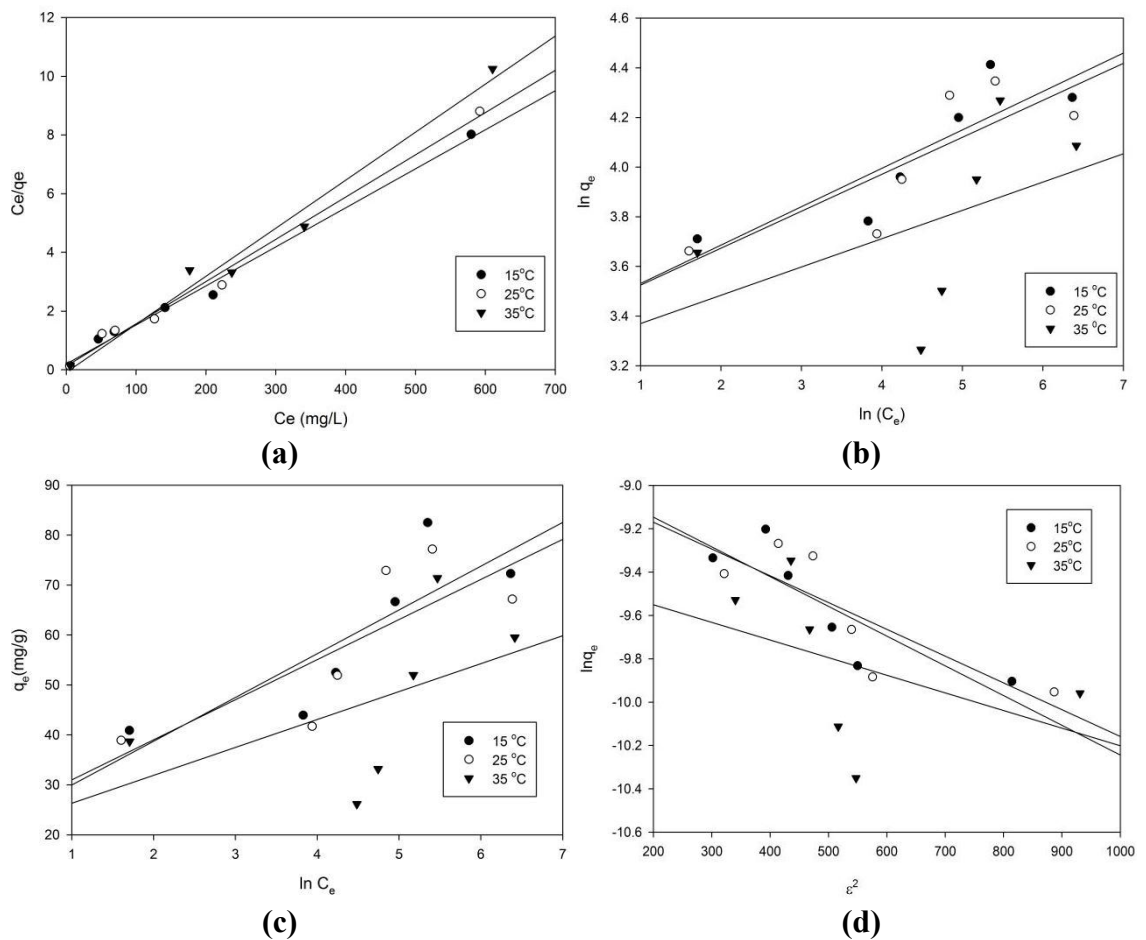
RS-160 boyarmaddesinin başlangıç konsantrasyonunun artması ile birlikte, belirli bir noktadan sonra yüzde giderim değerlerinin azalması; modifiye kızcılık biyokütle yüzeyindeki adsorpsiyon birimlerinin doyması, biyokütle üzerindeki bağlayıcı bölgelerin sayısının, yüksek boyarmadde konsantrasyonlarına göre yetersiz kalması ve boyarmadde iyonları arasında oluşan Van der Waals itme kuvvetlerinin, biyokütle yüzeyindeki bölgelere RS-160' ın taşınmasından daha baskın hale gelmesi ile açıklanabilir (Vijayaraghavan ve Yun, 2008).

3.3. Sentetik Atık Su Çalışmaları

Tekstil endüstrisinden çıkan atık sular, uygulanan işleme göre, boyarmaddenin yanında farklı birçok kimyasalı içerisinde barındırabilmektedir. Bu nedenle çalışmada kullanılan kızcılık biyokütlesinin, endüstriyel atık su içerisindeki etkinliği de araştırılmıştır. Çizelge 2.2'de bileşenleri belirtilen sentetik atık su örneği, modifiye kızcılık biyokütlesi için belirlenen optimum çalışma koşullarında test edilmiş, %88,348 giderim değeri elde edilmiştir. Bu değer, kızcılık biyokütlesi kullanılarak reaktif sarı 160 boyarmaddesinin biyosorpsiyon sürecinin, atık su ortamındaki kimyasal maddelerin varlığından çok fazla etkilenmediğini ve uygulanabilirliğinin yüksek olduğunu göstermektedir.

3.4. İzoterm Çalışmaları

Modifiye kızılçık biyokütlesi tarafından RS-160 biyosorpsiyonunu tanımlayan izoterm modelinin belirlenebilmesi için, deneysel çalışmalarda elde edilen verilerin Langmuir, Freundlich, Temkin ve D-R izoterm modellerine uygunlukları araştırılmıştır. Her bir izoterm modelinin kendisine ait eşitlikleri kullanılarak hesaplamalar gerçekleştirilmiş ve izoterm grafikleri Şekil 3.5’de, belirlenen parametreler ise Çizelge 3.2’de sunulmuştur.



Şekil 3.5. Modifiye kızılçık biyokütlesi ile RS-160 biyosorpsiyonunda (a) Langmuir, (b) Freundlich, (c) Temkin, (d) D-R izoterm grafikleri.

Langmuir izoterm modeli, adsorpsiyonun homojen ve tek tabakalı olarak gerçekleştiğini ifade etmektedir. Bu modele göre, adsorpsiyon fiziksel ya da kimyasal olarak gerçekleşebilmektedir. (Langmuir, 1916; Langmuir 1918: Dağbrowski, 2001; Villalobos vd.’den (2016)). RS-160 biyosorpsiyonunun, üç farklı sıcaklıkta Langmuir

izoterm modeline uygunluğu araştırılmış ve R^2 değerlerine bakıldığında biyosorpsiyonun bu modele uyduğu görülmüştür (25°C için $R^2=0.9907$). Aynı şekilde Freundlich ve Temkin modelleri de elde edilen deney verileri için test edilmiş; ancak biyosorpsiyonun, bu izoterm modellerine çok iyi uyum sağlamadığı görülmüştür. D-R izoterm modeline ait eşitlikler kullanılarak, c farklı sıcaklık için biyosorpsiyonun ortalama sahip olduğu enerji değerleri (E kJ/mol) hesaplanmıştır. Ancak D-R izoterm modelinde özellikle 35°C için çok iyi R^2 değeri elde edilememiştir.

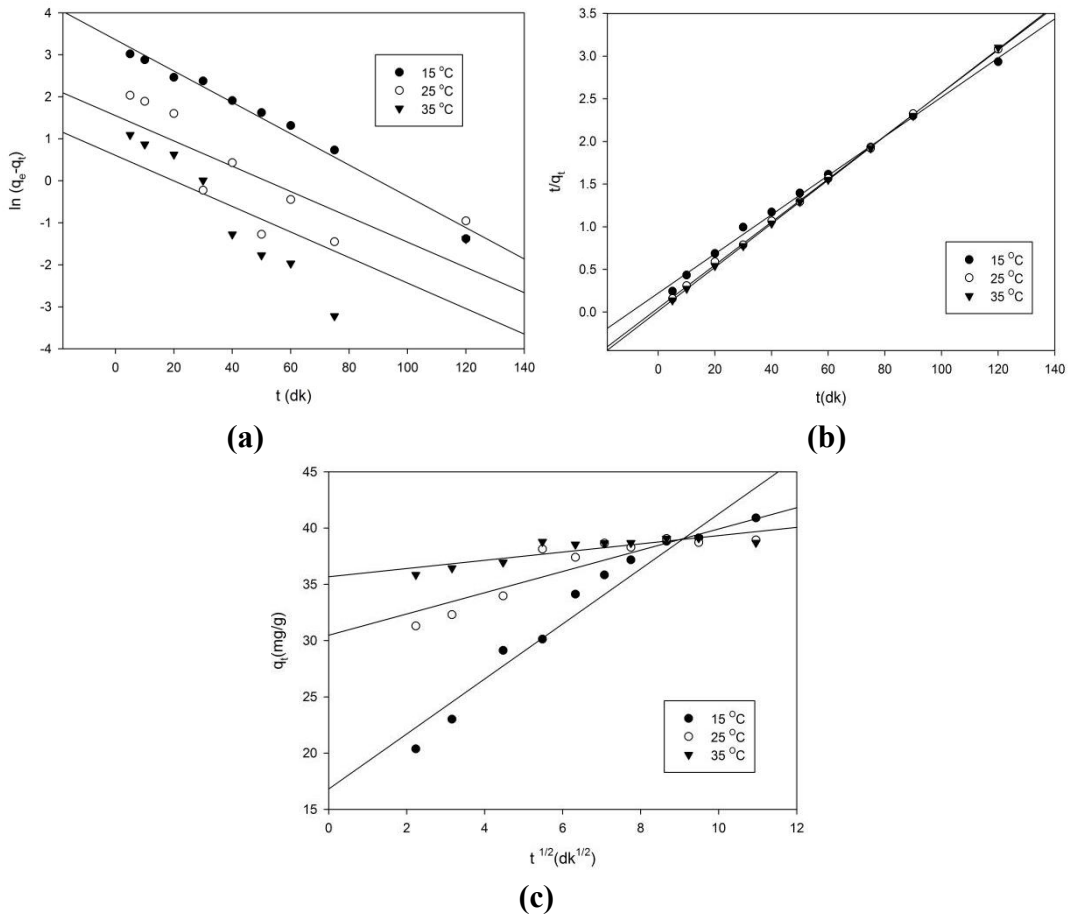
Uygunluğu araştırılan izoterm modelleri değerlendirildiğinde; biyosorpsiyonun en iyi şekilde Langmuir izoterm modeline uyduğu görülmüştür. Bu nedenle biyosorpsiyonun tek tabakalı olarak gerçekleştiği dşnlmektedir. Yine bu modelde adsorpsiyon sürecinin istemlilik durumunun anlaşılabilmesi için R_L değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan R_L değerlerinin $0 < R_L < 1$ aralığında olması, biyosorpsiyonun istemli olarak gerçekleştiğini ifade etmektedir (Weber ve Chakravorti, 1974).

Çizelge 3.2. Modifiye kızılılık biyokütlesi ile RS-160 biyosorpsiyonu için hesaplanan izoterm parametreleri.

Sıcaklık	Langmuir				Freundlich			Temkin				Dubinin-Radushkevich			
	q_m (q_{max}) (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	R_L	K_F (mg/g)	n	R^2	B (RT/b) (J/mol)	K_T	R^2	b_t	q_m (mol/g)	β (mol ² /kJ ²)	R^2	E (kJ/mol)
15°C	75.1880	0.0670	0.9918	0.1259	29.2887	6.4683	0.7563	8.7631	21.221	0.7052	273.383	114.8327	-0.0014	0.7376	18.900
25°C	69.444	0.1136	0.9907	0.0821	29.2565	6.7204	0.6798	8.0236	23.013	0.6337	308.941	109.1667	-0.0012	0.6728	20.416
35°C	60.976	0.189	0.9801	0.0510	25.9585	8.772	0.2303	5.5883	20.764	0.2708	458.451	68.5166	-0.0008	0.1924	25.000

3.5. Kinetik Çalışmalar

Modifiye kızılıcık biyokütlesi tarafından RS-160 boyarmaddesinin biyosorpsiyonunda, sıcaklığın kinetik çalışmalar üzerine etkisini incelemek amacıyla 15°C, 25°C ve 35°C olmak üzere üç farklı sıcaklıkta, pH 1'e ayarlanmış 50'şer mL, 100 ppm boyarmadde çözeltileri ve 0,12 g modifiye kızılıcık biyokütlesi kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneylerde ölçülen verilerin, kinetik modellere ait eşitliklere uygunluğu araştırılmış ve her bir kinetik model için grafikler çizilerek, doğru denklemleri elde edilmiştir. Elde edilen doğru denklemleri kullanılarak, sürecin yorumlanabilmesi için gerekli olan parametreler hesaplanmış ve verilerin karşılaştırılması ile biyosorpsiyon sürecini tanımlayan en uygun kinetik model belirlenmiştir. Yalancı birinci derece kinetik, yalancı ikinci derece kinetik ve partikül içi difüzyon modellerine ait eşitlikler kullanılarak çizilen grafikler Şekil 3.6'da, hesaplanan hız sabitleri, q_e ve R^2 değerleri ise Çizelge 3.3'de sunulmuştur.



Şekil 3.6. Modifiye kızılıcık biyokütlesi ile RS-160 biyosorpsiyonunda (a) yalancı birinci derece, (b) yalancı ikinci derece, (c) partikül içi difüzyon kinetik grafikleri.

Modifiye kızılıcık biyokütlesi üzerine RS-160 biyosorpsiyonu çalışmalarında elde edilen deneysel verilerin, belirtilen kinetik modellere uygunlukları incelendiğinde; biyosorpsiyonun en iyi şekilde yalancı ikinci derece kinetik modele uygun olduğu görülmüştür. Ölçülen deneysel q_e değerleri ile yalancı ikinci derece kinetik modeli için elde edilen doğru denklemden hesaplanan teorik q_e değerleri karşılaştırıldığında; değerlerin birbirlerine çok yakın olduğu görülmektedir.

Çizelge 3.3'de verilen kinetik parametreler karşılaştırıldığında, yalancı birinci derece kinetik model ve partikül içi difüzyon modelleri için hesaplanan deneysel q_e ve teorik q_e değerleri arasındaki farklılıklar görülmektedir. Yalancı ikinci derece kinetik model de ise teorik ve deneysel q_e değerlerinin birbiri ile uyumlu olduğu ve R^2 değerlerinin en ideal kabul edilen 1 değerine çok yakın olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar, modifiye kızılıcık biyokütlesi tarafından RS-160 boyarmaddesinin biyosorpsiyonunu açıklayan en uygun kinetik modelin; yalancı ikinci derece kinetik model olduğunu göstermektedir (Ghasemi vd., 2016). RS-160 boyarmaddesinin biyosorpsiyonuna ait kinetik verilerin, yalancı ikinci derece kinetik model ile uyumlu olması, biyosorpsiyon sürecinin kimyasal adsorpsiyon ile kontrol edildiğini ifade etmektedir (Akar vd., 2011).

Çizelge 3.3. Modifiye kızılılık biyokütlesi ile RS-160 biyosorpsiyonu için hesaplanan kinetik parametreler.

Sıcaklık	q_e (mg/g) (Deneysel)	Yalancı Birinci Derece			Yalancı İkinci Derece				Partikül İçi Difüzyon		
		q_e (mg/g) (Hesaplanan)	k_1 (dk ⁻¹)	R^2	q_e (mg/g) (Hesaplanan)	k_2 (g/mg.dk)	h (mg/g.dk)	R^2	k_{in} (mg/g.dk ^{1/2})	C (mg/g)	R^2
15°C	40.900	27.771	0.0354	0.9698	43.478	2.369.10 ⁻³	4.478	0.9969	2.446	16.819	0.9433
25°C	38.940	4.826	0.0313	0.6789	39.683	0.013	20.472	0.9996	0.944	30.485	0.7815
35°C	38.700	1.8300	0.0304	0.5442	39.063	0.0446	68.056	0.9999	0.366	35.673	0.7323

3.6. Termodinamik Çalışmalar

Modifiye kızılçık biyokütlesi kullanılarak RS-160 biyosorpsiyonu sürecinin yorumlanabilmesi adına, ΔG , ΔH ve ΔS olmak üzere termodinamik parametreler belirlenmiştir. K_d değerleri kullanılarak, $\ln K_d$ değerlerine karşı $1/T$ değerleri grafiğe geçirilmiş, doğru denkleminin eğiminden adsorpsiyon entalpisi ΔH , kesim noktasından ise adsorpsiyon entropisi ΔS hesaplanmıştır. Elde edilen veriler Çizelge 3.4’de sunulmuştur.

Çizelge 3.4. Modifiye kızılçık biyokütlesi ile RS-160 biyosorpsiyonu için hesaplanan termodinamik parametreler.

ΔG (kJ/mol)			ΔH (kJ/mol)	ΔS (kJ/molK)
15°C	25°C	35°C		
-5.102	-4.660	-4.842	-8.962	-0.014

ΔG değeri, Gibbs enerjisini ifade etmekte ve meydana gelen enerji değişimleri hesaplanarak sürecin istemli veya istemsiz olabilirliliğinin belirlenmesini sağlamaktadır. Gibbs serbest enerjisinin negatif değerleri adsorpsiyon sürecinin termodinamik uygunluğunu ve belli bir sıcaklıkta kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. RS-160 biyosorpsiyonu için üç farklı sıcaklıkta ΔG değerleri hesaplanmış, hesaplanan ΔG değerlerine bakıldığında, negatif veriler elde edilmiştir. Aynı şekilde, Gibbs serbest enerjisine ait eşitlikler kullanılarak, ΔG ifadesinin yerine yazılması ile ΔH ve ΔS parametreleri belirlenmiştir. Standart entalpi değişiminin (ΔH°) pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik, negatif değerleri ise ekzotermik olarak gerçekleştiğini ifade etmektedir. Standart entropi değişimi (ΔS°) ise pozitif değerlerde katı ve sıvı arayüzeyinde düzensizliğin arttığı, negatif değerlerde ise düzensizliğin azaldığı şeklinde yorumlanmaktadır.

Hesaplanan termodinamik parametreler değerlendirildiğinde; ΔG 'nin negatif değerleri, biyosorpsiyon sürecinin termodinamik açıdan uygun ve kendiliğinden gerçekleşebilirliğini ifade etmektedir. Negatif ΔH değerleri RS-160 biyosorpsiyonunun ekzotermik kimyasal sürecini tanımlamaktadır. Ekzotermik yapısından dolayı, artan sıcaklıkla birlikte, elde edilen giderim değerlerinde düşmeler gözlenmektedir. Aynı

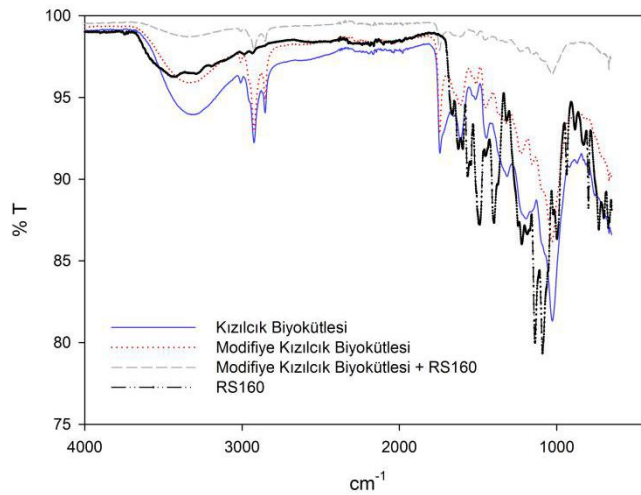
şekilde adsorpsiyon sürecinin sahip olduğu negatif ΔS değerleri, boyarmadde ile biyokütle arasındaki düzensizliğin azaldığına işaret etmektedir.

Ayrıca, Langmuir izoterm modelinde hesaplanan verilere göre; artan sıcaklıkla birlikte q_e değerlerindeki azalma, sürecin ekzotermik yapısını, 0-1 aralığında hesaplanan R_L değerleri ise negatif ΔG sonuçlarını destekler niteliktedir.

3.7. Karakterizasyon Çalışmaları

3.7.1. FTIR spektrum analizi

Modifikasyon öncesi, modifikasyon sonrası ve RS-160 biyosorpsiyonu sonrası kızılözellik biyokütlesine ait FTIR spektrum görüntüleri $4000-650 \text{ cm}^{-1}$ aralığında kaydedilmiş ve elde edilen görüntüler Şekil 3.7’de sunulmuştur.



Şekil 3.7. Kızılözellik biyokütlesi, modifiye kızılözellik biyokütlesi, biyosorpsiyon sonrası kızılözellik biyokütlesi ve RS-160 boyarmaddesi FTIR spektrumları.

Şekil 3.7’de görülen, kızılözellik biyokütlesinin modifikasyon öncesi, modifikasyon sonrası ve RS-160 biyosorpsiyonu sonrası durumlarına elde edilen spektrumlar incelendiğinde, bazı piklerin gözlenme bölgelerinde kaymaların gerçekleştiği, bazı piklerin ise yeni oluştuğu gözlenmiştir.

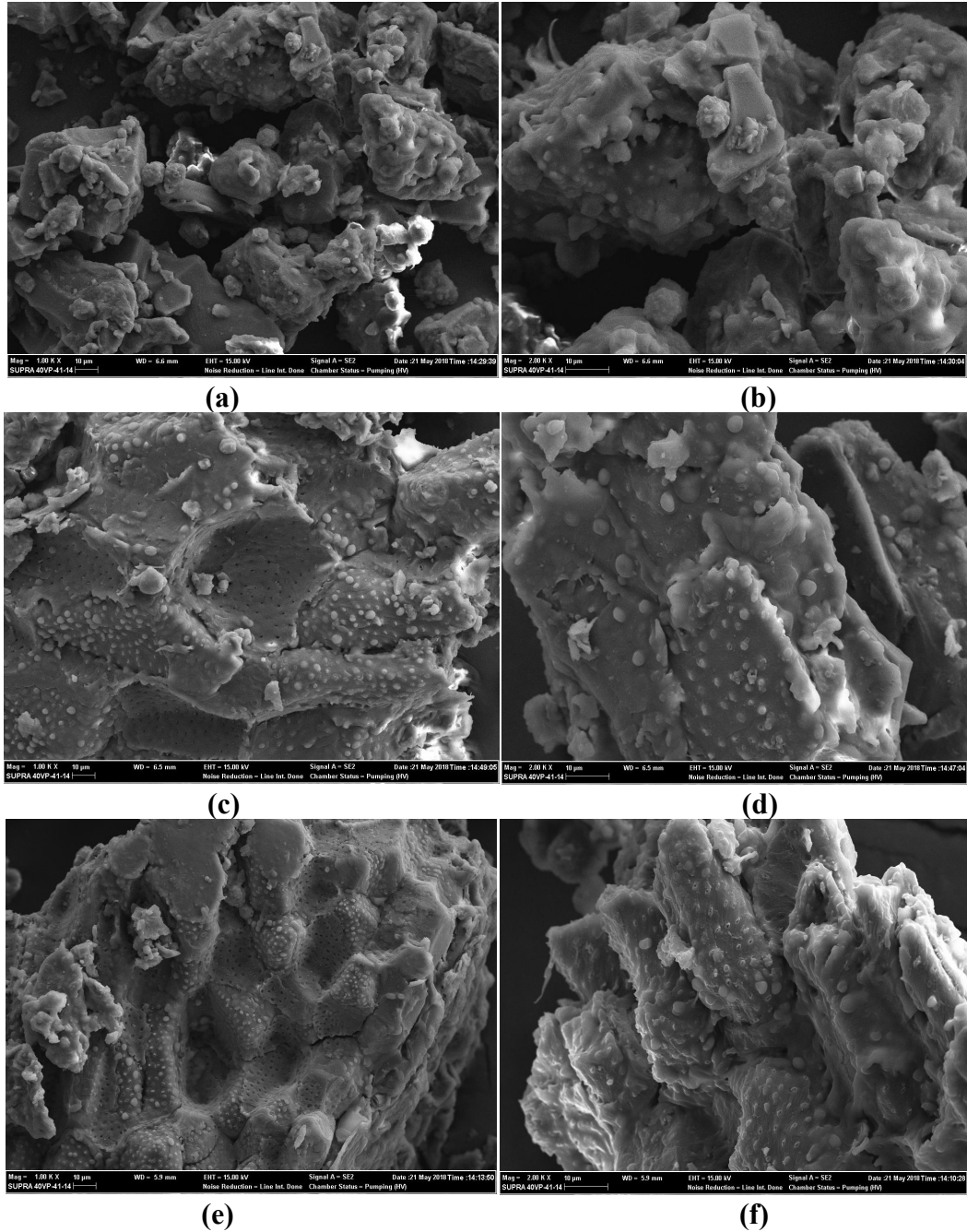
3400-3000 cm^{-1} değerlerinde gözlenen bantlar, -OH ve -NH gruplarına karşılık gelmektedir. 3000-2840 cm^{-1} aralığında gözlenen bantlar ise CH_2 ve CH_3 gruplarını temsil etmektedir (Akar vd., 2012). 1750-1735 cm^{-1} aralığındaki bantlar, C=O gruplarının gözlemlendiği değerlerdir (Akar vd., 2012).

Kızılılık biyokütlesinin işlem görmemiş haline ait spektrum görüntüsünde, 1657 cm^{-1} 'de gözlenen pik C=O grubunun göstergesidir ve modifikasyon sonrası kaybolması, karşılık gelen grubun modifikasyon işleminde etkili olduğunu düşündürmektedir. 1620-1610 cm^{-1} aralığında ve 1515-1452 cm^{-1} değerlerinde gözlenen pikler, aromatik halkalardaki C=C gerilmesine karşılık gelmektedir (Ghasemi vd., 2016; Pavia vd., 1996; Vagheti vd.'den (2009). 1370-1300 cm^{-1} aralığında gözlenen pikler ise S=O grubuna karşılık gelmektedir. Modifikasyon işlemi sonrasında yeni gözlenen 1367 cm^{-1} piki, RS-160 biyosorpsiyonu sonrasında kaybolmuştur. Aseton modifikasyonu sonrası kızılılık biyokütlesi yapısında gözlenen bu yeni grubun biyosorpsiyon sonrası kaybolması, RS-160 biyosorpsiyonunda görev almış olabileceği şeklinde yorumlanabilir. 1250-1020 cm^{-1} aralığında yer alan pikler, C-N gruplarına işaret etmektedir (URL 6).

Biyosorbent maddeler, yapılarında, biyosorpsiyon işleminde madde alımında etkin rol alan; amin, karboksil, hidroksil, fosfonat, sülfonat gibi fonksiyonel grupları içermektedir (Park vd., 2010; Vijayaraghavan ve Yun, 2008). Kızılılık biyokütlesi yapısına ait spektrumlarda gözlenen piklerin de bu olası gruplar ile eşleştiği düşünülmektedir. Spektrumlarda görüldüğü üzere modifikasyon öncesi, modifikasyon sonrası ve RS-160 biyosorpsiyonu sonrası pik yoğunluklarında büyük farklılıklar olmamış; ancak pik konumlarında ufak kaymalar ve pik şiddetlerinde bazı değişimler meydana gelmiştir. Bu durum, biyosorpsiyon sürecinde boyarmadde alımının kompleks yapı oluşumundan farklı bir şekilde gerçekleşmiş olabileceğini düşündürmektedir (Akar vd., 2012).

3.7.2. SEM-EDX analizleri

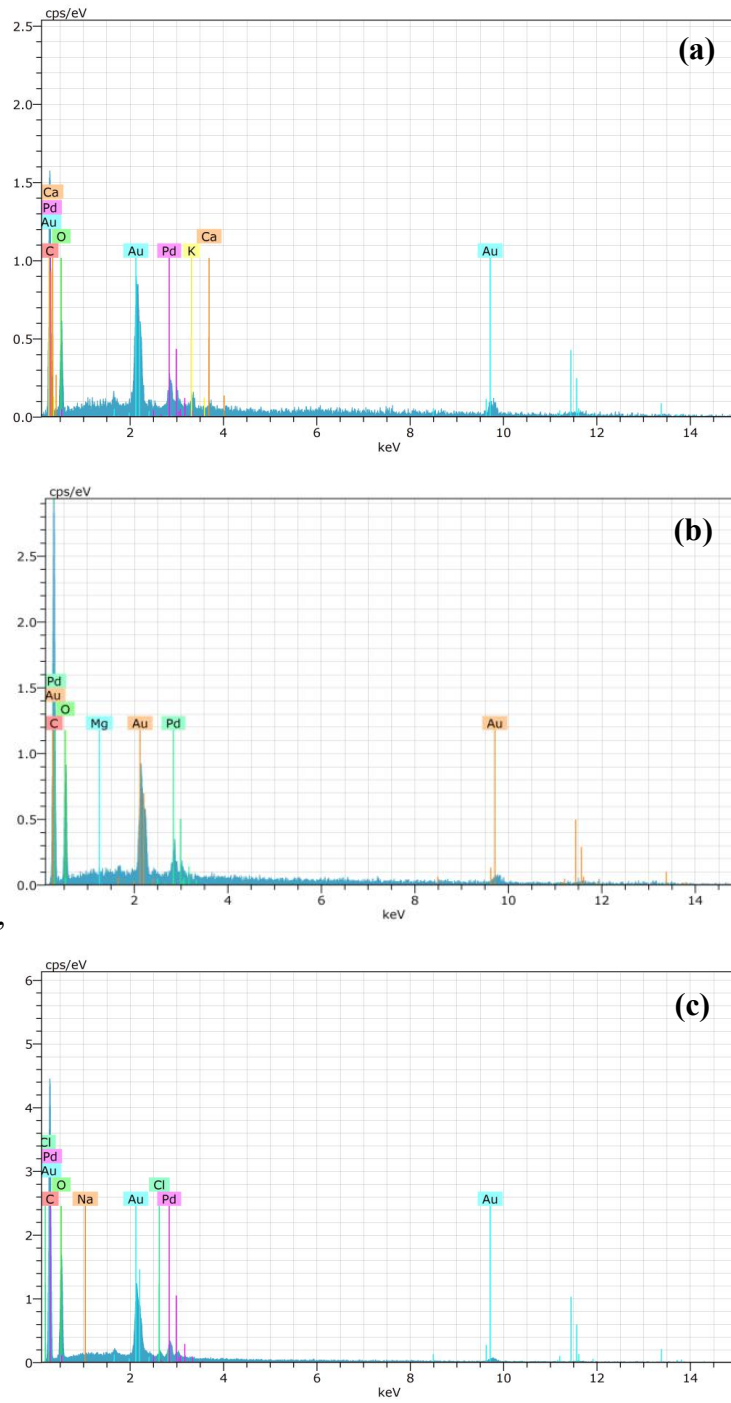
Kızılılık biyokütlesinin yüzey yapılarındaki değişimlerin gözlenebilmesi amacıyla, modifikasyon öncesi, modifikasyon sonrası ve RS-160 biyosorpsiyonu sonrası, taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen SEM görüntüleri Şekil 3.8’de sunulmuştur.



Şekil 3.8. Kızılılık biyokütlesinin; (a: 1kx b: 2kx) modifikasyon öncesi, (c: 1kx d: 2kx) modifikasyon sonrası, (e: 1kx f: 2kx) biyosorpsiyon sonrası SEM analiz görüntüleri.

Sunulan SEM görüntüleri; modifikasyon işlemi sonrası ve RS-160 biyosorpsiyonu sonrasında, kızılçık biyokütlesi yüzeyinde meydana gelen değişimleri göstermektedir. Görüntüler incelendiğinde; RS-160 biyosorpsiyonu öncesi modifiye kızılçık biyokütlesi yüzeyinin karmaşık, kaba ve gözenekli bir görünüme sahip olduğu görülmektedir. Modifikasyon sonrası kızılçık biyokütlesinin SEM görüntüleri incelendiğinde; modifikasyon öncesine göre farklılıklar olduğu görülmektedir. Biyosorpsiyon sonrası SEM görüntülerinde ise, biyosorpsiyon öncesi modifiye kızılçık biyokütlesi yüzeyinin ve yüzeyde bulunan gözeneklerin, biyosorpsiyon sonrası boyarmadde alımı nedeniyle kaplandığı, biyokütle yüzeyinin daha düzgün hale geldiği ve karmaşıklığın azaldığı görülmektedir.

Modifikasyon öncesi, modifikasyon sonrası ve biyosorpsiyon sonrası kızılcık biyokütlesi yapısında meydana gelen değişimlerin incelenebilmesi amacıyla, biyokütle üzerinde EDX analizleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen EDX görüntüleri Şekil 3.9’da sunulmuştur.



Şekil 3.9. Kızılcık biyokütlesinin (a) modifikasyon öncesi, (b) modifikasyon sonrası, (c) biyosorpsiyon sonrası EDX analiz görüntüleri.

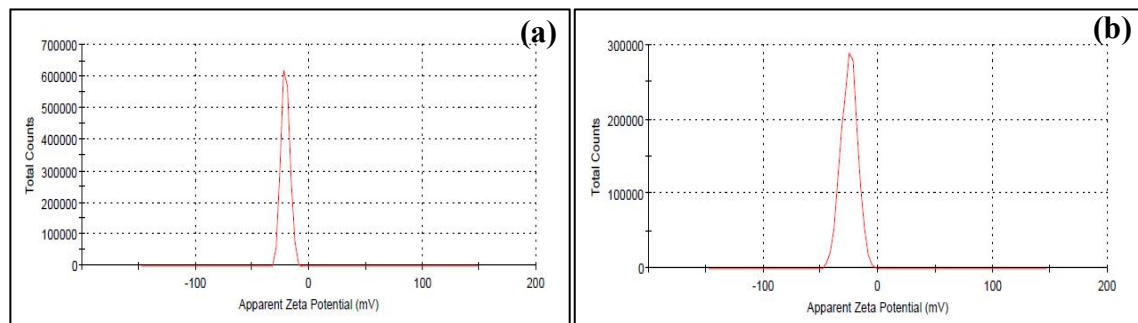
EDX analizlerinde elde edilen verilere göre, modifikasyon öncesi ve modifikasyon sonrası kızılcık biyokütlesinde C ve O atomlarının varlığı açıkça görülmektedir. Modifikasyon öncesi kızılcık biyokütlesi yapısında bulunan C atomu %61.84, O atomu %27.41 iken; modifikasyon sonrası bu değerler C atomu için %62.28, O atomu için ise %31.07 olarak belirlenmiştir.

RS-160 biyosorpsiyonu sonrasına ait EDX grafiğine bakıldığında ise, modifiye kızılcık biyokütlesi yapısında C ve O atomlarının yanında, Na ve Cl atomlarının varlığı dikkat çekmektedir. Modifikasyon öncesi ve sonrası kızılcık biyokütlesi yapısında gözlenmeyen Na ve Cl atomlarının, biyosorpsiyon sonrası ortaya çıktığı görülmektedir. Na ve Cl atomları, Şekil 1.1' de gösterildiği üzere RS-160 boyarmaddesine ait molekül yapısında bulunmaktadır. RS-160 boyarmaddesine ait olduğu bilinen Na, Cl gibi atomların, biyosorpsiyon sonrası biyokütle yapısı üzerinde gözlenmiş olması, kızılcık biyokütlesi tarafından boyarmaddenin tutulduğunu kanıtlar niteliktedir.

Modifikasyon öncesi, modifikasyon sonrası ve biyosorpsiyon sonrası EDX sonuçlarında, Au ve Pd atomları görülmektedir. Biyokütle yapısında bu atomların varlığı, SEM analizleri için biyokütlenin hazırlanması aşamasında, biyokütle üzerine yapılan kaplama işleminden kaynaklanmaktadır.

3.7.3. Zeta potansiyeli analizi

Kızılcık biyokütlesinin modifikasyon öncesi ve modifikasyon sonrası durumlarına ait zeta potansiyeli analiz sonuçları Şekil 3.10' da verilmiştir. Biyokütlenin zeta potansiyeli analizleri saf su içerisinde gerçekleştirilmiştir.

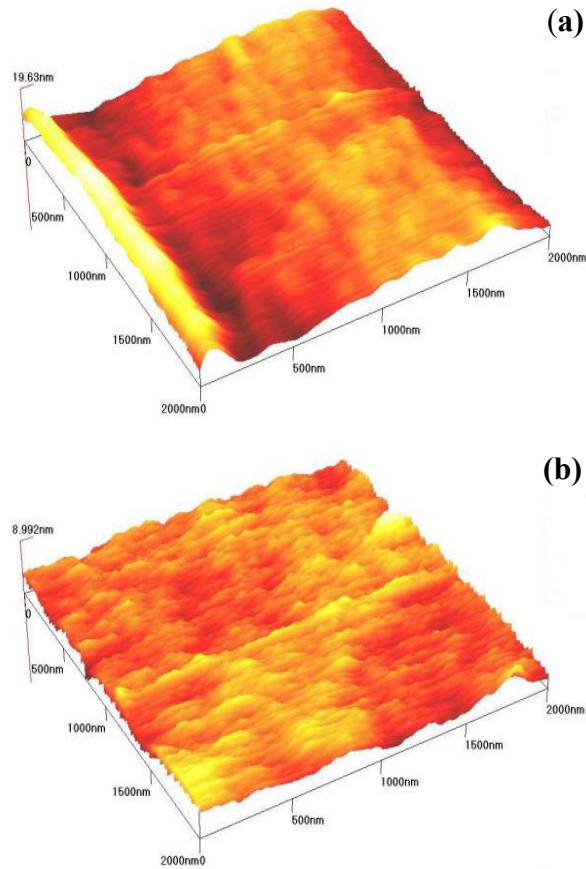


Şekil 3.10. Kızılcık biyokütlesinin (a) modifikasyon öncesi, (b) modifikasyon sonrası zeta potansiyeli analiz grafikleri.

Modifikasyon öncesi kızcılık biyokütlesinin sahip olduğu zeta potansiyeli -20.6 mV iken, modifikasyon sonrası kızcılık biyokütlesinin zeta potansiyeli -25.0 mV olarak ölçülmüştür. Aseton muamelesi ile zeta potansiyeli negatif yönde artış göstermiştir. Aseton muamelesinin, biyosorpsiyondan sorumlu olduğu bilinen hücre yüzeyi üzerindeki negatif yük yoğunluğunu arttırdığı düşünülmektedir. Negatif yük yoğunluğunun normal biyokütleye göre artmış olması, modifikasyondan sonra adsorpsiyon kapasitesindeki artışı da doğrulamaktadır.

3.7.4. AFM analizi

RS-160 boyarmaddesinin biyosorpsiyon sürecinin aydınlatılabilmesi amacıyla yapılan karakterizasyon çalışmaları kapsamında, biyosorpsiyon öncesi ve sonrası kızcılık biyokütlesi üzerine AFM (Atomic Force Microscope) analizleri gerçekleştirilmiştir. RS-160 biyosorpsiyonu öncesi ve sonrası modifiye kızcılık biyokütlesine ait AFM görüntüleri Şekil 3.11’de sunulmuştur.



Şekil 3.11. Modifiye kızcılık biyokütlesinin (a) biyosorpsiyon öncesi ve (b) biyosorpsiyon sonrası AFM analiz görüntüleri

Elde edilen verilere göre, modifiye kızcılık biyokütlesinin biyosorpsiyon öncesi sahip olduğu tanecik yüksekliği 7,822 nm, yüzey pürüzlülüğü 2,11 nm iken biyosorpsiyon sonrası tanecik yüksekliği 3,441 nm, pürüzlülük ise 0,84 nm olarak ölçülmüştür. Görüldüğü üzere, biyosorpsiyon sonrası ortalama tanecik yüksekliği 7,822 nm'den 3,441 nm'ye, yüzey pürüzlülüğü ise 2,11 nm'den 0,84 nm'ye düşmüştür. Ayrıca AFM görüntüleri incelendiğinde; biyokütle yüzeyi, biyosorpsiyon öncesi heterojen ve pürüzlü bir yapıya sahip iken, biyosorpsiyon sonrası pürüzlülük azalmıştır. Tanecik yüksekliğinde ve pürüzlülükte gözlenen bu azalma, biyosorpsiyon sonrası modifiye kızcılık biyokütlesi yüzeyinin, RS-160 boyarmaddesi tarafından kaplanması şeklinde yorumlanabilir (Akar vd., 2016).

SONUÇLAR

Bu çalışmada endüstride yaygın kullanıma sahip, reaktif boyarmadde sınıfında yer alan reaktif sarı 160 (RS-160) boyarmaddesinin aseton ile modifiye edilmiş kızılçık biyokütlesi tarafından biyosorpsiyonu üzerine araştırmalar gerçekleştirilmiştir. Kızılçık meyvesinin çeşitli kullanımlarından sonra ortaya çıkan atık posasının biyosorpsiyon etkinliği incelenmiş ve biyokütle üzerine çeşitli modifiye işlemleri uygulanmıştır. Aseton ile modifiye edilmiş kızılçık biyokütlesi ile oldukça yüksek giderim sonuçları elde edilmiştir. Bu şekilde modifiye edilmiş kızılçık biyokütlesi kullanılarak RS-160 biyosorpsiyonu üzerine pH, sıcaklık, biyokütle miktarı ve başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun etkileri araştırılmıştır. Biyosorpsiyon sürecinin aydınlatılabilmesi amacıyla deneysel çalışmalardan elde edilen verilerin, bazı izoterm ve kinetik modellerine uygunlukları araştırılmış, biyosorpsiyonun termodinamik hesaplamaları yapılmıştır. Buna göre; RS-160 biyosorpsiyonunu en iyi tanımlayan kinetik modelin, yalancı ikinci derece kinetik model olduğu görülmüştür. Ayrıca modifiye edilmiş kızılçık biyokütlesi üzerine RS-160 boyarmaddesinin biyosorpsiyonunun Langmuir izoterm modeline uyum sağladığı belirlenmiştir. Sürecin Langmuir izoterm modeli ile uyumlu olması, RS-160 biyosorpsiyonunun, modifiye kızılçık biyokütlesi yüzeyinde tek tabakalı olarak gerçekleştiğini, biyosorpsiyona ait negatif ΔG değerleri ise biyosorpsiyon sürecinin istemli olduğunu göstermiştir.

Gerçekleştirilen zeta potansiyeli analizi; aseton ile modifikasyon işlemi sonrası biyokütle yüzeyindeki negatif yük yoğunluğunun artmış olduğunu göstermiştir. Biyokütle yüzeyindeki negatif yüklerin artışı, asidik pH değerlerinde, anyonik yapılı RS-160 boyarmaddesinin, biyokütle tarafından daha fazla elektrostatik çekime maruz kalmasına neden olmuştur. Boyarmadde-biyokütle arasında artan bu etkileşim, modifikasyon işlemi sonrası sonuçlara, biyosorpsiyon veriminde artış olarak yansımıştır.

Ayrıca bu çalışma kapsamında, biyokütle yapısında modifikasyon işlemlerinin neden olduğu değişimlerin morfolojik olarak aydınlatılabilmesi amacı ile SEM-EDX, FTIR ve Zeta potansiyeli analizleri gerçekleştirilmiştir. Modifiye biyosorbentin, biyosorpsiyon öncesi ve sonrası SEM-EDX, FTIR, AFM analizleri yapılmıştır.

Çalışmada kullanılan biyosorbentin, sentetik olarak hazırlanan atık sudaki etkinliği de çalışma kapsamında araştırılmıştır. Optimum çalışma koşullarında test

edilen sentetik atık su örneğinde, %88,348 gibi yüksek bir yüzde giderim değeri elde edilmiştir. Bu da hazırlanan biyosorbentin atık sulardaki uygulanabilirliğinin yüksek olduğunu göstermektedir.

Sonuç olarak; elde edilen yüksek giderim değerlerine dayanarak, atık halde bulunan ve çevreye zararsız olan kızcık biyokütlesinin aseton ile modifikasyon işleminden sonra, RS-160 boyarmaddesinin atık sulardan giderilmesinde oldukça etkili bir biyosorbent olarak kullanılabilceğı düşünölmektedir.

KAYNAKLAR

- Adegoke, K.A., Bello, O.S. (2015). Dye sequestration using agricultural wastes as adsorbents. *Water Resources and Industry*, 12, 8-24.
- Ahmed, N.S.E. (2005). The use of sodium edate in the dyeing of cotton with reactive dyes. *Dyes Pigment*, 65(3), 221-225.
- Ahn, D.H., Chang, W.S., Yoon, T.I. (1999). Dyestuff wastewater treatment using chemical oxidation, physical adsorption and fixed bed biofilm process. *Process Biochemistry*, 34, 429-439.
- Akar, S. T., Arslan, S., Alp, T., Arslan, D., Akar T. (2012). Biosorption potential of the waste biomaterial obtained from Cucumis melo for the removal of Pb²⁺ ions from aqueous media: Equilibrium, kinetic, thermodynamic and mechanism analysis. *Chemical Engineering Journal*, 185–186, 82-90.
- Akar, S.T., Gorgulu, A., Akar, T., Celik, S. (2011). Decolorization of Reactive Blue 49 contaminated solutions by Capsicum annum seeds: Batch and continuous mode biosorption applications. *Chemical Engineering Journal*, 168(1), 25-133.
- Akar, S.T., Özcan, A.S., Akar, T., Özcan, A., Kaynak, Z. (2009). Biosorption of a reactive textile dye from aqueous solutions utilizing an agro-waste, *Desalination*, 249, 757-761.
- Akar, S.T., San, E., Akar, T. (2016). Chitosan–alunite composite: An effective dye remover with high sorption, regeneration and application potential. *Carbohydrate Polymers*, 143, 318-326.
- Akar, T. (2005). *Furanosteroid yapılu bazı bileşiklerin antifungal etkinliğinin ve Neurospora crassa fungal kültürünün biyotransformasyon ve biyosorpsiyon özelliklerinin incelenmesi*. Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Akar, T., Divriklioglu, M. (2010). Biosorption applications of modified fungal biomass for decolorization of Reactive Red 2 contaminated solutions: Batch and dynamic flow mode studies. *Bioresource Tech.*, 101(19), 7271-7277.
- Aksu, Z. (2001). Equilibrium and kinetic modelling of cadmium(II) biosorption by *C. vulgaris* in a batch system: effect of temperature. *Separation and Purification Technology*, 21(3), 285-294.
- Aksu, Z. (2005). Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. *Process Biochemistry*, 40, 997–1026.
- Allen, S, Koumanova B. (2005). Decolourisation of water/wastewater using adsorption. *J. Univ. Chem. Technol. Metall.*, 40(3), 175–92.

KAYNAKLAR (Devam Ediyor)

- Ali H. (2010). Biodegradation of synthetic dyes—a review. *Water Air Soil Pollut.*, 213(1), 251–73.
- Ali I., Asim M., Khan T.A. (2012). Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. *Journal of Environmental Management*, 113, 170-183.
- Argun, M.E., Dursun, S., Karatas, M., Gürü, M. (2008). Activation of pine cone using Fenton oxidation for Cd(II) and Pb(II) removal. *Bioresource Technology*, 99(18), 8691-8698.
- Aslam, M.Z., Ramzan, N., Naveed, S., Feroze, N. (2010). Ni(II) removal by biosorption using *Ficus religiosa* (Peepal) leaves. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 55(1), 81-84.
- Aygün, A., Eren, B. (2017). Elektrokoagülasyon Yöntemiyle Reaktif Yellow 160 Boyar Maddesinin Giderimi. *Akademik Platform Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, 5(3), 10-18.
- Bai, R.S., Abraham, T.E. (2001). Studies on enhancement of Cr (VI) biosorption by chemically modified biomass of *Rhizopus nigricans*. *Water Res.*, 36, 1224–1236.
- Banat, İ.M., Nigam, P., Singh D., Marchant R. (1996). Microbial decolorization of textile-dyecontaining effluents: A review. *Bioresource Technology*, 58(3), 217-227.
- Basha, S., Murthy, Z.V.P., Jha, B. (2008). Biosorption of hexavalent chromium by chemically modified seaweed, *Cystoseira*. *Chemical Engineering Journal*, 137, 480–488.
- Bedolla-Guzman, A., Sirés, I., Thiam A., Hernández J.M.P., Granados, S.G., Brillas, E. (2016). Application of anodic oxidation, electro-Fenton and UVA photoelectro-Fenton to decolorize and mineralize acidic solutions of Reactive Yellow 160 azo dye. *Electrochimica Acta*, 206, 307-316.
- Bharathi, K.S., Ramesh, S.T. (2013). Removal of dyes using agricultural waste as low-cost adsorbents: a review. *Appl. Water Science*, 3(4), 773–790.
- Burkinshaw, S.M., Salihu, G. (2019). The role of auxiliaries in the immersion dyeing of textile fibres part 2: Analysis of conventional models that describe the manner by which inorganic electrolytes promote direct dye uptake on cellulosic fibres. *Dyes and Pigments*, 161, 531-545.
- Burkinshaw, S.M., Salihu G. (2019). The role of auxiliaries in the immersion dyeing of textile fibres: Part 9 practical aspects of the role of inorganic electrolytes in dyeing cellulosic fibres with pure reactive dyes. *Dyes and Pigments*, 161, 628–641.

KAYNAKLAR (Devam Ediyor)

- Carliell, C.M., Barclay, S.J., Buckley, C.A. (1996). Treatment of exhausted reactive dye bath effluent using anaerobic digestion: laboratory and full scale trials. *Water S.A.*, 22, 225-233.
- Can, M. (2015). Rhodium Adsorption on Gallic Acid Resol Resin. *ACTA PHYSICA POLONICA A*, 127, 4.
- Chapman, D., Kimstach, V. (1996). *Water quality assessments: A Guide to the Use of Biota, Sediments and Water in Environmental Monitoring Second Edition*. E&FN Spon, 11 New Fetter Lane London EC4) 4EE, UK.
- Cho, S.H., Shim, J., Moon, S.H. (2009). Detoxification of simulated textile wastewater using a membraneless electrochemical reactor with immobilized peroxidase. *Journal of Hazardous Materials*, 162(2-3), 1014-1018.
- Clarke, E.A. & Anliker, R. (1980). *Organic dyes and pigments. In The Handbook of Environmental Chemistry, Part A. Anthropogenic Compounds*, ed. O. Hutzinger. Springer, Heidelberg, 3, 181-215.
- Çelikli A., Yavuzatmaca, M., Bozkurt, H. (2009). Reaktif sarı 81 boyasının sulu ortamdan Spirogya majuscula ile uzaklaştırılması; kinetik ve denge modellenmesi. *Biyoloji Bilimleri Araştırma Dergisi*, 2(2), 59-69
- Çoksöyler, D.E. (2018). *Kızılçık Çekirdeğinden Elde Edilen Aktif Karbonun Tekstil Boyarmaddesi Olan Rhodamine B'yi Adsorplama Özellikleri*. Yüksek Lisans Tezi, T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne.
- Dąbrowski, A. (2001). Adsorption — from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, 93, 135-224.
- De Gisi S., Lofrano G., Grassi, M., Notarnicola, M. (2016). Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review. *Sustainable Materials and Technologies*, 9, 10-40.
- Divriklioğlu, M. (2010). *Yüzey Aktif Madde ile Modifiye Edilen Fungal Biyokütle Kullanılarak Reaktif Kırmızısı 2 Boyarmaddesinin Biyosorpsiyon Kosullarının Araştırılması*. Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Dubin, M.M., Raduskhevich, L.V. (1947). Proceedings of the academy of sciences of the USSR. *Physical Chemistry*, 55, 327-329.
- El Fargani, H., Lakhmiri, R., Albourine, A., Safi M., Cherkaoui, O. (2017). Removal of Reactive Yellow 160 from Industrial Wastewater onto Modified Sand (Sand of Larache city beach. Morocco). *Chemistry and Materials Research*, 52, 24-36.

KAYNAKLAR (Devam Ediyor)

- Farah J.Y., El-Gendy N.S., Farahat L.A. (2007). Biosorption of Astrazone Blue basic dye from an aqueous solution using dried biomass of Baker's yeast. *J. Hazard Mater.*, 148, 402–8.
- Filipkowska, U., Klimiuk, E., Kuczajowska-Zadrożna, M., Kuś, S. (2004). The Removal of Reactive Dyes from Binary Mixtures Using Chitin. *Polish Journal of Environmental Studies*, 13(6), 653-661.
- Freundlich, H.M.F. (1906). Over the adsorption in solution. *J. Phys. Chem.*, 57, 385-471.
- Foo, K.Y., Hameed, B.H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 2-10.
- Funtua, M.A., Ugbe, F.A. (2015). Adsorption of Heavy Metals from Aqueous Waste Water Using Unmodified and Ethylenediaminetetraacetic Acid (EDTA) Modified Maize Cobs. *Int. J. Curr. Res. Biosci. Plant Biol.*, 2(1), 98-103.
- Gaber, M., Ghalwa, N.A., Khedr, A.M., Salem, M.F. (2013). Electrochemical Degradation of Reactive Yellow 160 Dye in Real Wastewater Using C/PbO², Pb + Sn/PbO² + SnO², and Pb/PbO² Modified Electrodes. *Journal of Chemistry*, 9.
- Galiano, F., Friha, I., Deowan, S.A., Hoinkis, J., Xiaoyun, Y., Johnson, D., Mancuso, R., Hilal, N., Gabriele, B., Sayadi, S., Figoli, A. (2018). Novel low-fouling membranes from lab to pilot application in textile wastewater treatment. *Journal of Colloid and Interface Science*, 515, 208-220.
- Gautam, R.K., Mudhoo, A., Lofrano, G., Chattopadhyaya, M.C. (2014). Biomass-derived biosorbents for metal ions sequestration: Adsorbent modification and activation methods and adsorbent regeneration. *J. Environ. Chem. Eng.*, 2, 239-259.
- Ghasemi, M., Mashhadi S., Asif, M., Tyagi, I., Agarwal, S., Gupta, V.K. (2016). Microwave-assisted synthesis of tetraethylenepentamine functionalized activated carbon with high adsorption capacity for Malachite green dye. *Journal of Molecular Liquids*, 213, 317-325.
- Gordon, S., Hsieh, Y.L. (2007). *Cotton: Science and Technology, first ed.* Woodhead Publishing Ltd, Cambridge, England.
- Gupta, V.K., Suhas, (2009). Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. *Journal of Environmental Management*, 90(8), 2313-2342.
- Gündüz, F., Bayrak, B. (2017). Biosorption of malachite green from an aqueous solution using pomegranate peel: Equilibrium modelling, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Molecular Liquids*, 243, 790-798.

KAYNAKLAR (Devam Ediyor)

- Haghseresht F., Lu G. (1998). Adsorption characteristics of phenolic compounds onto coal-reject-derived adsorbents. *Energy Fuels*, 12, 1100–1107.
- Harrache, Z., Abbas, M., Aksil, T., Trari, M. (2019). Thermodynamic and kinetics studies on adsorption of Indigo Carmine from aqueous solution by activated carbon. *Microchemical Journal*, 144, 180-189.
- Hassan, M.M., Carr, C.M. (2018). A critical review on recent advancements of the removal of reactive dyes from dyehouse effluent by ion-exchange adsorbents. *Chemosphere*, 209, 201-219.
- Hessel C, Allegre C, Maisseu M, Charbit F, Moulin P. (2007). Guidelines and legislation for dye house effluents. *Journal of Environmental Management*. 83(2), 171–180.
- Ho, Y.S., McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34(5), 451-465.
- Holkar, C.R., Jadhav, A. J., Pinjari, D.V., Mahamuni, N.M., Pandit, A.B. (2016). A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. *Journal of Environmental Management*, 182, 351-366.
- Hosseini, M., Mertens, S.F.L., Ghorbani, M., Arshadi, M.R. (2003). Asymmetrical Schiff bases as inhibitors of mild steel corrosion in sulphuric acid media. *Materials Chemistry and Physics*, 78(3), 800-808.
- Hosono, M., Arai, H., Aizawa, M., Yamamoto, I., Shimizu, K., Sugiyama, M. (1993). Decoloration and degradation of azo dye in aqueous solution supersaturated with oxygen by irradiation of high-energy electron beams. *Applied Radiation and Isotopes*, 44(9), 1199-1203.
- Hunger, K. (2003). *Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications*. Wiley-VCH, Germany.
- Kalyoncu, İ.S. (1996). Konya Yöresindeki Kızılcık (*Cornus mas L.*) Tiplerinin Bazı Özellikleri ve Farklı Nem Ortamlarındaki Köklenme Durumu Üzerine Bir Araştırma. Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Kant, R. (2012). Textile dyeing industry an environmental hazard. *Natural Science*, 4(1), 22-26.
- Katheresan, V., Kansedo, J., Lau S.Y. (2018). Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6, 4676–4697.

KAYNAKLAR (Devam Ediyor)

- Khataee, A.R., Vafaei, F., Jannatkhah, M. (2013). Biosorption of three textile dyes from contaminated water by filamentous green algal *Spirogyra* sp.: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 83, 33-40.
- Khatri, A., Padhye, R., White, M. (2013). The use of trisodium nitrilo triacetate in the padesteam dyeing of cotton with reactive dyes. *Color. Technol.*, 129(1), 76-81.
- Khatri, A., Peerzada, M.H., Mohsin, M., White, M. (2015). A review on developments in dyeing cotton fabrics with reactive dyes for reducing effluent pollution. *Journal of Cleaner Production*, 87, 50-57.
- Koch, M., Yediler, A., Lienert, D., Insel, G., Kettrup, A. (2002). Ozonation of hydrolyzed azo dye reactive yellow 84 (CI). *Chemosphere*, 46, 109-113.
- Kumari, K., Abraham, T.E. (2007). Biosorption of anionic textile dyes by nonviable biomass of fungi and yeast. *Bioresource Technology*, 98, 1704-1710.
- Lafi, R., Gzara, L., Lajimi, R.H., Hafiane, A. (2018). Treatment of textile wastewater by a hybrid ultrafiltration/electrodialysis process. *Chemical Engineering & Processing: Process Intensification*, 132, 105-113.
- Langergren, S. (1898). About the Theory of so Called Adsorption of Soluble Substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 24, 1-39.
- Langmuir, I. (1916). The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. *Journal of American Chemical Society*, 38(11), 2221-2295.
- Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of American Chemical Society*, 40, 1361-1403.
- Largitte, L., Pasquier, R. (2016). A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. *Chemical Engineering Research and Design*, 109, 495-504.
- Lee, C.H., Tang, A.Y.L., Wang, Y., Kan, C.W. (2019). Effect of reverse micelle-encapsulated reactive dyes agglomeration in dyeing properties of cotton. *Dyes and Pigments*, 161, 51-57.
- Lim, S.L., Chu, W.L., Phang, S.M. (2010). Use of *Chlorella vulgaris* for bioremediation of textile wastewater. *Bioresource Technology*, 101, 7314-7322.
- Lofrano, G. (2012). *Emerging Compounds Removal From Wastewater*. Springer, Netherlands, 15-37.
- Mantzavinos, D., Psillakis, E. (2004). Enhancement of biodegradability of industrial wastewaters by chemical oxidation pretreatment. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 79, 431-454.

KAYNAKLAR (Devam Ediyor)

- Marcucci, M., Nosenzo, G., Capannelli, G., Ciabatti, I., Corrieri, D., Ciardelli, G. (2001). Treatment and reuse of textile effluents based on new ultrafiltration and other membrane technologies. *Desalination*, 138, 75-82.
- McMullan, G., Meehan, C., Conneely, A., Kirby, N., Robinson, T., Nigam, P., Banat, I. M., Marchant, R., Smyth, W.F. (2001). Microbial decolourisation and degradation of textile dyes. *Appl. Microbiol Biotechnol.*, 56, 81–87.
- Mishra, G., Tripathy, M. (1993). A critical review of the treatment for decolorization of dye wastewater. *Colourage*, 40, 35–38.
- Mohsin, M., Rasheed, A., Farooq, A., Ashraf, M., Shah, A. (2013). Environment friendly finishing of sulphur, vat, direct and reactive dyed cotton fabric. *Journal of Cleaner Production*, 53, 341-347.
- Nath, K., Patel, T.M., Dave, H.K. (2016). Performance characteristics of surfactant treated commercial polyamide membrane in the nanofiltration of model solution of reactive yellow 160. *Journal of Water Process Engineering*, 9, 27–37.
- Neyens, E., Baeyens, J. (2003). A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*, 98, 33-50.
- Nilsson, R., Nordlinder, R., Wass, U., Meding, B., Belin, L. (1993). Asthma, rhinitis, and dermatitis in workers exposed to reactive dyes. *British Journal of Industrial Medicine*, 50, 65-70.
- O'Mahony, T., Guibal E., Tobin, J.M. (2002). Reactive dye biosorption by *Rhizopus arrhizus* biomass. *Enzyme Microb. Technol.*, 31, 456–463.
- Oladoja, N.A., Aboluwoye, C.O., Oladimeji, Y.B. (2008). Kinetics and isotherm studies on methylene blue adsorption onto ground palm kernel coat. *Turkish J. Eng. Environ Sci.*, 32, 303–312.
- Özmen, E.Y., Erdemir, S., Yılmaz, M., Bahadır, M. (2007). Removal of Carcinogenic Direct Azo Dyes from Aqueous Solutions Using Calix[n]arene Derivatives. *Clean*, 35(6), 612-616.
- Panday, K.K., Prasad, G., Singh, V.N. (1985). Copper(II) removal from aqueous solution by fly ash. *Water Research*, 19(7), 869–873.
- Park, D., Yun, Y.S., Park, J.M. (2010). The Past, Present, and Future Trends of Biosorption. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 15, 86-102.
- Paul, S.A., Chavan, S.K., Khambe, S.D. (2012). Studies on characterization of textile industrial waste water in solapur city. *Int. J. Chem. Sci.*, 10(2), 635-642.
- Pavia, D.L., Lampman, G.M., Kriz, G.S. (1996). *Introduction to Spectroscopy*, 2nd edition, Saunders Golden Sunburst Series, New York.

KAYNAKLAR (Devam Ediyor)

- Peralto-Zamora, P., Kunz, A., Gomez de Morales, S., Pelegrini, R., de Capos Moleiro, P., Reyes, J., Duran, N. (1999). Degradation of reactive dyes I. A comparative study of ozonation, enzymatic and photochemical processes. *Chemosphere*, 38, 835-852.
- Pokhrel, D., Viraraghavan, T. (2004). Treatment of pulp and paper mill wastewater—a review. *Sci. Total Environ.*, 333, 37-58.
- Pollard, S.J.T., Fowler, G.D., Sollars, C.J., Perry, R. (1992). Low-cost adsorbents for waste and wastewater treatment, a review. *Sci. Total Environ.*, 116, 31-52.
- Rashed, M.N. (2013). Adsorption Technique for the removal of organic pollutants from water and wastewater. *Organic Pollutants – Monitoring, Risk and Treatment*.
- Rauf, M.A., Ashraf, S.S. (2012). Survey of recent trends in biochemically assisted degradation of dyes. *Chemical Engineering Journal*, 209, 520–530.
- Reid, R. (1996). Go green – a sound business decision. *J. Soc. Dyers Color*, 112, 103–105.
- Rizk, H.F., Ibrahim, S.A., El-Borai, M.A. (2015). Synthesis, fastness properties, color assessment and antimicrobial activity of some azo reactive dyes having pyrazole moiety. *Dyes and Pigments*, 112, 86-92
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., Nigam, P. (2001). Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*, 77(3), 247-255.
- Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K.S.W., Llewellyn P., Maurin, G. (2014). *Adsorption by Powders and Porous Solids Principles, Methodology and Applications 2th ed.* Academic Press, UK, 646.
- Sakkayawong, N., Thiravetyan, P., Nakbanpote, W. (2005). Adsorption mechanism of synthetic reactive dye wastewater by chitosan. *Journal of Colloid and Interface Science*, 286(1), 36-42.
- Sane, P. K., Tambat, S., Sontakke, S., Nemade, P. (2018). Visible light removal of reactive dyes using CeO₂ synthesized by precipitation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6, 4476-4489.
- Siddiqua, U.H., Ali, S., Iqbal, M., Hussain, T. (2017). Relationship between structure and dyeing properties of reactive dyes for cotton dyeing. *Journal of Molecular Liquids*, 241, 839-844.

KAYNAKLAR (Devam Ediyor)

- Silva, L.G.M., Moreira, F.C., Souza, A.A.U., Souza, S.M.A.G.U., Boaventura, R.A.R., Vilar, V.J.P. (2018). Chemical and electrochemical advanced oxidation processes as a polishing step for textile waste water treatment: A study regarding the discharge into the environment and the reuse in the textile industry. *Journal of Cleaner Production*, 198, 430-442.
- Slokar, Y.M., Majcen Le Marechal, A. (1998). Methods of Decoloration of Textile Wastewaters. *Dyes and Pigments*, 37(4), 335-356.
- Song, T., Liang, J., Bai, X., Li, Y., Wei, Y., Huang, S., Dong, L., Qu, J., Jin, Y. (2017). Biosorption of cadmium ions from aqueous solution by modified *Auricularia Auricular* matrix waste. *Journal of Molecular Liquids*, 241, 1023–1031.
- Sun, F., Wu, F., Liao, H., Xing, B. (2011). Biosorption of antimony(V) by freshwater cyanobacteria *Microcystis* biomass: Chemical modification and biosorption mechanisms. *Chemical Engineering Journal*, 171, 1082–1090.
- Tan, I.A.W., Hameed B.H., Ahmad, A.L. (2007). Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, 127(1-3), 111-119.
- Tyrone, L.V. (1994). *Textile Processing and Properties, Preparation, Dyeing, Finishing and Performance 1st ed.* Elsevier Science, 11.
- Temesgen, F., Gabbiye, N., Sahu, O. (2018). Biosorption of reactive red dye (RRD) on activated surface of banana and orange peels: Economical alternative for textile effluent. *Surfaces and Interfaces*, 12, 151-159.
- Temkin, M., Pyzhev, V. (1940). Kinetic of Ammonia Synthesis on Promoted Iron Catalyst. *Acta Physiochima*, URSS 12, 327-356.
- Turhan, K., Durukan, İ., Öztürkcan, S.A., Turgut, Z. (2012). Decolorization of textile basic dye in aqueous solution by ozone. *Dyes and Pigments*, 92(3), 897-901.
- Ucun, H., Bayhan, Y.K., Kaya, Y. (2008). Kinetic and thermodynamic studies of the biosorption of Cr(VI) by *Pinus sylvestris* Linn. *Journal of Hazardous Materials*, 153(1-2), 52-59.
- URL 1: DyeCoo: Winner of the Third Annual MEDIUM Award for Material of the Year. 2012. Intl.: <https://www.dexigner.com/news/25160> (10.11.2018).
- URL 2: <http://www.dyecoo.com/pdfs/colourist.pdf> *Textile Machinery*, 3: 8 (2010).
- URL 3: <http://www.tekstildershanesi.com.tr/bilgi-deposu/tekstilde-boya-ve-boyarmaddeler-1.html> (23.12.2018)
- URL 4: <http://www.worlddyevariety.com/reactive-dyes/reactive-yellow-160.html> (18.10.2018).

KAYNAKLAR (Devam Ediyor)

- URL 5: <http://www.trakyacevre.com/aritma.html> (04.02.2019)).
- URL 6: <https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/biology/ir-spectrum-table.html> (23.06.2019).
- URL 7: <https://bilimfili.com/atomik-kuvvet-mikroskobu-nedir-nasil-calisir/> (19.03.2019).
- Walker, G.M., Hansen, L., Hanna, J.A. Allen, S.J. (2003). Kinetics of a reactive dye adsorption onto dolomitic sorbents. *Water Research*, 37, 2081–2089.
- Waring, D.R., Hallas, G. (2013). *The Chemistry and Application of Dyes*. Springer Science & Business Media.
- Wawrzkievicz, M., Hubicki, Z. (2015). Anion exchange resins as effective sorbents for removal of acid, reactive, and direct dyes from textile wastewaters, Ion Exchange. *Stud. Appl.*, 37–67.
- Weber, T.W., Chakravorti, R.K. (1974). Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers. *AIChE J.*, 20(2), 228-238.
- Weber, W.J., Morris, J.C. (1963). Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division American Society of Civil Engineers*, 89(2), 31-60.
- Won, S.W., Han, M.H., Yun, Y.S. (2008). Different binding mechanisms in biosorption of reactive dyes according to their reactivity. *Water Research*, 42, 4847-4855.
- Vagheti, J.C.P., Lima, E.C., Royer, B., Cunha, B.M. da, Cardoso, N.F., Brasil, J.L., Dias, S.L.P. (2009). Pecan nutshell as biosorbent to remove Cu(II), Mn(II) and Pb(II) from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 162, 270-280.
- Verma, A.K., Dash, R.R., Bhunia, P. (2012). A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. *Journal of Environmental Management*, 93, 154-168.
- Vedrenne, M., Vasquez-Medrano, R., Prato-Garcia, D., Frontana-Uribe, B.A., Ibanez, J.G. (2012). Characterization and detoxification of a mature landfill leachate using a combined coagulation–flocculation/photo Fenton treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 205–206, 208-215.
- Vijayaraghavan K., Jegan, J., Palanivelu, K., Velan, M. (2015). Biosorption of cobalt(II) and nickel(II) by seaweeds: batch and column studies. *Sep. Purif. Technol.*, 44, 53–59.
- Vijayaraghavan, K., Yun, Y.S. (2008). Bacterial biosorbents and biosorption. *Biotechnology Advances*, 26, 266-291

KAYNAKLAR (Devam Ediyor)

- Villalobos, M.C., Cid, A.A.P., Gonzales, A.M.H. (2016). Removal of textile dyes and metallic ions using polyelectrolytes and macroelectrolytes containing sulfonic acid groups. *Journal of Environmental Management*, 177, 65-73.
- Yagub, M.T., Sen, T.K., Afroze, S., Ang, H.M. (2014). Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 209, 172-184.
- Yang, Y., Wyatt II, D.T., Bahorsky, M. (1998). Decolorization of dyes using UV/H₂O₂ photochemical oxidation. *Text. Chem. Color.*, 30, 27-35.

ÖZ GEÇMİŞ



Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Buket KIRMIZI
Doğum Yeri ve Tarihi : Adapazarı / 19.11.1993

Eğitim Durumu

Lisans Öğrenimi : Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi 2016 (F.E.F. Kimya)
Bildiği Yabancı Diller : İngilizce

İş Deneyimi

Stajlar : - Ektaş Tarım Ürünleri A.Ş.
- CP Standart Gıda San.Tic.A.Ş.
Çalıştığı Kurumlar : MEB Kimya Öğretmenliği (2016-2018)

İletişim

Adres : Osmaneli/BİLECİK
E-Posta Adresi : buket.kirmizi@hotmail.com

Akademik Çalışmaları

- Buket KIRMIZI, Zerrin PAT, Emine KARAÇIRAY, (2018). Removal of Reactive Yellow-160 Dye stuff from Textile Wastewater by Using Modified Cranberry Biomass. 2nd International Water Congress (Tam Metin Bildiri/ Oral bildiri). (29.10.2018 – 01.11.2018)

Tarih:11/07/2019