

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

NANO-MANYETİT/ PİNUS POLEN BİYOKOMPOZİTİ İLE
VICTORIA SAF MAVİ BO BOYAR MADDESİNİN
BİYOSORPSİYONU

Yüksek Lisans Tezi

Alper MUTLU

Çorum 2021

**NANO-MANYETİT/ PİNUS POLEN BİYOKOMPOZİTİ İLE VICTORIA
SAF MAVİ BO BOYAR MADDESİNİN BİYOSORPSİYONU**

Alper MUTLU

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

TEZ DANIŞMANI

Dr. Öğr. Üyesi İlknur TOSUN SATIR

Eş Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Çiğdem DÖNMEZ GÜNGÜNEŞ

Çorum 2021

Alper MUTLU tarafından hazırlanan “Nano-Manyetit/Pinus Polen Biyokompoziti ile Victoria Saf Mavi Bo Boyar Maddesinin Biyosorpsiyonu” adlı tez çalışması 15/01/2021 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Kadir EROL

Dr. Öğr. Üyesi İlknur TOSUN SATIR

Dr. Öğr. Üyesi Çiğdem DÖNMEZ GÜNGÜNEŞ

Dr. Öğr. Üyesi Nuray EMİN

Dr. Öğr. Üyesi Zeliha ERTEKİN

Hitit Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun tarihli ve sayılı kararı ile Alper MUTLU'nun Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans / Doktora derecesi alması onanmıştır.

Prof. Dr. Muhammed Asif YOLDAŞ

Müdür V.

TEZ BEYANI

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını beyan ederim.

(İmza)

Alper MUTLU

**NANO-MANYETİT/ PİNUS POLEN BİYOKOMPOZİTİ İLE VICTORIA
SAF MAVİ BO BOYAR MADDESİNİN BİYOSORPSİYONU**

Alper MUTLU

HİTİT ÜNİVERSİTEİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

Ocak 2021

ÖZET

Hızlı ve plansız sanayileşme ile birlikte su kaynakları önemli ölçüde kirlenmektedir. Tekstil ürünleri imalatı ve buna paralel olarak tekstil endüstrisi atıksu miktarlarındaki artış, dünyada endüstriyel kaynaklı su kirliliğine yol açmaktadır. Tüm dünyada ulaşılabilir temiz su kaynakları oldukça sınırlıdır. Sınırlı su kaynaklarının toksik maddelerle kirlenmesi endişe vericidir. Temiz su kaynaklarının azalması ile insan ve diğer canlıların yaşamları olumsuz etkilenmektedir. Bu amaçla tekstil endüstrisinde sık kullanılan Victoria Saf Mavi-BO (VSM-BO) boyar maddesinin atık sulardan giderimi için manyetik bir biyosorban tasarlanmıştır.

Yapılan bu çalışmada; nano-Fe₃O₄ / pinus poleni biyokompoziti (n-M/PPB) üzerine VSM-BO boyarmaddesinin biyosorpsiyon yöntemiyle giderimi araştırılmıştır. Kesikli sistemde pH, biyosorbent miktarı, sorbat derişimi, temas süresi, tuz etkisi, biyosorpsiyon-desorpsiyon döngüsü ve gerçek atık su parametreleri incelenmiştir. Biyosorpsiyon dengesi 25 mg L⁻¹ derişimindeki boya çözeltisinin orijinal pH'ında, 0,06 g biyosorbent miktarında ve 5 dakika temas süresinde kurulmuştur. Deneysel veriler yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve tanecik içi difüzyon kinetik modelleri ile Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modelleri ile değerlendirilmiştir. Biyokompozit malzemenin karakterizasyonu, SEM, BET, Zeta Potansiyeli, FT-IR ve Mössbauer Spektroskopisi ile gerçekleştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Biyosorpsiyon, manyetik, çam poleni, biyokompozit, Victoria

Saf Mavi (VSM-BO)

**BIOSORPTION OF NANO-MAGNETITE / PINUS POLLEN
BIOCOMPOSITE WITH VICTORIA PURE BLUE BO DYE**

Alper MUTLU

HİTİT UNIVERSITY
GRADUATE EDUCATION INSTITUTE

January 2021

ABSTRACT

With rapid and unplanned industrialization, water resources are significantly polluted. The production of textile products and the parallel increase in the amount of textile industry wastewater cause industrial-based water pollution in the world. Accessible clean water resources are very limited all over the world. The contamination of limited water resources with toxic substances is alarming. The lives of humans and other living things are negatively affected by the decrease in clean water resources. For this purpose, a magnetic biosorbent has been designed for the removal of Victoria Pure Blue-BO (VSM-BO) dyestuff, which is frequently used in the textile industry, from wastewater.

In this study; Removal of VSM-BO dyestuff on nano-Fe₃O₄ / pinus pollen biocomposite (n-M / PPB) by biosorption method was investigated. In the batch system, pH, biosorbent amount, sorbate concentration, contact time, salt effect, biosorption-desorption cycle and actual wastewater parameters were investigated. Biosorption equilibrium was established at the original pH of the dye solution with a concentration of 25 mg L⁻¹, 0,06 g biosorbent amount and 5 minutes contact time. Experimental data were evaluated with pseudo-first-order, pseudo-second-order and intragranular diffusion kinetic models and Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich (D-R) isotherm models. The characterization of the biocomposite material was carried out by SEM, BET, Zeta Potential, FT-IR and Mössbauer Spectroscopy.

Keywords: Biosorption, magnetic, pine pollen, biocomposite, Victoria Pure Blue-BO (VPB-BO)

TEŞEKKÜRLER

Tezimin başlangıcından bitimine kadar yürütülmesinde deneyimini ve zamanını benden esirgemeyip yönlendiren, Tez Danışmanım Sayın Dr. Öğr. Üyesi İlknur TOSUN SATIR' a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tecrübe ve deneyimlerinden faydalandığım değerli Tez Eş danışmanım Sayın Dr. Öğr. Üyesi Çiğdem DÖNMEZ GÜNGÜNEŞ' e, Mössbauer Spektroskopisi analizlerinde destek olan Sayın Prof. Dr. Hakan GÜNGÜNEŞ' e ve MTT analizindeki desteği için de Sayın Dr. Öğr. Üyesi Nuray EMİN'e teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek Lisans eğitimimim boyunca desteklerini eksik etmeyen HAMDARD GIDA yönetimine ve her zaman maddi ve manevi yanımda olan aile ve akrabalarımaya çok teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasına, FEF19002.19.002 numaralı proje kapsamında vermiş oldukları destekten dolayı, Hitit Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne teşekkür ederiz.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iiiv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜRLER.....	viii
İÇİNDEKİLER.....	x
ÇİZELGELER.....	xiv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xv
1. GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	4
3. BOYARMADDELER	9
3.1. Boyarmaddelerin Genel Yapısı ve Tarihçesi	9
3.2. Boyalar ve Boyarmaddeler Arasındaki Farklar.....	9
3.3. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması	10
3.3.1. Boyarmaddelerin çözünürlüklerine göre sınıflandırılması.....	10
3.3.1.1. Suda çözünen boyarmaddeler	10
3.3.1.2. Suda çözünmeyen boyarmaddeler.....	11
3.3.2. Boyarmaddelerin uygulama yöntemine göre sınıflandırılması	11
3.3.2.1. Reaktif boyarmaddeler	11
3.3.2.2. Sülfür boyarmaddeler.....	12
3.3.2.3. Anyonik (Asidik) Boyarmaddeler.....	12
3.3.2.4. Katyonik (Bazik) Boyarmaddeler	13
3.3.2.6. Vat Boyarmaddeler	14
3.3.3. Boyarmaddelerin kimyasal yapısına göre sınıflandırılması	14
3.3.3.1. Azo boyarmaddeler	14
3.3.3.2. Nitro boyarmaddeler	15
3.3.3.3. Karbonil boyarmaddeler	15
3.3.3.4. Kükürt Boyarmaddeler.....	15
3.3.3.5. Metal Kompleks Boyarmaddeler	16
3.3.3.6. Arilmetin/polimetin boyarmaddeler.....	16
4. ULTRAVİYOLE GÖRÜNÜR BÖLGE SPEKTROSKOPİSİ	17

4.1. UV/GB Spektroskopisi Bileşenleri	17
4.1.1. Işın kaynağı	18
4.1.1.1. Görünür bölge ışın kaynakları.....	18
4.1.1.2. UV bölgesi ışın kaynakları.....	18
4.1.2. Dalga boyu seçicileri	18
4.1.3. Filtreler	19
4.1.4. Monokromatörler	19
4.2. Lambert-Beer Yasası.....	19
4.3. UV ve Görünür Bölge Moleküler Absorpsiyon Spektroskopisinin Uygulamaları.....	20
4.3.1. Nitel analiz	20
4.3.2. Nicel analiz.....	21
5. ADSORPSİYON – BİYOSORPSİYON.....	23
5.1. Biyosorpsiyon	23
5.2. Biyosorpsiyon Çeşitleri	24
5.2.1. Fiziksel biyosorpsiyon	24
5.2.2. Kimyasal biyosorpsiyon.....	25
5.3. Biyosorpsiyon Sürecini Etkileyen Faktörler	25
5.3.1. Sorbatın özellikleri	26
5.3.2. Çözelti pH'ı.....	26
5.3.3. Sıcaklık.....	26
5.3.4. Biyosorbentin özellikleri.....	26
5.3.5. Temas süresi.....	27
5.4. Biyosorpsiyon Kinetik Modelleri.....	28
5.4.1. Yalancı-birinci-dereceden kinetik model.....	28
5.4.2. Yalancı-ikinci-dereceden kinetik model	28
5.4.3. Tanecik içi difüzyon kinetik modeli	29
5.5. Biyosorpsiyon İzoterm Modelleri	29
5.5.1. Langmuir izoterm modeli.....	29
5.5.2. Dubinin-Radushkevich izoterm modeli	30
5.5.3. Freundlich izoterm modeli	31
6. MATERYAL VE YÖNTEM.....	33
6.1. n-M/PPB'nin Hazırlanması	33

6.2. Çözeltilerin Hazırlanması.....	33
6.3. Kullanılan Cihazlar	34
6.3.1. UV-Görünür bölge spektrofotometresi	34
6.3.2. Saf su cihazı	34
6.3.3. Rotatör.....	34
6.3.4. Santrifüj.....	34
6.3.5. Analitik terazi.....	35
6.3.6. Etüv	35
6.3.7. pH metre.....	35
6.4. n-M/PPB biyosorbanının karakterizasyonu	35
6.4.1. Mössbauer Spektrometresi	35
6.4.2. Tanecik Boyut Dağılımı ve Zeta Potansiyeli Analizi	36
6.4.3. BET Analizi	36
6.4.4. SEM Yüzey Morfolojisi ve Boyut Analizi	37
6.4.5. FT-IR Analizi	37
6.5. Biyokompozit malzemenin biyouyumluluk çalışmaları (MTT).....	37
6.6. Biyosorpsiyon İçin Optimum Koşulların Belirlenmesi.....	38
6.6.1. pH etkisi	38
6.6.2. Biyosorbent miktarının belirlenmesi.....	39
6.6.3. Temas süresinin etkisi	39
6.6.4. Tuz Etkisi	39
6.6.5. Sorbat derişimi	39
6.6.6. Biyosorpsiyon-desorpsiyon döngüsü	39
6.6.7. Gerçek atık su uygulaması	40
7. SONUÇLAR.....	41
7.1. Karakterizasyon Çalışmaları	41
7.1.1. Mössbauer Spektroskopisi Sonuçları	41
7.1.2. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM)	43
7.1.3. FT-IR Analizi	44
7.1.4. BET ve Zeta Potansiyeli Analizi.....	45
7.1.5. MTT	46
7.2. Kesikli Sistemde n-M/PPB ile VSM-BO Biyosorpsiyonu	47
7.2.1. pH etkisi	47

7.2.2. Biyosorbent miktarının etkisi	49
7.2.3. Temas süresinin etkisi	49
7.2.4. Biyosorpsiyon kinetiği	50
7.2.5. Sorbat derişiminin etkisi	53
7.2.6. Biyosorpsiyon izotermi	54
7.2.7. İyonik şiddetin etkisi	57
7.2.8. Desorpsiyon ve tekrar kullanılabilirlik	58
7.2.9. Gerçek atık su uygulaması	59
8. TARTIŞMA	60

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 5.1 Fiziksel ve kimyasal biyosorpsiyon arasındaki karşılaştırma.....	25
Çizelge 5.2 R_L değerleri ve izoterm tipleri.....	30
Çizelge 7.1 N-M/PPB ile VSM-BO biyosorpsiyonu için kinetik parametreler.....	42
Çizelge 7.2 N-M/PPB ile VSM-BO boyarmaddesinin biyosorpsiyonu için izoterm sabitleri.....	46
Çizelge 7.3 Biyokompozit malzemenin Mössbauer Spektrumuna ait parametreler.....	52
Çizelge 7.4 n-M/PPB 'nin BET ve Zeta Potansiyel analizi ölçüm sonuçları.....	56

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
Şekil 3.1 Boyarmaddenin sınıflandırılmasının şematik olarak gösterimi	10
Şekil 6.1 n-M/PPB'nin hazırlanması.....	33
Şekil 6.2. VSM-BO boyarmaddesinin molekül yapısı.....	34
Şekil 7.1 n-M/PPB'nin Mössbauer Spektrumu.....	41
Şekil 7.2 n-M/PPB'nin SEM görüntüsü	43
Şekil 7.3 n-M/PPB'nin a) biyosorpsiyon öncesi b) biyosorpsiyon sonrası FTIR analizi	45
Şekil 7.4 n-M/PPB'nin Zeta Potansiyel dağılım grafiği	46
Şekil 7.5 n-M/PPB'nin MTT analiz grafiği.....	47
Şekil 7.6 n-M/PPB üzerine VSM-BO biyosorpsiyonuna pH'nin etkisi	48
Şekil 7.7 n-M/PPB üzerine VSM-BO biyosorpsiyonuna biyosorbent miktarının etkisi.....	49
Şekil 7.8 n-M/PPB üzerine VSM-BO biyosorpsiyonuna temas süresinin etkisi.....	50

Şekil 7.9 n-M/PPB üzerine VSM-BO biyosorpsiyona yalancı-birinci-dereceden kinetik grafiği	51
Şekil 7.10 n-M/PPB üzerine VSM- biyosorpsiyona yalancı-ikinci-dereceden kinetik grafiği	51
Şekil 7.11 n-M/PPB üzerine VSM-BO biyosorpsiyona tanecik içi difüzyon kinetik grafiği	52
Şekil 7.12 n-M/PPB üzerine VSM-BO biyosorpsiyonuna sorbat derişiminin etkisi.....	54
Şekil 7.13 n-M/PPB ile VSM-BO biyosorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği	55
Şekil 7.14 n-M/PPB ile VSM-BO biyosorpsiyonu için Freundlich izoterm grafiği	55
Şekil 7.15 n-M/PPB ile VSM-BO biyosorpsiyonu için D–R izoterm grafiği.....	56
Şekil 7.16 n-M/PPB üzerine VSM-BO biyosorpsiyonuna iyonik şiddetin etkisi	58
Şekil 7.17 Biyosorpsiyon-desorpsiyon döngüsü grafiği.....	59

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
C_0	Başlangıç sorbat derişimi (mg L^{-1})
C_d	Dengede biyosorplanmadan kalan madde derişimi (mg L^{-1})
K_F	Freundlich izoterm sabiti (L g^{-1})
K_L	Langmuir izoterm sabiti (L mg^{-1})
q_d	Dengede biyosorplanan madde miktarı (mg g^{-1})
q_m	Teorik doygunluk kapasitesi (mg g^{-1})
q_t	t anındaki biyosorpsiyon kapasitesi (mg g^{-1})
n	Biyosorpsiyon şiddeti
q_{\max}	Langmuir maksimum biyosorpsiyon kapasitesi (mg g^{-1})
β	Ortalama serbest enerji ile ilgili D-R sabiti (mol^2/J^2)
k_1	Yalancı birinci dereceden hız sabiti (dk^{-1})
k_2	Yalancı ikinci dereceden hız sabiti ($\text{g mg}^{-1} \text{dk}^{-1}$)
t	Zaman (dk)
k_p	Partiküller arası difüzyon hız sabiti ($\text{mg g}^{-1} \text{dk}^{-1/2}$)
A	Absorbans
ε	Molar absorpsiyon katsayısı
I_0	Örnek kabına giren ışık şiddeti
M	Örnek kabından çıkan ışık şiddeti
b	Işığın çözelti içinde kat ettiği yol (cm)
V	Çözelti hacmi (L)
m	Kullanılan biyosorbent miktarı (g)

rpm	Dakikadaki devir sayısı
g	Gram
mg	Miligram
L	Litre
M	Molar
NaOH	Sodyum hidroksit
HCl	Hidroklorik asit
NH₃	Amonyak
CH₃COOH	Asetik asit
NaCl	Sodyum klorür
OH⁻	Hidroksit
H₃O⁺	Hidronyum
°C	Santigrat derece
%	Yüzde
r²	Korelasyon katsayısı

Kısaltmalar	Açıklama
n-M/PPB	Nano-Manyetit /Pinus Poleni Biyokompoziti
VPB-BO	Victoria Pure Blue BO
VSM-BO	Victoria Saf Mavi BO
UV-Vis	Ultraviole Visible
D-R	Dubinin-Radushkevic izotermi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
BET	Brauner Emmet Teller
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektrofotometre

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Su, canlı yaşamı için en önemli kaynaklardan biridir. Dünyadaki su kaynaklarının % 97,6'sını okyanuslar ile denizler oluştururken, % 1,9'u kutuplar ve buzullardan oluşmuştur. Dünyadaki su rezervinin sadece % 0,5 gibi çok az bir miktarı akarsular, göller ve yeraltı suları ile birlikte kullanılabilir su kaynakları olarak bulunmaktadır. Bu nedenle temiz su kaynaklarının korunması ve atık suların kirleticilerden arındırılması oldukça önemlidir. Endüstriyel faaliyetlerin sayısının her geçen gün artmasıyla birlikte tekstil endüstrisi de önde gelen sektörlerden biri haline gelmiştir. Bu endüstriyel faaliyetler yeraltı suyunun derinliğine bağlı olarak hem yüzey hem de yeraltı sularının kirlenmesinde rol oynamaktadır (Hettige ve ark., 2015).

Boyama ve baskı dahil olmak üzere çeşitli tekstil üretim süreçlerinde 8000'den fazla kimyasal madde kullanılmaktadır. Boyarmaddelerin yaklaşık yüzde 80'i kumaş üzerinde kalırken, geri kalan kısmı atık su ortamına bırakılır. Tekstil sektöründeki bu kimyasallar yüzey ve yeraltı suyu kaynaklarının en büyük kirleticilerinden biri olmuştur. Her gün 8000 kg kumaş üreten normal boyutlu bir tekstil fabrikası yaklaşık 1,6 milyon litre su tüketmektedir. Boya sanayi tekstil endüstrisinde kullanılmak üzere 3600'den fazla bireysel boya üretmektedir (Bhatia ve ark., 2017).

Tekstil endüstrisi faaliyetlerinde büyük miktarlarda su ve kimyasal madde kullandığı bilinmektedir. Bunların bir kısmı atık su ile çevreye ve esas olarak da su kaynaklarına boşaltılır. Bu deşarjların önemli bir bileşenini oluşturan boyalar, parlaklıkları nedeniyle küçük miktarlarda bulduklarında bile kolayca gözle görülebilirler (Mehta ve ark., 2015).

Sentetik boyalar içeren endüstriyel atık sular, nehir, göl ve akarsularda ışık geçirgenliğinin azalmasına ve su florasının fotosentetik aktivitelerinin olumsuz etkilenmesine sebep olmaktadır. Bu da suda yaşayan canlıların ve organizmalarının gıdalarının azalmasına yol açmaktadır. Geleneksel belediye atık su arıtma prosesleri, çok renkli tekstil atık suları ile başa çıkmak için etkili arıtma mekanizmalara sahip değildir. Bu nedenle, tekstil atık sularında bulunan boya gidermek için çeşitli

kimyasal, fiziksel ve biyolojik yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemler arasında membran ayırma, koagülasyon, flokülasyon, filtrasyon, adsorpsiyon, biyosorpsiyon ve kimyasal arıtma gibi teknikler oldukça sık kullanılmaktadır. Adsorpsiyon-biyosorpsiyon yöntemi diğer yöntemlere kıyasla yüksek verimliliği, toksik maddelere karşı duyarlılığı ve düşük maliyetli adsorban/biyosorbanlara olanak sağlaması nedeniyle araştırmacılar tarafından popüler hale gelmiştir (Nadeem, 2013; Köse ve ark., 2016).

Adsorpsiyon ile yapılan ilk çalışma 1773 yılında Scheele' nin kömür ve kil ile yaptığı çalışmadır (Scheele ve ark., 1894). Günümüzde halen yeni adsorbanların-biyosorbanların geliştirilmesi oldukça büyük öneme sahiptir. Aktif karbon, yüksek yüzey alanı ve rejenerasyon kabiliyeti nedeniyle etkili ve yaygın olarak kullanılan adsorbanlardan biridir. Diğer taraftan ekonomik değildir. Günümüzde doğal, ucuz ve etkili adsorbanlar geliştirmek için çok sayıda çalışma yapılmıştır ve yapılmaktadır. Literatürde atık selüloz, pirinç kabuğu, tahıl samanı, meyve kabuğu, soya, elma kabuğu, buğday samanı, buğday kepeği gibi düşük maliyetli adsorbanlar ile yapılmış çalışmalar dikkat çekmektedir (Nadeem, 2013; Mehta ve ark., 2015).

Pinus poleni (çam poleni) konileri doğada bol miktarda bulunur ve hiçbir endüstride kullanılmaz. Polen, tozlaşma mevsiminin sonunda çam ormanlarından kolay ve bol miktarda elde edilebilir ve aynı zamanda biyosorban olarak kullanıldığında kırma veya eleme işlemleri gerektirmez. Bu nedenle, pinus poleni düşük maliyetli bir biyosorban olarak kabul edilebilir (Mehta ve ark., 2015). Manyetik adsorbanlar/biyosorbanlar, sulu çözeltilerden kontaminantları adsorbe etmek ve adsorpsiyondan sonra basit bir manyetik ayırma işlemi ile ortamdan kolayca ayırmak için kullanılmaktadır. γ -Fe₂O₃ (maghemite) ve MgFe₂O₄ mükemmel manyetik özellikleri, kimyasal stabiliteleri ve biyoyuymumlulukları nedeniyle manyetik malzeme olarak yaygın olarak kullanılmaktadır (Bekmezci, 2014; Lu ve ark., 2016).

Bu çalışmada, n-M/PPB biyosorbanı ile sulu çözeltilerden VSM-BO boyar maddesinin biyosorpsiyon yöntemi ile giderimi araştırılmıştır. Bu amaçla, ticari bir

değeri olmayan pinus poleni Fe₃O₄ ile modifiye edilmiş ve geliştirilen biyosorban üzerine boyarmaddenin biyosorpsiyonu kesikli sistemde incelenmiştir. Yapılan çalışmada; pH, adsorban miktarı, adsorbat derişimi, temas suresi, tuz etkisi, adsorpsiyon-desorpsiyon dongusu ve gerçek atık su etkisi parametreleri incelenmiş. Optimum koşullar; 0,06 g biyosorban miktarı, 5 dk temas suresi, 25 mg L⁻¹ adsorbat derişiminde pH = 7 olarak belirlenmiştir. Elde edilen deneysel bulgular kinetik ve izoterm modellerle analiz edilmiştir. Kinetik modeller olarak yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden kinetik modeli yanında tanecik içi difüzyon modeli kullanılırken, izoterm modellerinden Langmuir, Freundlich ve Dubinin–Radushkevich modelleri kullanılmıştır. Ayrıca kesikli sistemde atık su ortamında biyosorpsiyon çalışması gerçekleştirilmiştir.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Lin ve arkadaşları (2012) tarafından yapılan bir çalışmada; As(III) ve As(V) iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında manyetik γ -Fe₂O₃ nanopartikülleri araştırılmıştır. Yapılan çalışmada oda sıcaklığında bir birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenen manyetik γ -Fe₂O₃ nanopartikülleri, sulu çözeltilerinden As (III) ve As (V) 'yi uzaklaştırmak için kullanılmıştır. Nanopartiküllerin, altı adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsünden sonra adsorplama kapasitelerinin % 40' ından fazlasını koruduğunu tespit etmişlerdir.

Fe₃O₄ ve mısır koçanı kullanılarak sentezlenen manyetik nanopartikül (Fe₃O₄ – MCP) ile metilen mavisi boyarmaddesinin adsorpsiyon ile giderimi araştırılmıştır. Metilen mavisinin Fe₃O₄ – MCP üzerine adsorpsiyonunun etkisini belirlemek için pH, adsorban miktarı, başlangıç konsantrasyonu ve temas süresi gibi parametreler incelenmiştir. Çalışmada metilen mavisi adsorpsiyonunun pH'a bağlı olduğunu ve boya adsorpsiyonunun pH 6.0 en yüksek olduğu tespit edilmiştir. Deneysel verilerin yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece modellerine uyduğu belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar, mısır koçanı tozu üzerindeki Fe₃O₄'ün kaplanmasının, adsorpsiyon işleminde boya konsantrasyonunun uzaklaştırılmasında verimi arttırdığını ortaya koymuştur (Tan ve ark., 2012).

Chandra ve arkadaşları (2007) metilen mavisinin sulu ortamdan adsorpsiyonu için durian meyvesi kabuğundan hazırlanan aktif karbonu kullanmıştır. Aktif karbon, aktifleştirici ajan olarak potasyum hidroksit ile kimyasal aktivasyon yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. Aktivasyon, 673.15 K' da 1 saat süreyle kimyasal aktive edici maddenin durian kabuğuna 1: 2 kütle oranında gerçekleştirilmiştir. Aktif karbonun adsorpsiyon davranışını değerlendirmek için kinetik ve izoterm modelleri ile değerlendirilmiştir. Kinetik verilerin değerlendirilmesinde, yalancı-birinci-derece ve yalancı-ikinci-derece modelleri kullanılmıştır. Deneysel verilerin Langmuir izotermi ve yalancı-birinci- dereceden model ile uyum sağladığı görülmüştür.

Metilen mavisinin sulu ortamdan adsorpsiyonu için demir oksit (Fe_3O_4) ile modifiye edilmiş aktif kömür (AC), p-siklodekstrin (CD), sodyum aljinat (Alg) karışımından oluşan polimer nanokompozit malzemenin kullanıldığı bu çalışmada, nano-adsorbanlar yüksek rejenerasyon kapasitesi göstermiştir. Nanokompozitlerin yüzey özellikleri, yapıları ve bileşimleri TEM, SEM, EDX, VSM, XRD ve FTIR spektroskopik yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Adsorpsiyon verimi; temas süresi, pH, adsorban miktarı ve MB konsantrasyonu gibi çeşitli faktörleri değiştirerek araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar, MB'nin adsorpsiyon veriminin pH 6.0' da 90 dakika temas süresinde % 99.53 olduğunu göstermiştir. Langmuir izoterminin MB'nin denge verilerine diğer modellerden daha iyi uyum sağladığı görülmüştür. Çalışma, çevre dostu ve biyolojik olarak parçalanabilir bir adsorban kullanılarak MB boyarmaddesinin atık sudan etkili bir şekilde uzaklaştırılabileceğini göstermiştir (Yadav ve ark., 2020).

Tural ve arkadaşları (2017) metilen mavi boyarmaddesinin sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için *Bacillus subtilis* (Saman basili) kullanarak hazırlanan nano boyutlu manyetik bir biyosorbenti (M-BSub) kullanmışlardır. Biyosorban FTIR, TGA, VSM ve SEM ile karakterize edilmiştir. Optimum biyosorpsiyon koşulları, pH, temas süresi ve metilen mavisi'nin (MB) başlangıç konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak belirlenmiştir. MB'nin maksimum biyosorpsiyon etkinliği, pH 6.8 ve 30 °C'de $59 \pm 0.6 \text{ mg g}^{-1}$ olarak elde edilmiştir. Deneysel veriler yalancı-birinci-derece, yalancı-ikinci-derece ve partikül içi difüzyon kinetik modelleri kullanılarak analiz edilmiştir. Veriler yalancı-ikinci-dereceden kinetik modeli ile iyi uyum göstermiştir.

$FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ve $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 'nun ortak çökeltmesiyle elde edilen Fe_3O_4 NP'lerinin yüzeyi üzerine 1,2,4,5-Benzenetetrakarboxilik asidin (BTCA) immobilizasyonu ile hazırlanmış $Fe_3O_4@BTCA$ adsorbanının kullanıldığı bu çalışmada, çeşitli boya türlerinin uzaklaştırılma şartlarını incelenmiştir. Adsorban, P-XRD, FE-SEM, TEM ile karakterize edilmiştir. $Fe_3O_4@BTCA$ 'nın boya adsorpsiyon kapasitesi kongo kırmızısı (C.R), metilen mavisi (M.B) ve kristal menekşe (C.V) boya türleri için araştırılmıştır. Adsorpsiyon çalışmaları, $Fe_3O_4@BTCA$ adsorbanının C.R boyasını diğer boyalara

göre hızlı ve seçici bir şekilde ortamdaki boyalardan uzaklaştırdığını ve boyalar arasında en fazla C.R boyasında en yüksek adsorpsiyon kapasitesine ulaştığı görülmüştür. Adsorpsiyon davranışları yalancı-ikinci-dereceden kinetik model ve Langmuir izoterm modeli ile açıklanmıştır. Çalışmada adsorbanın adsorpsiyon kapasitesinde önemli bir kayıp olmadan geri dönüştürülebilir olduğu gözlemlenmiştir (Chatterjee ve ark., 2020).

Dalali ve arkadaşları (2011) atık sudan Nyloset Yellow E-RK (NY) boyasının uzaklaştırılması için setiltrimetilamonyum bromür (CTAB) ile modifiye edilmiş manyetit nanopartiküllerinin kullanılabilirliğini araştırmışlardır. İlk olarak Fe₃O₄ nanopartiküllerini, birlikte çökeltme yöntemi ile sentezlenmiştir. Boya çözeltisine Fe₃O₄ ve CTAB ilave edilip, daha sonra çözelti pH'ını ayarlamışlardır. Dengeleme işleminden sonra nanopartiküller üzerindeki adsorbe edilmiş boya, çözeltiden manyetik olarak çıkarılmış ve etanol ile elüte edilmiştir. Boyanın etkili bir şekilde uzaklaştırılması için optimal koşulları belirlemek amacıyla deneysel bir tasarım olarak Taguchi yöntemini uygulamışlardır. pH 10.0'da maksimum adsorpsiyon kapasitesi verdiği gözlemlenmiştir. Adsorpsiyon denge verileri Langmuir izotermi ile uyum sağlamıştır. Langmuir izoterm modelinden elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasitesi, 136 mg g⁻¹ olarak hesaplanmıştır.

Kongo kırmızısı (CR) boyasının atık sudan uzaklaştırmak için manyetik yumurta kabuğu membran tozu (MESM-P) kullanıldığı bir başka çalışmada biyosorpsiyon performansı; başlangıç pH'ı, boya konsantrasyonları, temas süresi ve sıcaklıklar dahil olmak üzere çeşitli çalışma koşullarında değerlendirilmiştir. Kinetik çalışmalar, adsorpsiyon işleminin yalancı-ikinci-dereceden model tarafından daha iyi tanımlanabileceği görülmüştür. Adsorpsiyon işlemi Langmuir izoterm modeli ile daha iyi uyum sağlamıştır ve maksimum biyosorpsiyon kapasitesinin 1037.02 mg g⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Biyosorbanın rejenerasyonu için hızlı, etkili ve zararsız bir çözücü olarak etanol-su sistemi kullanılmıştır. % 70 etanol - % 30 su ve pH 13.0'da, % 96.16'ya kadar maksimum desorpsiyon verimi elde edilmiştir. MESM-P kolayca yeniden üretilebilir olduğu ve 10 kullanım döngüsünden sonra % 79.55'lik yüksek bir adsorpsiyon verimi ile tekrar kullanılabilir olduğu görülmüştür. Çalışma hazırlanan

MESM-P biyosorbentinin, atık sudan boya kirliliğinin giderilmesi için ümit verici bir biyosorban olabileceğini göstermiştir (Zhao ve ark., 2020).

Gao ve arkadaşları (2018) sulu ortamdan Asit Siyah 210'un (AB210) anyonik boyasını adsorbe etmek için Fe_3O_4/CeO_2 (Fe/Ce) sorbentini kullanmışlardır. Sorbent FE-SEM, TEM, XRD, EDS, VSM, AAS, SHA-C, UV-VIS ile karakterize edilmiş ve maksimum adsorpsiyon kapasitesinin ticari CeO_2 ' den altı kat daha yüksek olduğu ($90,50 \text{ mg g}^{-1}$) gözlemlenmiştir. Adsorpsiyon kapasitesine başlangıç boya konsantrasyonu, sıcaklık ve pH gibi temel faktörlere bağlılığı deneysel olarak incelenmiştir. Çalışmada Fe/Ce'nin AB210 adsorpsiyonunda yalancı-ikinci-dereceden modeline ve Langmuir izoterm modeline uyduğunu gözlemlenmiştir.

Bazı anyonik boyaların sulu ortamdan etkili bir şekilde uzaklaştırılması için yeni bir adsorban geliştirildiği bu çalışmada, manyetik bir taşıyıcı olarak manyetit nanosfer yüzeyi üzerine sentetik bir polimer kaplanarak nano adsorban hazırlanmıştır. Hazırlanan adsorban FT-IR, XRD, SEM, TEM ile karakterize edilmiştir. Sentezlenen nano adsorban, bazı anyonik boyaların (reaktif kırmızı 195, reaktif sarı 145 ve reaktif mavi 19 boya için sırasıyla 221.4 , 201.6 ve 135.3 mg g^{-1}) çıkarılmasına yönelik yüksek adsorpsiyon kapasitesi göstermiştir. Langmuir izoterminin deneysel verilerle daha iyi bir korelasyon gösterdiği bulunmuştur. Kinetik veriler, işlemin çok hızlı olduğunu ve adsorpsiyon işleminin, modifiye edilmiş manyetik nano adsorban için yalancı-ikinci-dereceden kinetik modeli ile uyumlu olduğunu göstermiştir. Çalışma, boyaların uzaklaştırılması için kararlı ve tekrar kullanılabilir (20 döngüye kadar) bir nano-adsorbanın sentezlendiğini göstermiştir (Kiani ve ark., 2017).

Abkenar (2015), tanik asit ile modifiye manyetik Fe_3O_4 -TAN nanoparçacıklarını sulu çözeltilerinden kristal viyole (CV) boyarmaddesini uzaklaştırmak için adsorban olarak kullanmışlardır. pH, temas süresi, boya konsantrasyonu ve sıcaklığın adsorpsiyon üzerindeki etkileri belirlenmiştir. Deneysel verilerin Langmuir izoterm modeli uyum sağladığı bulunmuştur. Maksimum CV adsorpsiyonu 84.0 mg g^{-1} olarak pH 11.0'de gerçekleşmiştir. Ayrıca adsorpsiyon kinetiği ve termodinamik parametreler incelenmiş

ve değerlendirilmiştir. CV'nin nanopartiküllere adsorpsiyonunun 15 dakika sonra dengeye ulaştığı gözlemlenmiştir.

Tetraetilenpentamin modifiye edilmiş manyetik grafen oksit nanomalzeme (TMGO) ile asit kırmızı 18'in (AR18) sulu ortamdan adsorpsiyonunun araştırıldığı bu çalışmada, TMGO adsorbantı TEM, FTIR, TGA, XPS, VSM ile karakterize edilmiştir. Çözelti pH'ı, adsorpsiyon kinetiği ve izotermi gibi parametreler araştırılmıştır. Sonuçlar, TMGO nanomalzemesinin tatmin edici adsorpsiyon kabiliyetine sahip olduğunu ve maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 45° C' de ve pH 6' da 524.2 mg g⁻¹ olduğunu göstermiştir. Adsorpsiyon kapasitesi, beş döngüden sonra başlangıç değerinin % 91.8' inde kalmıştır. AR ile adsorpsiyon işleminin, yalancı-ikinci-dereceden kinetik modeli ve Freundlich adsorpsiyon izoterm modeline uyduğu bulunmuştur. Çalışma, TMGO nanomalzemesinin ortamdan hızla ekstrakte edilebildiğini ve atık sudaki boya ları gidermek için iyi bir adsorpsiyon kabiliyetine sahip olduğunu göstermiştir (Tang ve ark., 2018).

Baldikova ve arkadaşları (2015) çok düşük maliyetli bir malzeme olan çavdar samanını, Akridin turuncusu (akridin grubu) ve Metil yeşili (triarilmetan grubu) iki suda çözünür organik boya için biyosorbent olarak kullanmışlardır. Adsorpsiyon özellikleri, hem manyetik olmayan hem de manyetik versiyonlarında araştırmışlardır. Adsorpsiyon dengesine 2 saatte ulaşılmış ve adsorpsiyon izotermi verileri Langmuir modeli uyum göstermiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitelerinin en yüksek değerleri Akridin turuncusu için 208.3 mg/g ve Metil yeşili için 384.6 mg / g olarak bulunmuştur.

3. BOYARMADELER

3.1. Boyarmaddelerin Genel Yapısı ve Tarihçesi

Uygun materyal ile bağ kuran, ona kendi rengini veren kimyasallara boyarmadde denir. İnsanoğlu boyarmaddeleri çeşitli amaçlar için binlerce yıldır kullanmaktadır. İlk boyarmadde kullanımına dair ipuçlarına ise 4000 yıl önce Mısırlılara ait mezarlarda bulunan mumyalarda görülmüştür (Dörtkol, 2014; Divriklioğlu, 2015; Aslan, 2020).

Farklı kimyasallar içeren boyalar, kromofor ve fonksiyonel gruplar olmak üzere genel olarak iki bileşikten oluşmaktadır. Bir ya da birden çok bağ içeren kromofor boyanın rengi için önemli bir bileşiktir. İçerdiği değişken bağlar sayesinde ışığı absorplayarak boyanın parlak renkli görünmesini sağlamaktadır. Azo, sülfür ve indigo içeren gruplar boyalarda en yaygın kullanılan kromofor gruplarıdır. Boyanın pamuk ya da yün ipliğine bağlanmasını sağlayan fonksiyonel gruplar, her tekstil malzemesinin türüne göre farklı tiplerde kullanılmaktadır (Dörtkol, 2014).

Boyarmaddelerin suda çözünüp bitki lifine tutunmasını okzokrom grupları, renk verme özelliğini ise kromofor grupları sağlamaktadır. Kromoforlar azo ($-N=N-$), karbonil ($=C=O$), vinil ($-CH=CH_2$), karbon-azot ($>C=NH$ veya $-CH=N-$), nitro ($N-OH$ veya $-NO$), tiyo ($-SH$), sülfü ($-SO_3H$), sülfür ($C=S$) gibi çift bağlı gruplardan oluşmaktadır ve benzen, naftalin ve antrasen gibi halkalı yapılar içermektedir. Bu halkalı yapılara kromojenler denir ve kromojenler sayesinde okzokrom grupları yapıya bağlanır. Okzokromların uygulanacakları yüzey ile daha güçlü bağ yapabilmeleri içerdikleri hidroksil ($-OH$), sülfonik asit ($-SO_3H$), karboksil ($-COOH$), amin ($-NH_2$) gibi iyonlaşabilen gruplar sayesinde (Divriklioğlu, 2015).

3.2. Boyalar ve Boyarmaddeler Arasındaki Farklar

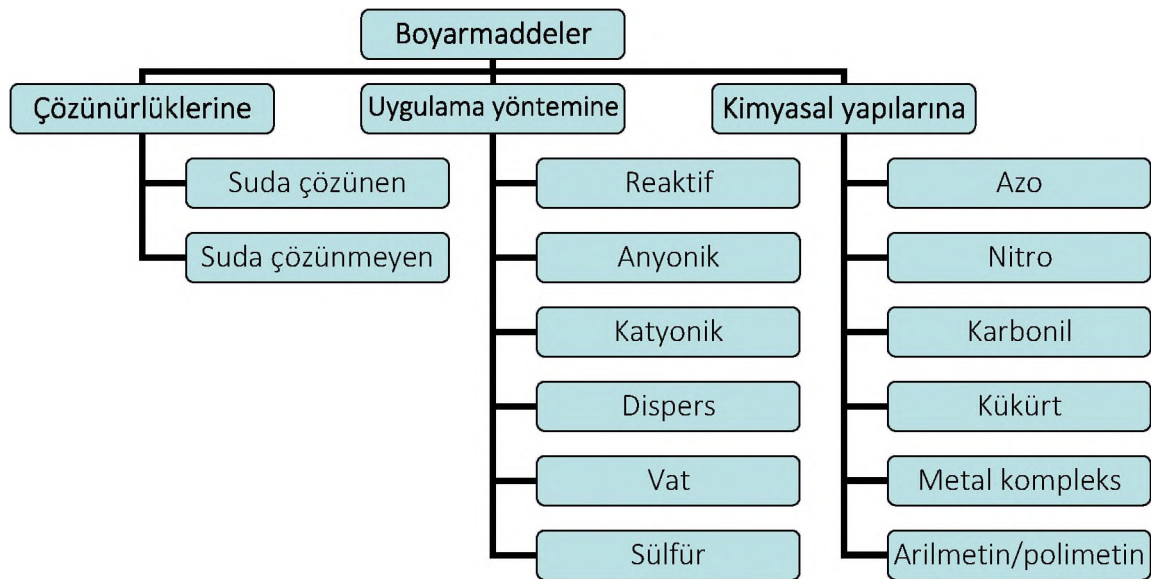
Anorganik ve organik yapıda olabilen, kristal ve partikül yapılarını büyük ölçüde koruyan boyalar bağlayıcı ile karışmış çözünmemiş karışımlardır. Uygulandıkları

yüzeyin kimyasının değişmesine neden olmazlar ve kolaylıkla yüzeyden uzaklaştırılabilirler.

Boyarmaddeler ışık absorpsiyonu yüksek, sulu çözelti ya da dispersiyon halinde uygulanabilen üzerlerinde mutlaka kromofor bir grup bulunan organik bileşiklerdir. Uygulandıkları yüzeyin kimyasını büyük ölçüde değiştirirler ve sürtme, yıkama ya da silme gibi işlemlerle yüzeyden uzaklaştırılmazlar (Özdemir, 2008).

3.3. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

Boyarmaddeler çeşitli özelliklerine göre aşağıdaki şekilde sınıflandırılmaktadır (Hunger, 2003; Christie, 2007).



Şekil 3.1. Boyarmaddenin sınıflandırılmasının şematik olarak gösterimi

3.3.1. Boyarmaddelerin çözünürlüklerine göre sınıflandırılması

3.3.1.1. Suda çözünen boyarmaddeler

Bu boyalar, çok çeşitli sulu uygulamalar için uygundur. Hepsisi suda çözünür ancak

çözünürlük her boyaya göre değişir ve en az bir tane tuz oluşturabilen grup taşımaktadırlar. Bu bileşimler, ilk önce bir boyayı suyla karışabilen bir çözücü içinde eriterek ve daha sonra boya çözeltisini sulu bir reçine çözeltisine ilave ederek hazırlanabilir. Direkt, anyonik, katyonik, reaktif, optik beyazlatıcı boyarmaddeler bu gruba ait boyarmaddelerdir.

3.3.1.2. Suda çözünmeyen boyarmaddeler

Suda çözünmeyen boyarmaddeler; substratta çözünen boyarmaddeler, organik çözücülerde çözünen boyarmaddeler, geçici çözünürlüğü olan boyar maddeler, pigmentler olarak tekstil ve diğer alanlarda kullanılmak üzere çeşitli gruplara ayrılırlar (Doğan, 2017).

3.3.2. Boyarmaddelerin uygulama yöntemine göre sınıflandırılması

3.3.2.1. Reaktif boyarmaddeler

Reaktif boyalar yıkamaya karşı mukavemetlerinin yüksek olması, parlaklıkları, renk tonları, reaktif gruplarının liflere bağlanma kabiliyeti, stabilite ve işlem koşulları vb. nedenlerle reaktif boyalar çok popüler hale gelmiştir. İkinci en büyük boya sınıfını oluşturmaktadırlar (Benkhaya ve ark., 2020).

Reaktif boyalar uygulama sırasında elyaf ile kimyasal reaksiyona girerek kovalent bağ meydana getirdiklerinden elde edilen boyanın yıkamaya karşı mukavemeti oldukça yüksektir (Bozdağan, 1984; Benkhaya, 2017).

Selülozik elyafın boya ve baskısında çok önemli bir yeri olan reaktif boyarmaddeler ayrıca çok fazla olmamak üzere yün, ipek, naylon ve deri boyamada da kullanılmaktadır. Soğukta bekletme metodu ile de boyanabildiği için enerji tasarrufu sağlamaktadır. Molekül yapıları küçük olduğundan elyafın içine difüzyonları kolay ve hızlıdır (Bozdağan, 1984).

Pamuk için üretilen ilk reaktif boya dikloro-s-triazin reaktif grubudur. Üretimleri ve

boyama işlemleri sırasında reaktif gruplarının büyük kısmı (yaklaşık %40) atık sulara karışmaktadır (Divriklioğlu, 2015; Benkhaya, 2017).

3.3.2.2. Sülfür boyarmaddeler

Yapılarında kükürt ya da sodyum sülfid içeren organik boyalardır. Siyah veya kahverengi renk verirler. Na_2SO_3 ile biraraya geldiklerinde yapılarındaki sülfür bağlarının kopması ile suda çözünür hale gelirler (Divriklioğlu 2015; Aslan, 2020).

Tarihteki ilk sülfür boyası 1873 yılında Croissant ve Bretonnière tarafından hazırlanmıştır. 1966'da sülfür boyaları, toplam ABD boya üretiminin % 9,1'ini ve selülozik lifler üzerinde kullanılmak üzere yapılan boyaların % 15,8'ini oluşturuyordu ve dünyadaki üretiminin yılda 110.000-120.000 ton olduğu tahmin ediliyordu. Sülfür boyaları bir tür vat boyadır ve klora karşı dirençli değillerdir. Esas olarak selülozik elyafların (%80'i siyah sülfür boyalarıdır.) boyanmasında kullanılırlar (Benkhaya ve ark., 2020).

3.3.2.3. Anyonik (Asidik) Boyarmaddeler

Nozet ve ark. (1976) asidik boyaların adından da anlaşılacağı gibi "asitler" olduklarından molekülünün bir veya daha fazla asit fonksiyonlarına (SO_3H ve COOH) sahip olduğunu bildirmişlerdir. Bu boyalar, özellikle sülfonik asit boyaları için, parlak renkleri ve yüksek çözünürlükleri nedeniyle tekstil, eczacılık, baskı, deri, boya, kağıt ve diğer alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Genellikle asidik pH'da uygulanırlar (Benkhaya ve ark., 2020).

Lewis (1999), asit boyalarının kullanımlarının toplam boya tüketiminin yaklaşık % 30'unu oluşturduğunu ve naylon, pamuk, yün üzerine yoğun olarak uygulandığını bildirmiştir.

Asit boyarmaddeler protein elyafların boyanmasında kullanılan çok önemli bir boyarmadde sınıfıdır. Kimyasal yapıları direkt boyarmaddelere benzeyenlerinin

birçoğu selülozu da gayet iyi boyar. Boyama metotları boyanacak maddenin türüne göre değişmektedir (Bozdağan, 1984).

3.3.2.4. Katyonik (Bazik) Boyarmaddeler

Katyonik boyarmaddeler organik bazların klorürü veya asetat tuzları şeklindedir ve suda çözünürler. Çözeltilerinde renkli katyonlar üretirler. Bu katyonlar elektrostatik olarak negatif yüklü substratlara çekilirler. Katyonik boyarmaddelerin en karakteristik özellikleri parlaklıkları ve renk şiddetleridir (Bozdağan, 1984; Benkhaya ve ark., 2020).

Hunger (2003) bu boyaların ya bir amonyum grubu üzerinde bulunan pozitif yüke ya da birçok triarilmetan, ksantin ve akridin boyalarında bulunan boya katyonu üzerindeki delokalize yüke sahip olabileceğini bildirmiştir.

Bu boyalar genellikle akrilik, kağıt ve naylon yüzeylere uygulanırlar, ancak bazı modifiye edilmiş polyester yüzeylerde de kullanılmaktadırlar. Bazik boyalar, çoğunlukla formülün ayrılmaz bir parçasını oluşturan bir kuaterner amin grubu içermektedirler. Bazen pozitif yüklü oksijen veya kükürt atomu azotun yerini alır (Benkhaya ve ark., 2020).

3.3.2.5. Dispers Boyarmaddeler

Suda çözünmeyen bu tip boyarmaddeler amino ve hidroksil grubu içeren, iyonik olmayan ve molekül ağırlıkları düşük olan bileşiklerdir (Divriklioğlu, 2015; Aslan, 2020; Benkhaya ve ark., 2020).

Sulu bir dispersiyondan hidrofobik liflere uygulanırlar. Çoğunlukla polyester üzerinde kullanılırlar, ancak naylon, selüloz asetat ve akrilik elyaflarda da yıkanmaya karşı dayanıklılıkları az olmasına rağmen uygulama bulmuşlardır. Bu boyalar, inatçı doğası ve biyolojik olarak parçalanamayan karakterleri nedeniyle kalıcı boya sınıfı arasındadırlar (Benkhaya ve ark., 2020).

Kullanılan kimyasal dispers boyaların büyük çoğunluğu monoazo-, antrakinin ve disazo-yapılardır. Bu üç tip kimyasal yapı, kullanılan tüm dispers boyaların toplamının % 85'ini oluşturur. Kalan % 15'lik kısımlar metinler, stiril türevleri, aroylenebenzimidazoller, kinonaftonlar, aminonaftilsimitler ve naftolkinoniminlerdir. Bu yapılara ek olarak, hâlihazırda kullanılan çeşitli dispers antrakinin boyalarının yerini almak üzere aktif olarak değerlendirilen heterosiklik diazo ve birleştirme bileşenleri veya çeşitli kromoforlar içeren çeşitli dispers azo boyaları vardır. Bu dispers azo boyalar parlak mavi ve kırmızı renkler verir ve tentür bakımından zayıf dispers antrakininlere kıyasla avantajlı kabul edilir (Vigo, 1994).

3.3.2.6. Vat Boyarmaddeler

Vat boyaları antrakinin veya indigoid (indigo veya tioindigo gibi) halka yapıları içeren suda çözünmeyen bileşiklerdir. Ancak sıcak suda ve az miktar Na_2CO_3 varlığında çözünürler (Richards, 2012; Berkhaya ve ark., 2020).

Vat boyalarının önemli alt sınıfları şunları içerir: indantronlar, flavanthronlar, piranronlar, dibenzantronlar, benzatron akridonlar, antrakinin karbazoller ve antrakinin oksazoller (Vigo, 1994).

3.3.3. Boyarmaddelerin kimyasal yapısına göre sınıflandırılması

3.3.3.1. Azo boyarmaddeler

Azo boyaları günümüzde boya kimyasının en büyük üretim hacmini temsil eder. Boya ve baskı pazarının yönetiminde çok önemli bir rol oynarlar. Bu boyalar, basit bir diazotizasyon ve ayırma yönteminden sentezlenir. Genel olarak, bir azo boyarmaddesinin kimyasal yapısı omurga, oksokrom grup, kromoforik grup ve suda çözünebilen gruplardan oluşmaktadır. Azo boyalarının rengi azo bağları ve bunların ilişkili kromoforları ve oksokromları ile belirlenir. Azo boyaları genellikle tekstil substratları ile kovalent bağlar oluşturabilen kimyasal gruplar ile karakterize edilir.

Azo grubu benzen halkalarına, naftalenlere, aromatik heterosiklere veya enolize edilebilir alifatik gruplara bağlanabilir (Benkhaya, 2020b).

3.3.3.2. Nitro boyarmaddeler

Bu boyaların ticari değeri çok azdır, ancak molekül yapılarının küçük olmasından dolayı ilgi çekicidir. İlk nitro boyalar, yün ve ipek gibi doğal hayvan liflerinin boyanmasında kullanılan asit boyalarıydı. Sülfatlanmış I-nitrozo-2-naftolün demir kompleksleri ticari olarak önemli olan nitro boyalardandır, örneğin CI Acid Green 1; kağıt boyama için kullanılan ucuz nitro boyarmaddelerdendir (Gregory, 1990).

3.3.3.3. Karbonil boyarmaddeler

Yapısında temel kromoforik birim olarak kabul edilen bir karbonil (C=O) gurubu ve buna konjuge çift bağlar içeren boyarmaddelere denir. En önemli karbonil boya grubu antrakinonlardır. Özel uygulama sınıflarında ticari öneme sahip diğer tipler arasında indigoidler, benzodifuranonlar, kumarinler, naftalimidler, kinakridonlar, perilenler, perinonlar ve diketopirrololpirroller bulunmaktadır. Karbonil boyalar, geniş bir spektruma sahiptir (Christie, 2014).

3.3.3.4. Kükürt Boyarmaddeler

Sülfür boyaları, selülozik liflerin renklendirilmesinde kullanılan düşük maliyetli bir boyadır. Ticari olarak sayıları oldukça az olmasına rağmen, münferit olarak bazı kükürt boyarmaddeleri çok büyük miktarda üretilmektedir. Oldukça donuk renklere neden olma eğiliminde olmalarına rağmen çok çeşitli tonlar sağlayabilirler ve bu nedenle siyah, lacivert, mavi, kahverengi ve zeytin yeşili renkleri özel önem taşırlar. Bu ürünlerin uzun yıllardır bilinmesine rağmen, kükürt boyalarının kimyasal yapıları hiçbir şekilde tam olarak belirlenememiştir, çünkü yapıları çok karmaşıktır. Genellikle sülfür (S-), disülfür (-SS-) ve polisülfür (-Sn-) grupları, heterosiklik halkalar ve özellikle benzotiazol formunda büyük oranda sülfür içeren moleküler türlerin kompleks karışımlarıdır. Geleneksel kükürt boyaları suda yüksek

çözünmezliğe sahip ürünlerdir (Christie, 2014).

3.3.3.5. Metal Kompleks Boyarmaddeler

Metal kompleks boyaları (premetalize boyalar olarak da bilinir) geniş olarak iki sınıfa ayrılabilir: 1:1 metal kompleksleri ve 1:2 metal kompleksleri. Geçiş metal iyonları ile güçlü koordinasyon kompleksleri oluşturabilen hidroksil, karboksil veya amino grupları gibi ilave gruplar içeren bir monoazo yapısına sahiptirler. Tipik olarak krom, kobalt, nikel ve bakır kullanılır. Metal kompleks boyaları protein lifleriyle birleşme eğilimine sahiptir. 1:2 metal kompleksi boyalar poliamid elyaflar için de uygundur (Chavan, 2011).

3.3.3.6. Arilmetin/polimetin boyarmaddeler

Siyanin boyaları en iyi bilinen polimetin boyalardır. Günümüzde ticari kullanımları gümüş halojenür fotoğrafçılığı için hassaslaştırıcı boyalarla sınırlıdır (Christie, 2014).

4. ULTRAVİYOLE GÖRÜNÜR BÖLGE SPEKTROSKOPİSİ

Spektroskopi ışın şiddetinin bir fotoelektrik transduser veya başka türden bir elektronik araç ile ölçülmesini inceleyen bilim dalıdır. En yaygın şekilde kullanılan spektrometrik yöntemler elektromanyetik ışımaya dayanır; birkaç şekilde bulunan bu enerji türünün en kolay tanınabilenleri ışık ve ısı ışımasıdır.

Elektromanyetik ışın, yayılma eksenine ve birbirlerine dik açılarda olan, aynı fazda yayılan sinüs salınımları şeklindeki elektrik ve manyetik alanların varlığı ile tanımlanır. Elektromanyetik ışına dayanan yaygın spektroskopik yöntemler; gama-ışın emisyonu, X-ışını absorpsiyonu, emisyonu, floresansı ve kırınımı, vakum ultraviyole absorpsiyonu, ultraviyole görünür bölge (UV/GB) absorpsiyonu, emisyonu ve floresansı, infrared absorpsiyon ve raman saçılması, mikrodalga absorpsiyonu, elektron spin rezonansı, nükleer manyetik rezonans çeşitleridir. Ultraviyole ve görünür ışınların absorpsiyon ölçümleri çok sayıda inorganik ve organik bileşiğin kantitatif analizinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Skoog ve ark., 1998).

Ultraviyole ve görünür bölgeye denk gelen ışının enerjisi, temel haldeki titreşim ve dönme enerji seviyelerinden uyarılmış haldeki titreşim ve dönme enerji seviyelerine olacak şekilde madde bileşimindeki atomların bağ elektronlarının uyarılmasına neden olur. UV bölgesi 100-400 nm arasında görünür bölgede 400-800 nm arasında yer almaktadır. Yaygın olarak kullanılan UV/GB spektroskopisi dalga boyu 190-900 nm arasındadır (Erdik, 2008).

4.1. UV/GB Spektroskopisi Bileşenleri

UV/GB ışınlarının absorpsiyonunu ölçmek için yapılmış cihazlarda bir veya daha fazla sayıda ışın kaynağı, dalga boyu seçici, numune kabı, dedektör, sinyal işlemleri ve okuma düzenekleri (kaydedici) düzenekleri vardır (Sayar, 1997; Skoog ve ark., 1998).

4.1.1. Işın kaynağı

Uygun bir absorpsiyon ölçümü için ışın kaynağının bazı özelliklere sahip olması gerekir. Oldukça geniş bir dalga boyu aralığında gücü ani olarak değişmeyen, kararlı ışın kaynağı tercih edilmelidir (Sayar, 1997; Skoog ve ark., 1998).

4.1.1.1. Görünür bölge ışın kaynakları

Görünür bölge ve yakın infrared bölge için en yaygın olarak kullanılan lamba tungsten telli lambadır. Birçok absorpsiyon cihazında tungsten ışığının çalışma sıcaklığı 2870 K' dir. 320 – 2500 nm arasındaki bütün ışınları yayarlar. Alt sınır, lambanın bulunduğu cam malzemenin absorpsiyonu ile sınırlanmıştır (Sayar, 1997; Skoog ve ark., 1998).

4.1.1.2. UV bölgesi ışın kaynakları

Ultraviyole bölgede döteryumun veya düşük basınçtaki hidrojenin elektriksel uyarılması ile sürekli spektrum elde edilir. Yüksek voltajlı lambalarda 2000 – 6000 volt gerilim, düşük voltajlı lambalarda ise 2 – 40 voltluk doğru akım uygulanmaktadır. Hem yüksek hem düşük voltajlı lambalarda 180 – 370 nm arasında sürekli ışın yayarlar. Bu lambalarda ışın demetinin geçtiği kısımlar kuvarsdan yapılmıştır. Hidrojen lambaları yerine daha çok döteryum lambaları kullanılmaktadır. (Sayar, 1997; Skoog ve ark., 1998).

4.1.2. Dalga boyu seçicileri

Birçok spektroskopik yöntemde ışınların dalga boyunu sürekli olarak değiştirmek gerekir. Dalga boyu seçicileri sürekli ışını dalga boylarına ayıran araçlardır. Dalga boyu seçicileri filtreler ve monokromatörler olmak üzere iki grupta incelenir (Sayar, 1997; Skoog ve ark., 1998).

4.1.3. Filtreler

Görünür bölgedeki bant seçimlerinde yaygın olarak kullanılan filtreler belirli bir dalga boyu aralığında tek dalga boylu ışın elde etmeye yarayan basit gereçlerdir ve monokromatörlere göre daha ucuzdur (Sayar, 1997; Skoog ve ark., 1998).

4.1.4. Monokromatörler

Monokromatörler spektral taramaları yapabilmek için tasarlanmış sistemlerdir. Yapımlarında kullanılan malzemeler dalga boyu aralıkları dikkate alınarak seçilir. Monokromatörlerin performans karakteristikleri ve kalitelerinin belirlenmesinde önemli rol oynayan slitler, ışın demetine yol veren ve ayarlanabilir bir aralıktır. Giriş ve çıkış olmak üzere monokromatörlerde iki slit bulunmaktadır. Spektrofotometrelerin çoğu değişebilir slit aralığına sahiptir. Dar absorpsiyon ve emisyon bantlarının ayırımında minimum slit genişliği gereklidir. Diğer taraftan dar slitlerde ışın gücü de azalır ki, bu doğru ölçümünü zorlaştırır. Böylece daha geniş slitler kantitatif analizler için uygun olurken, dar slitler kalitatif analizlerde kullanılır (Sayar, 1997; Skoog ve ark., 1998).

4.2. Lambert-Beer Yasası

Işık absorpsiyonu atom, iyon veya molekül üzerine gönderilen ışığın şiddeti (I_0) ile geçen ışığın şiddeti (I) arasındaki farkın ölçümü temeline dayanır. Lambert Beer ışığın absorpsiyonunun üzerine düştüğü atom, iyon veya molekülün derişimi ile orantılı olarak değiştiğini ileri sürmüştür. Işık absorpsiyonu ışığın şiddeti ile bağımsızken, absorplayan maddenin miktarı ile doğru orantılıdır. Maddenin ışığı absorplama derecesini ölçmek ve çözeltinin derişimini hesaplayabilmek için derişim ile absorplama arasındaki ilişki bilinmelidir. I_0 şiddetindeki bir ışık demeti, kalınlığı b cm olan bir tüpte bulunan çözeltildeki bir molekül tarafından absorplandığında şiddeti azalır ve tüpü I şiddetinde terkeder. Molekülün seçilen dalga boyunda ışığı absorplaması ile ortaya çıkan azalmaya Lambert-Beer eşitliği ile verilir. Çözeltiden geçen ışık miktarı, emilen ışık miktarı ile doğru, ışığın çözelti içinde kat ettiği yol, ve

çözelti konsantrasyonu ile logaritmik olarak ters orantılıdır.

$$I = I_0 \times 10^{-\epsilon l C}$$

(4.1)

Burada;

I = Numuneyi terk eden ışığın şiddeti

I_0 = Numune üzerine gönderilen ışığın şiddeti

ϵ = Molar absorpsiyon katsayısı

C = Absorpsiyon yapan türlerin derişimi

l = Işığın numune kabı içinde aldığı yoldur.

Eğer eşitliğin eksi logaritması alınırsa, $\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \epsilon l C$ elde edilir. Burada $\log(I/I_0)$ absorbansdır ve A ile gösterilir. Bu durumda yukarıdaki eşitlik kısaca; $A = \epsilon l C$ şeklinde gösterilir ve bu eşitlikten derişim kolaylıkla hesaplanabilir.

Bu bağlantıda A' ya karşı C grafiği çizilirse eğimi el olan bir doğru elde edilir. Bu doğru her zaman artma eğilimi göstermez. Lambert-Beer yasasında bu olaya sapma adı verilir.

Lambert-Beer yasası yüksek derişimlere doğru doğrusallıktan sapar çünkü yüksek derişimlerde absorpsiyon yapan moleküler arası uzaklık azalır ve molekölün yük dağılımı bozulur. Bu sapma çözeltiler seyrelterek giderilir (Ünlü, 2012).

4.3. UV ve Görünür Bölge Moleküler Absorpsiyon Spektroskopisinin Uygulamaları

4.3.1. Nitel analiz

UV/GB spektrofotometri, kalitatif analiz için çok uygun bir yöntem değildir ve sınırlı bir uygulamaya sahiptir. Absorpsiyon piklerinin ve minimumlarının çok az olması, moleküllerin absorpsiyon bantlarının çok geniş olması ve bazı kromoforlarının

absorpsiyon bantlarının birbiri ile örtüşmesi bunun başlıca nedenlerindedir. Nitel analiz için analizi yapılacak bilinmeyen madde saflaştırılıp uygun bir çözücüde çözülerek spektrumu alınır. Bu spektrum bilinen bileşiklerin aynı koşullarda çekilmiş spektrumları ile karşılaştırılır. Çözücü olarak ultraviyole spektrofotometri için bilinen çözücüler su, % 95' lik etanol, sikloheksan ve 1,4-dioksandır. Görünür alan için ise herhangi bir renksiz çözücü uygundur (Skoog ve ark., 1998; Gündüz, 2007; Ünlü, 2012).

4.3.2. Nicel analiz

Absorpsiyon spektroskopisi, nicel analizler için elverişli olan en yararlı ve en yaygın kullanılan araçlardan biridir. Sadece sağlık alanında tüm kantitatif tayinlerin % 95' inin ultraviyole/görünür alan spektrofotometri ile yapıldığı tahmin edilmektedir. Nicel analizde ilk şart analizi yapılacak maddenin nitel analizinin yapıp ne olduğunun tespit edilmesidir. Bu yöntemin önemli özellikleri şunlardır;

1. Hem organik hem de inorganik sistemlere yaygın uygulanabilirlik,
2. Analiz süresi kısa ve çabukluğu,
3. 10^{-4} M' dan 10^{-5} M' a kadar değişen tipik duyarlılık değerleri,
4. Her maddenin kendine özgü absorpsiyon spektrumu olduğu için yüksek seçiciliği,
5. İyi bir doğruluk,
6. İstenilen analiz değerlerine kolaylıkla ulaşılabilmesidir.

Aşağıdaki gruplardan bir veya birden fazlasını içeren bir organik bileşiğin spektrofotometrik tayini mümkün olmakla birlikte belirli sayıda inorganik tür de ışını absorpladığından doğrudan tayine elverişlidir. Bunlar arasında bazı geçiş metalleri sayılabilir.

- 1) Çifte bağ,
- 2) Üçlü bağ,
- 3) Nitro grubu,

- 4) Nitrozo grubu (-NO),
- 5) Azo grubu,
- 6) Amit grubu,
- 7) Karboksil grubu,
- 8) Karbonil grubu,
- 9) Fenol grubu,
- 10) Aromatik grup,
- 11) Ester grubu,
- 12) Ve diğerleri (Ünlü, 2012; Skoog ve ark., 2015)

5. ADSORPSİYON – BİYOSORPSİYON

Adsorpsiyon kendileriyle etkileşimde olan katı fazın yüzeyinde diğer fazdaki sıvı ya da gaz iyon, atom ve/veya moleküllerin yoğunlaşması ve derişiminin artması olarak tanımlanır. Daha basit tanımlanırsa atom, iyon veya moleküllerin katı yüzeyinde tutunmasına adsorpsiyon denir. Adsorpsiyon uygulaması maddenin sınır yüzeyindeki moleküller arasındaki kuvvetlerin farklılığından kaynaklanmaktadır. Adsorbat, yüzeye transfer olup konsantrasyonu artmış maddeye; adsorban ise moleküllerin yüzeyine transfer olduğu maddeye denir.

Boyar madde uzaklaştırmada adsorban seçimi çok önemli bir kriterdir. Anorganik adsorbanların kimyasal stabiliteleri yüksek iken, organik adsorbanların ise endüstri yan ürünlerinden ya da geri dönüşümlü malzemelerden oluşmaktadır.

Bazen adsorpsiyon ve absorpsiyon olayları karıştırılmaktadır. Absorpsiyonda absorplanan madde absorplayıcı maddenin içine doğru yayılır. Adsorpsiyon ise bir tutunma olayıdır ve sınır yüzeyinde bir birikme oluşur (Özdemir, 2008; Aslan, 2020).

5.1. Biyosorpsiyon

Biyosorpsiyon, canlı veya ölü biyokütle veya bunların türevlerini kullanan metaller, boyalar ve kokuya neden olan maddeler dahil organik ve inorganik türlerin ayırımı olarak tanımlanabilir. Bu biyokütle, fermantasyon endüstrilerinden veya deniz yosunlarından elde edilen ürünlerle biyolojik atık su arıtma tesislerinden elde edilen bakteri, mantar, yosun, çamur olabilir. Bu işlemde, adsorbanlar biyolojik materyallerdir ve çıkarma mekanizması esas olarak sorpsiyondur. 1980'lerden bu yana, biyosorpsiyon, ağır metallerin ve diğer kirleticilerin atık sudan uzaklaştırılması için sürekli olarak çalışılmaktadır, bu nedenle mevcut atık su arıtma proseslerinin değiştirilmesi veya tamamlanması için umut verici bir alternatif olabilir. Biyosorpsiyon, yeni teknolojilerin araştırılması sonucunda çeşitli biyolojik materyallerin metal bağlama kapasiteleri ile toksik metalleri uzaklaştırmanın alternatif bir yolu haline gelmiştir. Algler, bakteriler, mantarlar ve mayaların potansiyel metal

biyosorbentleri olduğu kanıtlanmıştır. Biyosorpsiyonun aşağıda belirtilen geleneksel yöntemlere göre başlıca avantajları:

- Düşük maliyetli bir yöntemdir;
- Yüksek verim sağlar;
- Kimyasal ve biyolojik çamuru en aza indirir;
- Ek besin gerektirmez;
- Biyosorbanın yenilenmesini sağlar;
- Ve metallerin geri kazanım olasılığıdır.

Biyosorpsiyon işleminde iki aşama vardır; bir katı faz (sorbent veya biyosorbent; biyolojik malzeme) ve çözünmüş bir tür (sorbit, metal iyonları) içeren bir sıvı faz (solvent, normalde su). Biyosorpsiyon bazı benzersiz özellikler gösterir. Yukarıda belirtildiği gibi, çözünmüş metalleri yüksek oranda seyreltik kompleks çözeltilerden etkili bir şekilde ayırabilir. Bu, biyosorpsiyonu yüksek hacimli düşük konsantrasyonlu karmaşık atık suların arıtılması için ekonomik bir alternatif haline getirir (Bükcü, 2014).

5.2. Biyosorpsiyon Çeşitleri

5.2.1. Fiziksel biyosorpsiyon

Fiziksel biyosorpsiyon, biyosorbentin yüzeye sadece zayıf Van der Waals kuvvetleri, hidrojen bağı ve dipol-dipol etkileşimler yoluyla geri dönüşümlü olarak gerçekleşen etkileşimler yoluyla yapıştığı bir biyosorpsiyon türüdür. Genellikle bir atık sudaki çözünmüş boya konsantrasyonunu hızlı bir şekilde düşürmek için etkili bir yöntem olarak kabul edilmektedir.

Fiziksel biyosorpsiyon süreci için biyosorpsiyon ısısı yaklaşık -20 kJ mol^{-1} civarındadır. Fiziksel biyosorpsiyon sırasında Van der Waals çekim kuvvetleri

etkindir. Düşük aktivasyon enerjisine sahiptir ve çok tabakalı olarak gerçekleşir (Kılıç, 2014; Balcı, 2018).

5.2.2. Kimyasal biyosorpsiyon

Fiziksel biyosorpsiyonun aksine, moleküller arasında karşılıklı elektron alış verişi veya paylaşımı olduğu ve bir kimyasal bağ oluşumu yoluyla bir yüzeye yapıştığı biyosorpsiyon türüdür. Kimyasal biyosorpsiyon süreci için biyosorpsiyon ısısı yaklaşık -200 kJ mol^{-1} civarındadır ve tek tabakalı olarak gerçekleşir. Yüksek aktivasyon enerjisine sahiptir (Kılıç, 2014; Eynur, 2016; Balcı, 2018).

Çizelge 5.1. Fiziksel ve kimyasal biyosorpsiyon arasındaki karşılaştırma

Fiziksel Biyosorpsiyon	Kimyasal Biyosorpsiyon
Kılcal damarlarda moleküler yoğunlaşma	Tek tabakalı olarak gerçekleşir
Kimyasal bağ yoktur	Kimyasal bağ vardır
Tersinir, desorpsiyon olabilir	Tersinir değildir
Seçici olmayan yüzey bağlantısı	Seçici yüzey bağlantısı

5.3. Biyosorpsiyon Sürecini Etkileyen Faktörler

Biyosorpsiyon sürecini etkileyen faktörler şunlardır:

- 1.) Sorbatın özellikleri
- 2.) Çözelti pH' ı
- 3.) Sıcaklık
- 4.) Etkileşen maddeler
- 5.) Biyosorbentin özellikleri
- 6.) Temas süresi

5.3.1. Sorbatın özellikleri

Sorbatın fizikokimyasal yapısı, biyosorpsiyon hızını ve kapasitesini büyük ölçüde etkiler. Çözünen maddenin çözünürlüğü biyosorpsiyon dengesini büyük ölçüde etkiler. Sorbat maddenin çözünürlüğü fazla olursa çözelti ortamında kalmak isteyeceğinden biyosorbent madde üzerinde biyosorplamasının azalması beklenir.

Sorbatın molekül büyüklüğü biyosorpsiyon için önemli bir parametredir. Biyosorbent madde seçilirken ilk olarak sorbat maddenin molekül büyüklüğüne bakılır ve biyosorbent madde buna göre seçilir. Sorbatın molekül büyüklüğü biyosorbent maddenin gözeneklerinden daha büyük ise sorbatın biyosorbentin aktif merkezlerine ulaşma ihtimali düşüktür (Kılıç, 2014; Yıldırım, 2016; Eynur, 2016).

5.3.2. Çözelti pH'ı

Çözeltinin pH'ı biyosorpsiyonun derecesini etkiler, çünkü biyosorbent yüzey yükünün dağılımı değişebilir. Biyosorbentin fonksiyonel grupların çözünmesinden dolayı pH'ın değişimi biyosorpsiyon işlemini etkilemektedir.

5.3.3. Sıcaklık

Bir diğer önemli parametre sıcaklıktır. Biyosorpsiyon reaksiyonları normalde ekzotermiktir; dolayısıyla, biyosorpsiyonun kapasitesi genellikle sıcaklık azaldıkça artarken biyosorpsiyon hızı artmaktadır. Sıcaklığın fazla olması sorbatın çözünürlüğünün artmasına ve iyonizasyonu etkileyeceği düşünülmektedir (Kılıç, 2014; Yıldırım, 2016; Eynur, 2016).

5.3.4. Biyosorbentin özellikleri

Biyosorbentin tanecik boyutu, gözenek yapısı ve yüzey alanı gibi fiziksel özellikleri biyosorpsiyon işlemini önemli derecede etkilemektedir. Biyosorpsiyon yüzeyde gerçekleşen bir olay olduğundan biyosorpsiyon kapasitesi geniş yüzey alanına sahip

bir biyosorbent için daha fazla molekülü yüzeyinde tutacağı için artacaktır. Katı daha ince bölünür ve gözenekli olursa biyosorbent birim ağırlık başına biyosorpsiyonu artar.

Örneğin, kullanılan birkaç aktif karbonun yüzey alanı atık su arıtımı için ortalama parçacık çapı yaklaşık 1.6 mm ve yoğunluğu 1.4 g / cm³ olmak üzere yaklaşık 1.000 m² / g'dır.

Biyosorbentin gözenek yapısı da biyosorpsiyon işlemi önemli ölçüde etkileyen parametrelerden biridir. Gözenek yarıçaplarına göre adsorbanların sınıflandırılması şu şekildedir:

- 25 nm'den büyük olanlar makro gözenekli,
- 25 - 1 nm arasında olanlar mezo gözenekli,
- 1- 0,4 nm arasında olanlar mikro gözenekli,
- 0,4 nm'den küçük olanlar submikro gözenekli

Sorbat moleküllerinin biyosorbent madde içine girmesine makro gözenekliler, mezo gözenekliler daha iç bölgelere kadar ilerlemesine imkan sağlarken, mikro gözenekliler ise genellikle moleküllerin tutulması işlemi gerçekleştirmektedir (Kılıç, 2014; Yıldırım, 2016; Eynur, 2016).

5.3.5. Temas süresi

Biyosorbentin üzerinde boş yerlerin fazla olmasından dolayı başlangıçta biyosorpsiyon işlemi çok hızlı gerçekleşir. Zamanın ilerlemesi ile biyosorbentin üzerinde sorbat maddenin birikmesinden dolayı biyosorbent üzerinde itici kuvvet uygulanır ve tutunma daha uzun sürer. Biyosorpsiyon hızı dengeye yaklaştıkça azalır ve bir noktada biyosorpsiyon hızı desorpsiyon hızına eşit olur. Sistem dengeye gelir ve biyosorpsiyonun zamanla değişmeyeceğini gösterir (Yıldırım, 2016).

5.4. Biyosorpsiyon Kinetik Modelleri

5.4.1. Yalancı-birinci-dereceden kinetik model

Lagergren ve arkadaşları (1898), biyosorpsiyon kapasitesine göre biyosorpsiyon hızına ilişkin en eski model olduğuna inanılan oksalik asit ve malonik asidin kömür üzerine sıvı-katı faz biyosorpsiyon kinetik sürecini tarif etmek için birinci dereceden bir oran denklemi sunmuştur.

$$\ln(q_d - q_t) = \ln q_d - k_1 t \quad (5.1)$$

q_d : Dengedeki biyosorpsiyon kapasitesi (mg g^{-1}),

t : Zaman (dk),

q_t : t anında biyosorplanmış sorbat miktarı (mg g^{-1})

k_1 : Yalancı birinci derece hız sabiti (dk^{-1})

$\ln (q_d - q_t) - t$ çizilen grafik negatif eğimli bir doğruyu verecektir. Bu doğrunun eğiminden hız sabiti k_1 , ordinatı kestiği noktadan da q_e değerleri hesaplanabilir (Eynur, 2016).

Biyosorpsiyon kapasitesine dayanan kinetik denklemleri çözelti konsantrasyonundan ayırt etmek için Lagergren'in birinci derece hız denklemine yalancı-birinci-derece denir.

5.4.2. Yalancı-ikinci-dereceden kinetik model

Ho ve McKay (1995), iki değerlikli metal iyonlarının turbo üzerine biyosorpsiyonunun kinetik bir sürecini tarif etmişlerdir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_d^2} + \frac{1}{q_d} t \quad (5.2)$$

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

q_d : Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg g⁻¹)

k_2 : Hız sabiti (g mg⁻¹ dk⁻¹)

Bu denklem metal iyonlarının, boyaların, herbisitlerin, yağların ve sulu çözeltilerin organik maddelerinin biyosorpsiyonuna başarıyla uygulanmıştır (Qiu ve ark., 2009).

5.4.3. Tanecik içi difüzyon kinetik modeli

Biyosorpsiyon, çözülmüş moleküllerin sulu fazdan biyosorbentin katı parçacıklarının yüzeyine taşınmasını ve daha sonra çözünen moleküllerin yavaş bir şekilde gözeneklerin içine difüzyonunu içeren çok aşamalı bir işlemdir. Gözenek içine ilerleme yavaş olacağı için hız belirleme aşamasının bu olacağı belirtilir (Tang ve ark., 2012).

$$q_t = k_p t^{0,5} + C \quad (5.3)$$

k_p :Parçacık içi dağılım hız sabiti (mg g⁻¹ dk^{-0.5})

C : Biyosorpsiyon işleminin tabaka kalınlığını gösteren sabit

Biyosorpsiyonun aşama aşama gerçekleşmesinden dolayı boyar maddelerin tanecik içi difüzyon modeli, çoklu doğrusal korelasyon gösterir (Hameed ve ark., 2008; Hameed ve ark., 2008).

5.5. Biyosorpsiyon İzoterm Modelleri

5.5.1. Langmuir izoterm modeli

Langmuir izotermi modeli, homojen yüzeylerde tek tabakalı biyosorpsiyonun gerçekleştiğini ve biyosorbe edilen moleküller arasında etkileşim olmadığını varsayar. Öncelikle gaz-katı faz biyosorpsiyonunu tanımlamak için tasarlanmış olan Langmuir biyosorpsiyonu ayrıca çeşitli biyosorbentlerin biyosorpsiyon kapasitesini ölçmek ve karşılaştırmak için kullanılır. Langmuir izotermi, biyosorpsiyon ve desorpsiyon (dinamik denge) oranlarını dengeleyerek yüzey kapsamını açıklar. Biyosorpsiyon,

biyosorbent yüzeyinin açık olan fraksiyonu ile orantılıyken, desorpsiyon, kaplanan biyosorbent yüzeyinin fraksiyonu ile orantılıdır.

$$\frac{c_d}{q_d} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{c_d}{q_m} \quad (5.4)$$

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

q_d : Dengedeki adsorpsiyon kapasitesi (mg g^{-1})

C_d : Dengedeki adsorpsiyon konsantrasyonu (mg g^{-1})

q_m : Biyosorbentin maksimum biyosorplama kapasitesi (mg g^{-1})

Langmuir izoterminin en önemli temel özelliği, R_L (birimsiz) olarak bilinen ayrılma faktörüdür (Ayawei, 2017).

Çizelge 5.2. R_L değerleri ve izoterm tipleri

R_L değerleri	İzoterm tipi
$R_L > 1$	İstemli olmayan
$R_L = 1$	Doğrusal
$0 < R_L < 1$	İstemli
$R_L = 0$	Tersinmez

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (5.5)$$

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

C_0 = Adsorbat başlangıç konsantrasyonu (mg L^{-1})

5.5.2. Dubinin-Radushkevich izoterm modeli

Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modeli, genellikle Gauss enerji dağılımına sahip biyosorpsiyon mekanizmasını heterojen yüzeylere eksprese etmek için

uygulanan ampirik bir adsorpsiyon modelidir. Bu izoterm sadece ara sorbat konsantrasyonları aralığı için uygundur, çünkü gerçekçi olmayan asimptotik davranış gösterir ve Henry'nin düşük basınç yasalarını öngörmez. Model, biyosorpsiyonun bir gözenek doldurma mekanizmasını izlediği yarı-deneysel bir denklemdir. Fiziksel biyosorpsiyon süreçleri için geçerli olan Van der Waals'ın kuvvetlerini içeren çok katmanlı bir karakter olduğunu varsayar ve mikro gözenekli sorbentlere gazların ve buharların biyosorpsiyonunu niteliksel olarak tanımlayan temel bir denklemdir. Genellikle metal iyonlarının fiziksel ve kimyasal biyosorpsiyonu arasında ayırım yapmak için uygulanır. Dubinin-Radushkevich izoterminin ayırt edici bir özelliği, sıcaklığa bağlı olmasıdır; dolayısıyla, farklı sıcaklıklardaki biyosorpsiyon verileri, potansiyel enerji karesine karşı biyosorbe edilen miktarın logaritmasının bir fonksiyonu olarak çizildiğinde, uygun veriler elde edilebilir (Ayawei, 2017).

$$\ln q_d = \ln q_m - \beta \times \varepsilon^2 \quad (5.6)$$

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

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

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

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

$$\varepsilon = RT \ln \left[1 + \frac{1}{c_d} \right] \quad (5.7)$$

R : Gaz sabiti ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

T : Mutlak sıcaklık (K)

C_d : Sorbat denge konsantrasyonu (mg L^{-1})

5.5.3. Freundlich izoterm modeli

Freundlich denklemi, doyumluk noktasında katı ve sulu fazlar arasındaki çözünen maddenin dağılımını tanımlamak için kullanılır. Freundlich denklemi, heterojenite

faktörü $1/n$ ile karakterize edilen ve heterojen sistemleri tanımlamak için kullanılan ampirik bir denklemdir.

$$\ln q_d = \ln K_p + \frac{1}{n} \ln C_d \quad (5.8)$$

C_d : Denge de çözültide adsorplanmadan kalan madde konsantrasyonu (mol L^{-1})

q_d : Denge de birim biyosorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mol g^{-1})

K_F : Deneysel olarak hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi (L g^{-1})

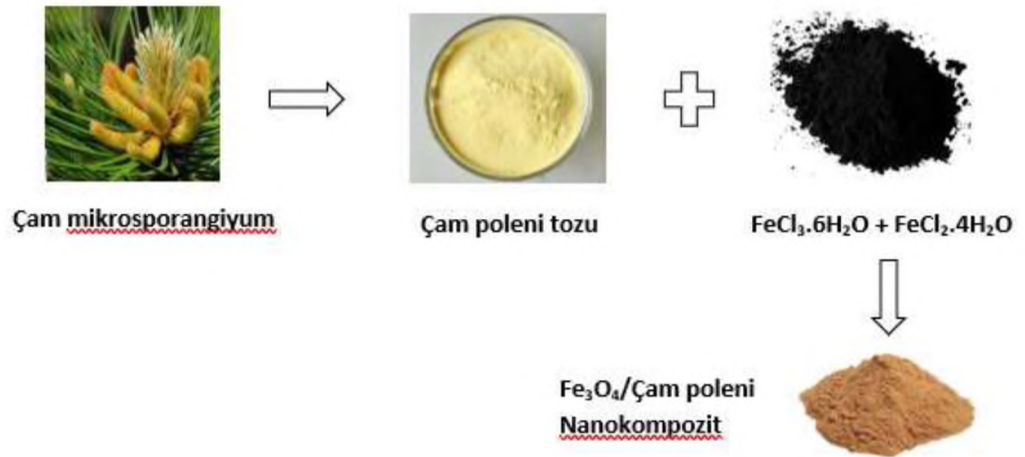
n : Adsorpsiyon şiddeti

$1/n$ değeri ($0 < 1/n < 1$) arasındaysa, izotermin elverişli olduğunu gösterir, $1/n = 0$ ise izotermin geri döndürülemez olduğunu ve $1/n > 1$ ise elverişsiz olduğunu gösterir. Biyosorpsiyon Freundlich izotermine uyarırsa biyosorpsiyonun, heterojen bir yapıda olduğunu ve çok tabakalı gerçekleştiğini gösterir (Esmail, 2018).

6. MATERYAL VE YÖNTEM

6.1. n-M/PPB'nin Hazırlanması

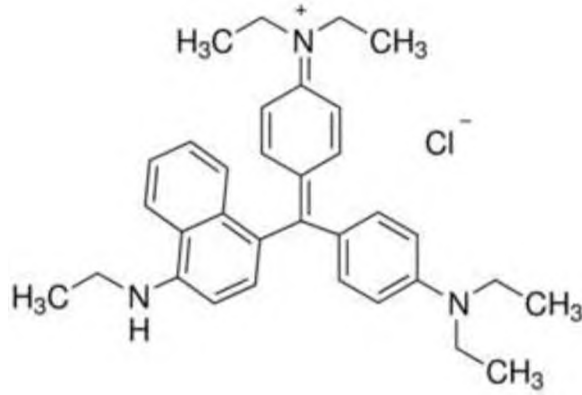
Çalışmada kullanılan pinus poleni Kastamonu'nun Tosya ilçesinde bulunan çam ağaçlarından toplanmıştır. 11,68 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve 4,3 g $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ tartılıp 200 mL suda 85°C ' de yüksek devirde çözülmüştür. Hazırlanan çözeltiliye 5 g polen eklenmiş ve 30 dk oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Ardından 20 mL %30' luk NH_3 çözeltisi 85°C ' de yavaş yavaş eklenerek 2 saat süreyle karıştırılmıştır (çözeltinin rengi turuncudan siyaha dönüşmüştür). Oluşan manyetik malzeme ultra saf su ile birkaç kez yıkandıktan sonra iki kez safsızlıkları gidermek için 0,02 M NaCl ile yıkanmıştır. Elde edilen manyetik biyosorbent vakum altında kurutma işlemi sonrasında kullanıma hazır hale gelmiştir (Madrakian, 2012).



Şekil 6.1 n-M/PPB'nin hazırlanması

6.2. Çözeltilerin Hazırlanması

VSM-BO boyarmaddesi (Şekil 5.2) Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Yapılan çalışmalarda kullanılan çözeltiler boyarmaddenin 1000 mg L^{-1} stok çözeltisinden saf su ile seyreltilerek hazırlanmıştır. Boya çözeltilerinin pH değerlerini ayarlamak için kullanılan NaOH ve HCl, Sigma – Aldrich firmasından temin edilmiştir.



Şekil 6.2. VSM-BO boyarmaddesinin molekül yapısı

6.3. Kullanılan Cihazlar

6.3.1. UV-Görünür bölge spektrofotometresi

Çalışmalarda kullanılan boyarmadde çözeltilerinin biyosorpsiyon öncesi ve sonrası konsantrasyonlarını ölçmek için Thermo Genesys 10S marka UV-Görünür Bölge Spektrofotometresi kullanılmıştır.

6.3.2. Saf su cihazı

Deneyleerde kullanılan saf suyun elde edilmesinde Labconco Water Pro PS model saf su cihazı kullanılmıştır.

6.3.3. Rotatör

Çalışmalarda boyarmadde ile biyosorbentin karıştırılması için Bio-RS 24 Model Mini Rotatör cihazı kullanılmıştır.

6.3.4. Santrifüj

Çalışmalarda katı ve sıvı fazları birbirinden ayırmak için Nüve NF 400 model santrifüj cihazı kullanılmıştır.

6.3.5. Analitik terazi

Çalışmada kullanılan maddelerin tartımları Mettler Toledo marka analitik terazide yapılmıştır.

6.3.6. Etüv

Çalışmalarda kullanılan çam poleninun kurutulması için Memmert UN110 model etüv kullanılmıştır.

6.3.7. pH metre

Çalışmalarda hazırlanan çözeltilerin pH ayarını yapmak için Mettler Toledo marka pH metre kullanılmıştır.

6.4. n-M/PPB biyosorbanının karakterizasyonu

6.4.1. Mössbauer Spektrometresi

Fe_3O_4 (manyetit) oksijen varlığında termodinamik açıdan kararsızdır. Oda sıcaklığında bekletildiğinde önce magemite ($\gamma-Fe_2O_3$) ve daha yüksek sıcaklıklarda ise hematite (Fe_2O_3) oksitlendiği bilinmektedir (Tang ve ark., 2003). Ayrıca, nano boyutlu olması kararlılığını azaltmakta ve büyük yüzey alanı sebebiyle magemite daha kolay oksitlenebilmesine yol açmaktadır (Scwertmann ve ark., 2006). Bu sebeple, Fe_3O_4 nanoparçacıkları (NP) için, herhangi bir oksidasyon ürününün oluşup oluşmadığının tespit edilmesi önemlidir. Manyetit ve magemitin XRD piklerinin her ikisi de kübik yapıdadır ve hemen hemen aynı açıda kristallenmektedirler. Bu nedenle, bu iki türü XRD yöntemi ile birbirinden ayırt etmek mümkün olmayabilir. Bu durumda manyetik Fe_3O_4 NP'larının ayrıntılı yapısını, manyetik özelliklerini ve oksidasyon durumunu belirlemede yetersiz kalan XRD tekniğine ek olarak demir içeren bileşiklerin incelenmesinde hassaslığı ve spesifikliği ile iyi bilinen, bir lokal ölçüm tekniği olan Mössbauer spektroskopisi tekniği kullanılmıştır.

NP'larındaki manyetik fazlar, sabit hızlanma modunda çalışan bir Wissel Mössbauer ölçüm sistemi kullanılarak tanımlanmıştır. Hız kalibrasyonu, bir Wissel MVC 450 model lazer kalibratörü (Wissenschaftliche Elektronik GmbH, Starnberg, Almanya) kullanılarak yapılmıştır. Ölçülen hız ayrıca oda sıcaklığında α -demir folyonun 57-Fe Mössbauer spektrumu ölçülerek doğrulanmıştır. Yaklaşık 0.3 g biyokompozit numunesi, ölçüm için 1 cm² kesit alanlı bir naylon numune tutucu içine yerleştirilmiştir. Harici manyetik alan uygulanmamıştır. Spektrum, Lorentzian fonksiyonlarına Win Normos-for-Igor yazılım paketi (ver. 6.36) kullanılarak uyumlandırılmış ve hyperfine parametreler; izomer kayma (IS), kuadrupol kayma (QS) ve mms-1 olarak ifade edilen çizgi genişliği (W) elde edilmiştir. İzomer kaymaları, oda sıcaklığında α -Fe'e göre verilmiştir.

6.4.2. Tanecik Boyut Dağılımı ve Zeta Potansiyeli Analizi

n-M/PPB'nin ortalama tanecik boyut dağılımı ve zeta potansiyeli (ζ) Zeta Sizer Nano (Nano ZSP; Malvern Panalytical Ltd, Malvern, UK) cihazı kullanılarak foton korelasyon spektroskopisi (DLS) yöntemi ile ölçülmüştür. Bu amaçla biyompozit malzeme, 100 $\mu\text{g mL}^{-1}$ süspansiyonlar halinde hazırlanmıştır ve sonike edilmiştir. Ölçümler, 25 °C'lik ortam sıcaklığında tek kullanımlık küvetlerde yapılmıştır. Toplam 13 ardışık ölçüm yapılarak, yoğunluğa göre boyut dağılımını oluşturmak için negatif olmayan bir en küçük kareler algoritması kullanılmıştır. Yoğunluk verileri daha sonra, ilgili popülasyonda temsil edilen örneğin yüzdesini gösteren, her büyüklükteki popülasyonun nispi miktarlarını karşılaştırmak için bir kütle veya hacim dağılımına dönüştürülmüştür.

6.4.3. BET Analizi

Biyokompozitin spesifik yüzey alanı Brunauer-Emmett-Teller cihazı (BET; Quantachrome Autosorb®iQ-Chemi, ABD) kullanılarak 77 K'da N₂ adsorpsiyon izotermlerinden Brunauer-Emmett-Teller (BET) denklemi kullanılarak hesaplanmıştır. Gaz adsorpsiyon ölçümünden önce numunenin vakum altında 200

°C'de 12 saat gazı giderilmiştir. Adsorpsiyon verileri, göreceli bir basınçta elde edilmiştir.

6.4.4. SEM Yüzey Morfolojisi ve Boyut Analizi

n-M/PPB'nin yüzey morfolojisi ve boyutu taramalı elektron mikroskobu (SEM; FEI Model Quanta 450 FEG, Hillsboro, OR, USA) kullanılarak görüntülenmiştir. Görüntüler 15 kv hızlandırma gerilimi altında 20000X ve 80000X büyütme altında fotoğraflanmıştır.

6.4.5. FT-IR Analizi

Biyokompozit malzemenin moleküler tanımlamasının yapılması için Thermo Scientific marka, Nicolet 6700 model Fourier Transform Infrared Spektroskopisi cihaz kullanılmıştır. Hazırlanan biyokompozit malzemenin biyosorpsiyon öncesi ve sonrası FT-IR analizi yapılmıştır.

6.5. Biyokompozit malzemenin biyoyumluluk çalışmaları (MTT)

MTT [3-(4,5-dimetiltiyazol-2-il)-2,5-difeniltetrazolyum bromid] testi, canlı hücrelerin suda çözünür özellikteki tetrazolyum tuzunu çözünmeyen formazan kristallerine dönüştürme kabiliyetini belirleyen kolorimetrik bir testtir. Tetrazolyum tuzları NADH ve NADPH gibi oksitlenmiş substratlardan ya da uygun enzimlerden elektron alırlar. MTT mitokondriyal elektron transfer sistemindeki ubikinon ve sitokrom b & c bölgelerinde indirgenir ve bu indirgenme metabolik olarak aktif canlı hücrelerin mitokondrilerinde bulunan süksinat dehidrogenaz enzimi tarafından katalizlenir. Bu reaksiyon sarı renkteki tetrazolyum tuzlarının mavi-mor renkteki formazan kristallerine dönüşümüne sebep olur.

MTT testi için, L929 fibroblast American Type Culture Collection (ATCC) hücre hattına ait hücreler, 96 kuyucuklu plakalara ekilerek 37 °C, %5 CO₂ ortamında 80% konfluent olana kadar inkübe edilmiştir. Konfluent hale gelen hücreler farklı

konsantrasyonlarda (1-100 mg mL⁻¹ aralığında) biyokompozit malzeme ile 24 saat boyunca muamele edilmiştir. Süreç sonunda 1 mg mL⁻¹ MTT çözeltisi kuyucuklara eklenerek plakalar 3 saat boyunca kültür koşullarındaki etüvde bekletilmiştir. 3 saatin sonunda kuyucuklara izopropil alkol eklenerek deney sonlandırılmış ve oluşan renk değişimi spektrofotometrede 570-650 nm dalga boyunda ölçülerek negatif kontrole göre % canlılık değerleri hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Canlılık} = \frac{(\text{Absorbans Biyokompozit} - \text{Absorbans Kör})}{(\text{Absorbans Kontrol} - \text{Absorbans Kör})} \times 100$$

6.6. Biyosorpsiyon İçin Optimum Koşulların Belirlenmesi

Maksimum boyarmadde biyosorpsiyon koşullarını belirlemek için pH, biyosorbent miktarı, temas süresi, başlangıç sorbat derişimi, tuz etkisi ve biyosorpsiyon - desorpsiyon döngüsü kesikli sistemde incelenmiş ve optimum koşullar belirlenmiştir. Gerçek atık su ile biyosorpsiyon çalışması kesikli sistemde optimum koşullar altında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen veriler kinetik ve izoterm modelleri ile değerlendirilmiştir.

6.6.1. pH etkisi

pH' ın biyosorpsiyon kapasitesi üzerine etkisini incelemek için pH 1-10 aralığında çalışılmıştır. Çözeltilerin pH'ı 0.1 M NaOH ve 0.1 M HCl kullanarak ayarlanmıştır. Sorbat derişimi 25 mg L⁻¹ olarak seçilmiştir. pH' ı istenen değerlere ayarlanmış olan çözeltilerden 10 mL' lik kısımlar alınarak 0,1 g n-M/PPB ile rotatörde 1 saat süre ile karıştırılmıştır. Manyetik biyosorbantı içeren boya çözeltilerinin katı ve sıvı kısımları manyetik dekantasyonla birbirinden ayrılmıştır. Sıvı fazda, boyanın maksimum dalga boyu olan 619 nm de UV- spektrofotometre ile boyarmadde tayinleri yapılmıştır.

6.6.2. Biyosorbent miktarının belirlenmesi

Biyosorbent miktarının etkisi, 10 mL'lik boya çözeltisi (optimum pH, 25 mg L⁻¹) ile temas halindeki biyosorbent miktarını 0.01-0.2 g arasında değiştirerek oda sıcaklığında, 1 saat temas süresinde araştırılmıştır. Santrifüjlendikten sonra katı ve sıvı faz birbirinden ayrılmış ve UV ölçümleri sıvı fazda gerçekleştirilmiştir.

6.6.3. Temas süresinin etkisi

Temas süresinin boyarmaddenin biyosorpsiyonuna etkisini belirlemek için, optimum pH ve biyosorbent miktarında, 5-90 dk zaman aralığında 10 mL boya çözeltisi ile çalışılmıştır.

6.6.4. Tuz Etkisi

Atık sular kaynağına bağlı olarak yüksek derişimlerde tuz içerebilmektedir. Bu sebeple tuz derişiminin boya biyosorpsiyonuna etkisi incelenmiştir. Bu amaçla 0,01-0,15 M aralığında sodyum klorür (NaCl) içerecek şekilde VSM-BO çözeltileri hazırlanarak, belirlenen optimum koşullarda biyosorbent ile etkileştirilerek sıvı fazlarda boyarmadde tayinleri yapılmıştır.

6.6.5. Sorbat derişimi

Başlangıç sorbat konsantrasyonu etkisinin belirlenmesi için, optimum çalışma şartlarında boya çözeltisinin 5-1000 mg L⁻¹ aralığında değişen derişimlerinde çalışılmıştır. Karışım manyetik dekantasyonla ayrıldıktan sonra sıvı fazda boyarmadde tayini yapılmıştır. Elde edilen denge verileri izoterm modelleri ile değerlendirilmiştir.

6.6.6. Biyosorpsiyon-desorpsiyon döngüsü

Biyosorpsiyon çalışması optimum çalışma şartlarında, kesikli sistemde gerçekleştirilmiştir. Daha sonra süpernatant ayrılarak çökelti birkaç kez saf su ile

yıkanmıştır. Desorpsiyon işlemi için çökelti ile 10 mL 0,1 M derişimindeki NaOH çözeltisi 1 saat süre ile temas ettirilmiştir. Biyosorpsiyon-desorpsiyon döngüsünün 10 tekrarlı olarak yapılmıştır.

6.6.7. Gerçek atık su uygulaması

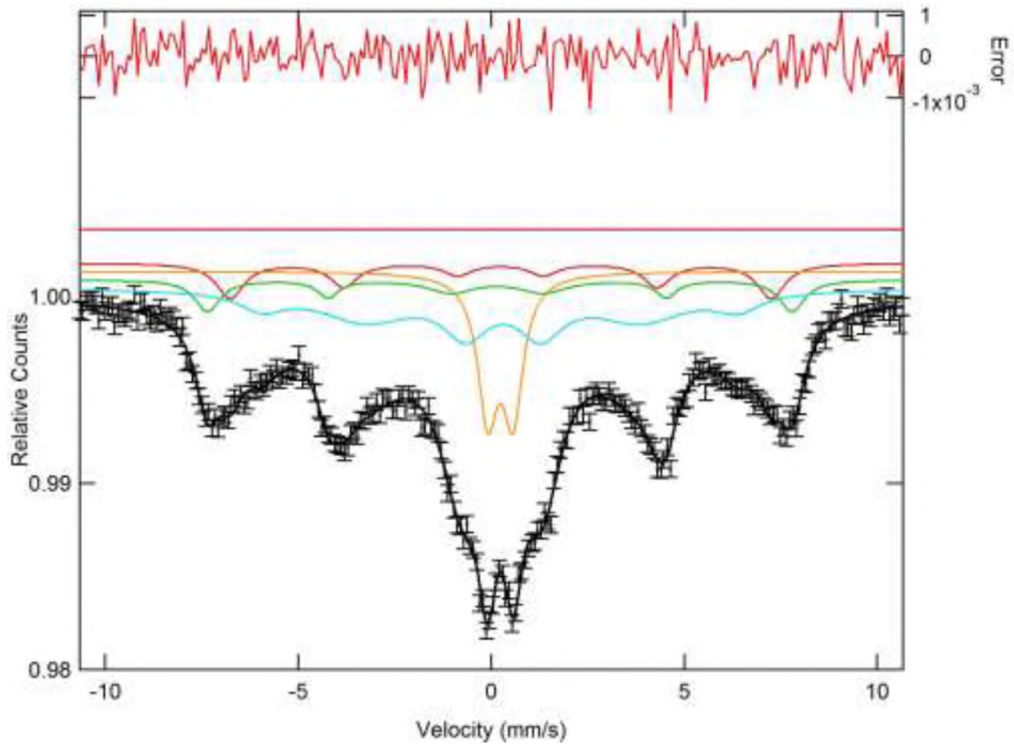
Kesikli sistemde, gerçek atık su ortamında VSM-BO boyar maddesinin biyosorpsiyonu araştırılmıştır. Bu amaçla 25 mg L⁻¹ VSM-BO boyar maddesi içeren gerçek atık su çözeltisi ile optimum koşullarda biyosorpsiyon çalışması gerçekleştirilmiştir.

7. SONUÇLAR

7.1. Karakterizasyon Çalışmaları

Çalışmada kullanılan biyokompozit malzemenin karakterizasyonu Mössbauer spektroskopisi, Taramalı elektron mikroskopu (SEM), Fourier dönüşümlü kızılötesi (FT-IR) spektroskopisi, yüzey alanı analizi (BET) ve Zeta Potansiyeli ile gerçekleştirilmiştir.

7.1.1. Mössbauer Spektroskopisi Sonuçları



Şekil 7.1 n-M/PPB'nin Mössbauer Spektrumu

Numune spektrumu üç manyetik zeeman altılısı ve bir paramanyetik ikiliden oluşmaktadır. Daha küçük izomer kaymaya sahip en büyük aşırı ince (hyperfine) manyetik alan, tetrahedral A bölgesindeki Fe^{3+} iyonlarının varlığını gösterirken, daha küçük aşırı ince manyetik alana sahip diğer altılı spektrum, oktahedral B bölgesindeki Fe^{3+} iyonlarının varlığını kanıtlamaktadır (Joseyphus ve ark., 2006). Yapıdaki ikililer

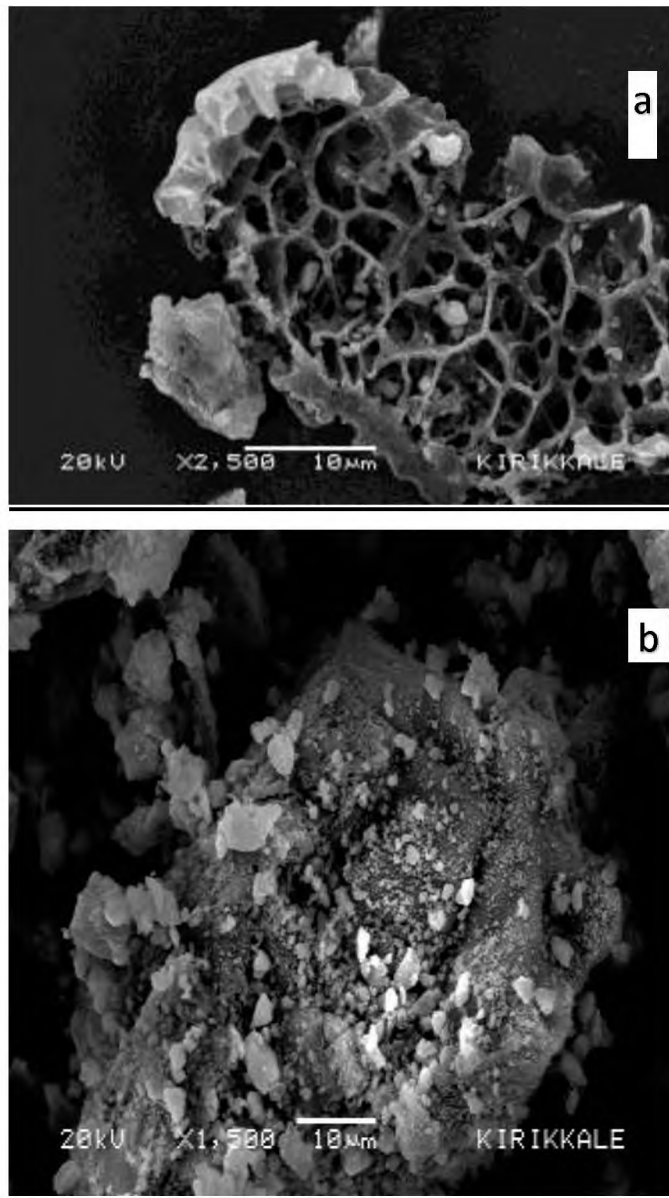
Fe atomlarının paramanyetik ya da süperparamanyetik davranışını belirtir. Mössbauer spektrumlarında paramanyetik fazın varlığı Fe iyonlarının bir kısmının manyetik olarak düzenli spin sergileyen bir kaç yakın komşuya sahip olmasından kaynaklanıyor olabilir (Dobson ve ark., 1970) fakat 6'lı manyetik spektrum deseninin varlığı A ve B alt örgülerindeki manyetik iyonlar arasındaki süper değiş-tokuş etkileşimi nedeniyledir (Ok ve ark., 1990). A bölgesi aşırı ince alanının B bölgesinden daha yüksek değere sahip olmasının nedeni, $Fe^{3+}-O^{2-}$ -bağının daha az kovalent nitelikteki doğası ile ilgilidir (Lakshamn ve ark., 2006). B bölgesi alt spektrumunun, B bölgesinde iki farklı ortamdaki Fe^{3+} iyonları ile ilişkili B1 ve B2 olmak üzere iki altlıktan oluştuğu bulunmuştur (Joseyphus ve ark., 2006). Kimyasal izomer kayması, nükleer yarıçaptaki değişiklik ve değişen kimyasal ortamlar nedeniyle oluşur. Manyetik olarak düzenli fazda, Fe değerinin esas olarak izomer kayması ile ayırt edilmesi gerektiği iyi bilinmektedir (Fe^{2+} için $0.6-1.7 \text{ mms}^{-1}$, Fe^{3+} için $0.05-0.5 \text{ mm}^{-1}$ ve Fe^{4+} için $-0.15-0.05 \text{ mm}^{-1}$) (Hodges ve ark., 2000). Bu nedenle izomer kayma değerleri, A ve B'deki Fe^{3+} yük durumunun özelliklerini yansıtır. Q.S değeri, kristal kafesin simetrisi ve yerel bozulmaları hakkında bilgi sağlayabilir. Gözlemlenen A ve B bölgeleri için gözlemlenen Q. S değerleri ihmal edilebilir. Bu, kristal yapının kübik simetriye sahip olduğunu gösterir.

Çizelge 7.1 Biyokompozit malzemenin Mössbauer Spektrumuna ait parametreler (H_{hf} : aşırı ince manyetik alan. I.S: izomer kayma Q.S: kuadrupol yarıma. W: çizgi genişliği h. R_A : Nispi alan)

Örnek	Spektral Bileşen	I.S. (± 0.01) (mm s^{-1})	Q.S. (± 0.02) (mm s^{-1})	H_{hf} (± 0.1) (T)	Alan (%)
Biyokompozit	Sx- A: Fe^{+3}	0.296	0.066	46.968	18.361
	Sx- B ₁ : Fe^{+3}	0.354	0	43.477	12.385
Malzeme	Sx- B ₂ : Fe^{+3}	0.378	-0.077	38.231	56.15
	Db: Fe^{+3}	0.343	0.655	-	13.104

7.1.2. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM)

n-M/PPB'nin biyosorpsiyon öncesi ve sonrası çekilen taramalı elektron mikroskopisi görüntüleri Şekil 7.2 a ve b'de verilmiştir. Şekilden 7.2 a'da görüldüğü gibi biyosorbentin yüzeyi oldukça gözenekli bir yapıya sahiptir.



Şekil 7.2. n-M/PPB'nin biyosorpsiyon a) öncesi b) sonrası SEM görüntüsü

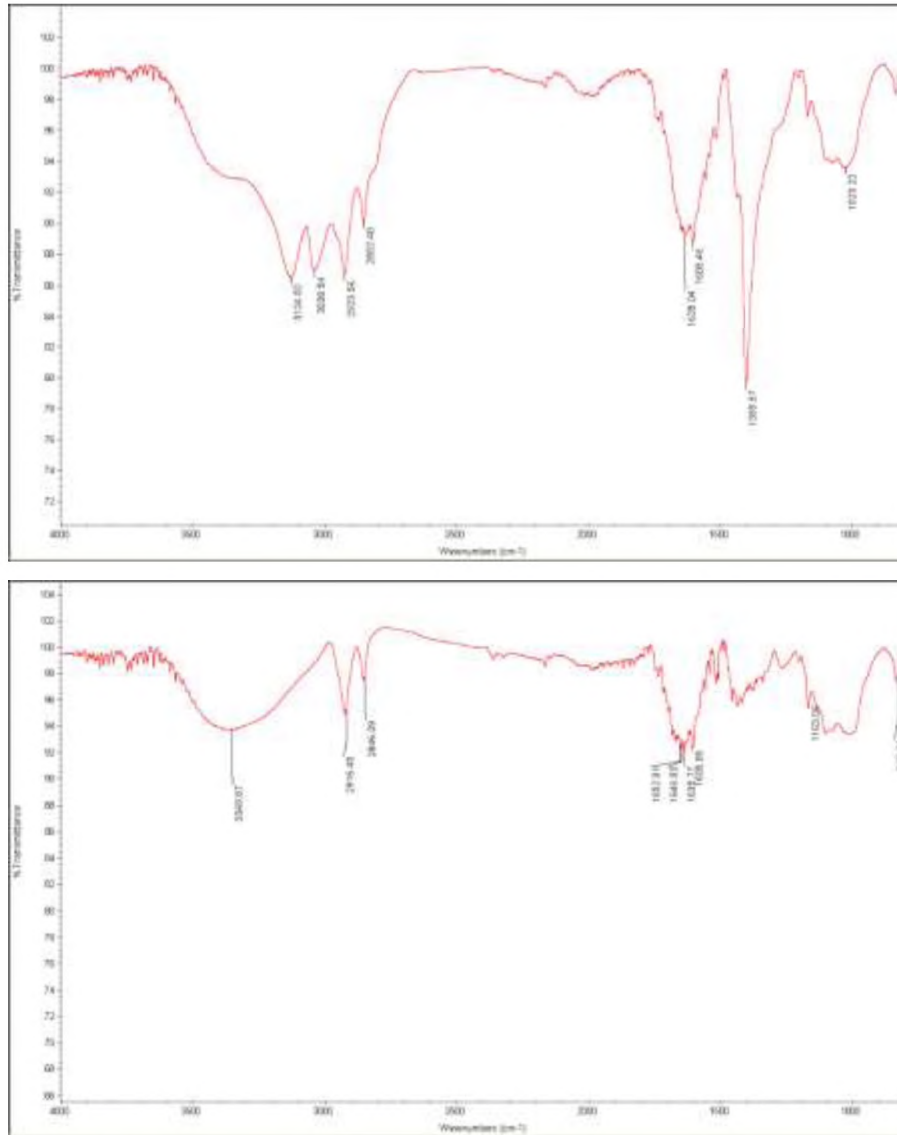
Biyosorpsiyon sonrası biyokompozitin SEM görüntülerine bakıldığında (Şekil 7.2 b) n-M/PPB'nin bağlanma bölgelerinin büyük bir kısmının boya molekülleri ile kaplandığı açıkça görülmektedir.

7.1.3. FT-IR Analizi

Çalışmalarda kullanılan n-M/PPB biyosorbanın fonksiyonel grupların varlığını ve etkinliğini yorumlayabilmek ve değerlendirmek için FT-IR analizi yapılmıştır. Biyosorpsiyon öncesi ve sonrası FT-IR spektrumu Şekil 7.3 a ve b'de verilmektedir. Şekil 7.3 a' da biyosorpsiyon öncesi FT-IR spektrumu incelendiğinde $2923 - 2852 \text{ cm}^{-1}$ bölgesindeki pikler alifatik CH_3 , CH_2 gruplarının asimetrik ve simetrik C-H gerilme titreşimleri piki, 3124 ve 3038 cm^{-1} alkenil ya da aromatik C-H gerilme titreşimleri piki, 1605 ve 1635 cm^{-1} dalga boylarında alkenlerdeki ya da aromatik halkadaki C=C eğilme piki, 1339 cm^{-1} dalga boyunda alkanlardaki C-H gerilme titreşimi piklerini temsil etmektedir (Skoog ve ark.,1998; Tzvetkov ve ark., 2017; Lutzke ve ark., 2020; Ceylan ve ark., 2020). 1026 cm^{-1} dalga boyundaki pik ise C-OH yan gruplarının bükülme titreşim piki olarak yorumlanabilir (Zhou ve ark., 2018).

Şekil 7.3 b' de VSM-BO boyarmaddesinin biyosorpsiyonundan sonraki FT-IR spektrumu incelendiğinde, pik yüksekliklerinde azalma olduğunu, bazı pik yüksekliklerinin kaybolduğunu ve pik konumlarında bazı değişiklikler olduğu görülmektedir. 3349 cm^{-1} dalga boyundaki geniş bant OH^- grubu varlığına işaret etmektedir (Wei ve ark., 2012). $2916 - 2846 \text{ cm}^{-1}$ bölgesindeki pikler alifatik CH_3 , CH_2 gruplarının asimetrik ve simetrik C-H gerilme titreşimleri piki, 1605 , 1635 , 1646 ve 1652 cm^{-1} dalga boylarında alkenlerdeki ya da aromatik halkadaki C=C eğilme piklerini temsil etmektedir. FT-IR spektrumunda 1200 cm^{-1} ' den 600 cm^{-1} ' e kadar olan bölge parmak izi bölgesi denilen ve numunenin yapısındaki ve geometrisindeki küçük farklılıkların bu bölgedeki absorpsiyon piklerinin görünüşünü ve dağılışını önemli ölçüde değiştirir (Skoog ve ark., 1998). 825 cm^{-1} dalga boyundaki pik C-Cl gerilme titreşimidir (Janakiraman ve ark., 2015). Bu pik VSM-BO boyarmaddesinin yapısında bulunan Cl'ün n-M/PPB biyosorbanına bağlandığını göstermektedir.

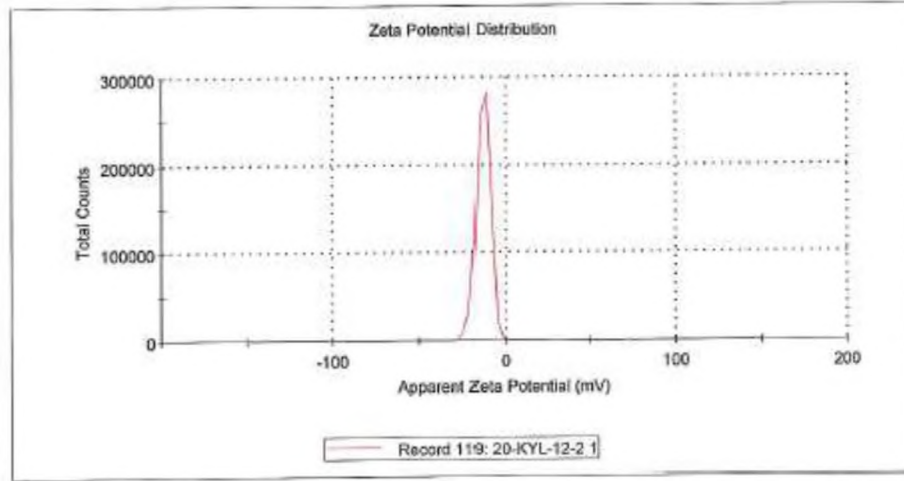
Biyosorpsiyondan sonraki pik azalmaları, n-M/PPB biyosorbanının yüzeyinde VSM-BO güçlü bir karakteristik biyosorpsiyonunun olduğunu ortaya koymaktadır.



Şekil 7.3. n-M/PPB 'nin a) biyosorpsiyon öncesi b) biyosorpsiyon sonrası FTIR analizi

7.1.4. BET ve Zeta Potansiyeli Analizi

n-M/PPB 'nin BET ve Zeta Potansiyel analizi ölçüm sonuçları Çizelge 7.2'de verilmiştir.



Şekil 7.4. n-M/PPB ‘nin Zeta Potansiyel dağılım grafiği

Hazırlanan nanokompozit malzemenin BET yüzey alanı analizi verileri (Çizelge 7.2) yüksek bir yüzey alanına sahip olduğunu göstermektedir. n-M/PPB ‘nin zeta potansiyel dağılım grafiği (Şekil 7.4) incelendiğinde, öbekenme/agregat oluşturma potansiyeli bulunduğu görülmüştür. Ayrıca zeta potansiyel değeri ile yüzey yükü negatif olarak belirlenmiştir.

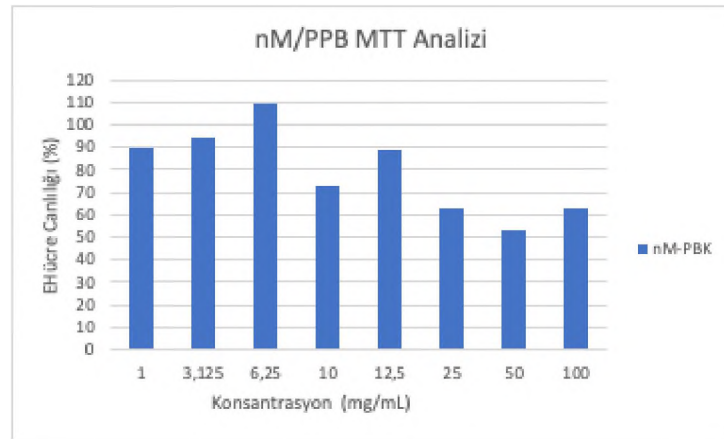
Çizelge 7.2 n-M/PPB ‘nin BET ve Zeta Potansiyel analizi ölçüm sonuçları

BET yüzey alanı (m ² /g)	43,181
Zeta Potansiyel (mV)	-13,1

7.1.5. MTT

n-M/PPB’nin MTT sitotoksosite analizi sonuçları Şekil 7.5’de verilmiştir. Fibroblast hücrelerinin farklı konsantrasyonlarda biyokompozit ile 24 saat boyunca etkileştirilmesi sonucunda hücre canlılığı verileri incelendiğinde, biyokompozitin yüksek konsantrasyon değerlerinde bile hücre canlılığı değerlerini %50 nin altına

düşürmediği görülmüştür. 6.25 mg mL⁻¹ konsantrasyonda hücre canlılığı değerleri kontrol hücrelerinin üzerinde olduğu görülmüştür. 25 mg ve daha yüksek konsantrasyon değerlerinde hücre canlılığının %50-60 arasına gerilediği belirlenmiştir. Hazırlanan biyokompozitin 1 - 6,25 mg aralığında güvenle kullanılabilir olduğu ve hücrelerde herhangi bir sitotoksik yanıt oluşturmadığı belirlenmiştir.



Şekil 7.5 n-M/PPB'nin MTT analiz grafiği

7.2. Kesikli Sistemde n-M/PPB ile VSM-BO Biyosorpsiyonu

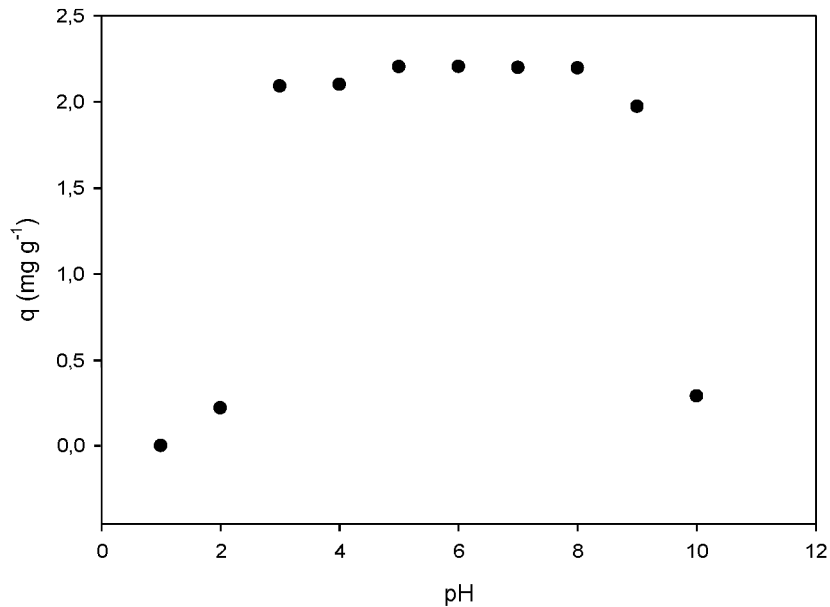
n-M/PPB ile VSM-BO biyosorpsiyonunda en yüksek boyarmadde giderimi için kesikli sistemde; pH, biyosorbent miktarı, temas süresi, iyonik şiddet, sorbat derişimi, biyosorpsiyon-desorpsiyon ve gerçek atık su uygulaması gibi parametrelerin biyosorpsiyon kapasitesine etkileri incelenmiştir. Elde edilen deneysel bulgular kinetik ve izoterm modelleri ile değerlendirilmiştir.

7.2.1. pH etkisi

Çözelti pH'ı, boyarmadde moleküllerinin biyosorpsiyonunu etkileyen önemli bir kontrol parametresidir. Düşük pH'larda, boyarmadde çözeltisi pozitif olarak yüklenir, böylece H⁺ iyonları pozitif boya katyonları ile etkili bir şekilde rekabet eder, bu da biyosorbe edilen boyarmadde miktarında bir azalmaya neden olabilir. pH arttığı zaman H⁺ iyonlarının rekabet etme gücü azalacak ve boyarmadde biyosorpsiyonu artacaktır.

Boya çözeltilerinin pH'ı 1-10 aralığında değiştirilerek biyosorpsiyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Şekil 7.6'dan da görüldüğü üzere, pH 4'ten sonra biyosorpsiyon kapasitesinde önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. Optimum pH boyarmadde çözeltisinin orijinal pH değeri olan 7,26 seçilmiştir.

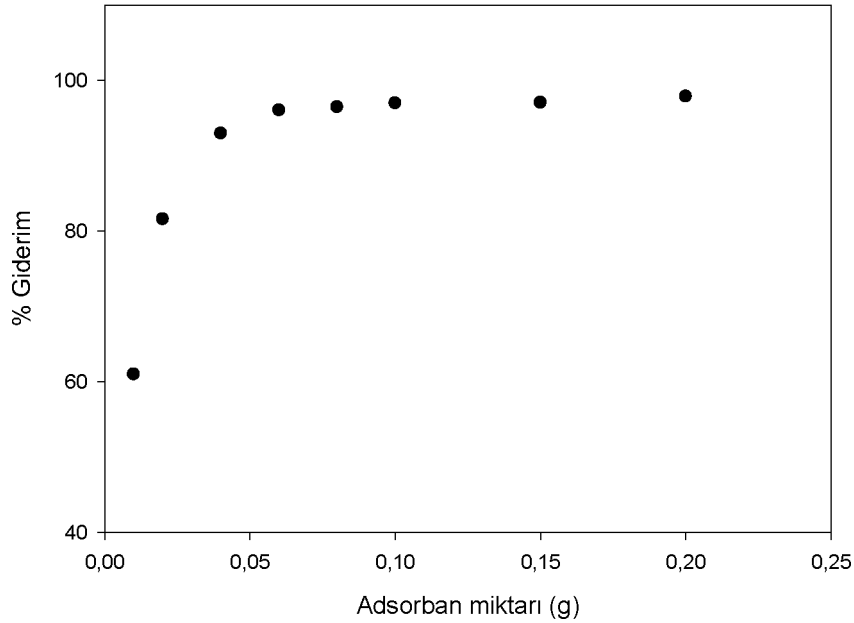
Çözeltinin düşük pH'larında biyosorpsiyon kapasitesinin düşük olması n-M/PPB'nin fonksiyonel grupları ile boya molekülleri arasındaki elektrostatik etkileşimle açıklanabilir. Düşük pH'larda ortamdaki proton konsantrasyonunun artması nedeniyle biyosorbent yüzeyindeki pozitif yük yoğunluğu artmaktadır. Aynı şekilde daha yüksek pH'larda hidroksil iyonlarının konsantrasyonu arttığından dolayı katyonik boya maskelenmekte ve biyosorpsiyon kapasitesinde düşüş meydana gelmektedir. Düşük pH'larda biyosorbentin yüzeyindeki pozitif yük yoğunluğunun artması ile boyarmadde yüzeyindeki pozitif yüklerin elektrostatik olarak birbirini itmesi sebebiyle düşük pH değerlerinde biyosorpsiyon kapasitesi azalmaktadır.



Şekil 7.6 n-M/PPB üzerine VSM-BO biyosorpsiyonuna pH'ın etkisi

7.2.2. Biyosorbent miktarının etkisi

Biyosorpsiyon koşullarına n-M/PPB miktarının etkisi 0,01-0,20 g aralığında araştırılmıştır. Şekil 7.7'den de anlaşılacağı gibi, biyosorbent miktarının 0,01 g'dan 0,06 g' a artırılması ile biyosorpsiyon kapasitesinin arttığı ve daha sonrasında da sabit kaldığı görülmektedir. Bu sonuçlar, artan biyosorbent miktarı ile daha fazla biyosorpsiyon bölgesinin mevcut olmasından kaynaklanmaktadır. Optimum biyosorbent miktarı 0,06 g olarak belirlenmiş ve bundan sonraki kesikli sistem çalışmalarında bu biyosorbent miktarı kullanılmıştır.



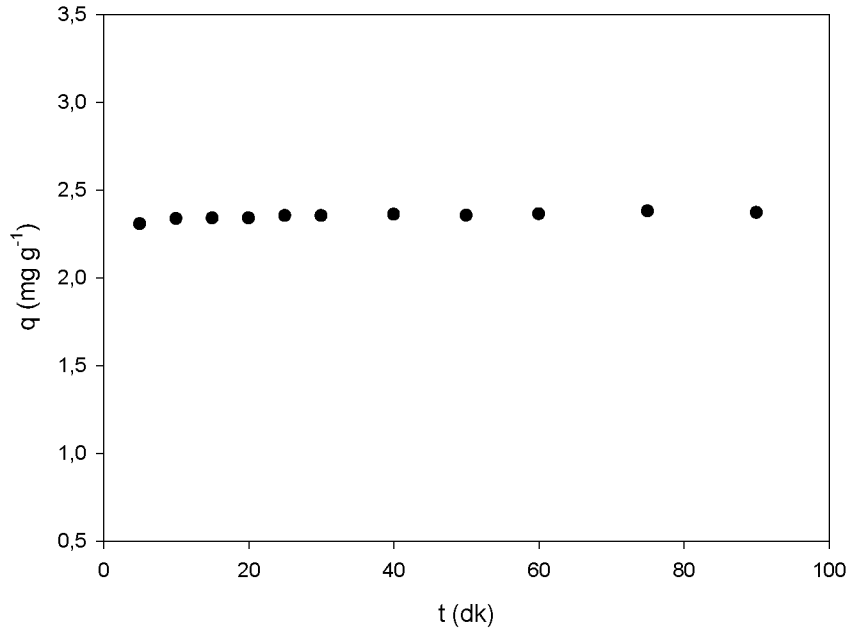
Şekil 7.7 n-M/PPB üzerine VSM-BO biyosorpsiyonuna biyosorbent miktarının etkisi

7.2.3. Temas süresinin etkisi

Temas süresinin biyosorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi, düşük maliyetli bir biyosorpsiyon sisteminde önemli bir rol oynar. Temas süresinin etkisi 5-90 dakika arasında değişerek araştırılmıştır.

Şekil 7.8'den de görüldüğü gibi biyosorpsiyon dengesi 5 dk gibi kısa bir sürede kurulmuştur. Dengenin bu kadar kısa bir sürede kurulması biyosorpsiyon koşulları için

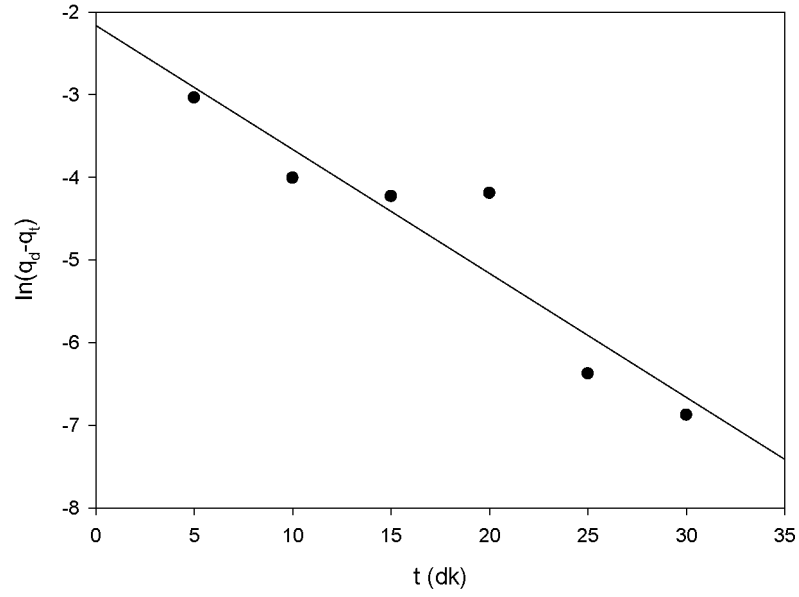
oldukça önemlidir. Bundan sonraki çalışmalar için optimum temas süresi 5 dk olarak belirlenmiştir.



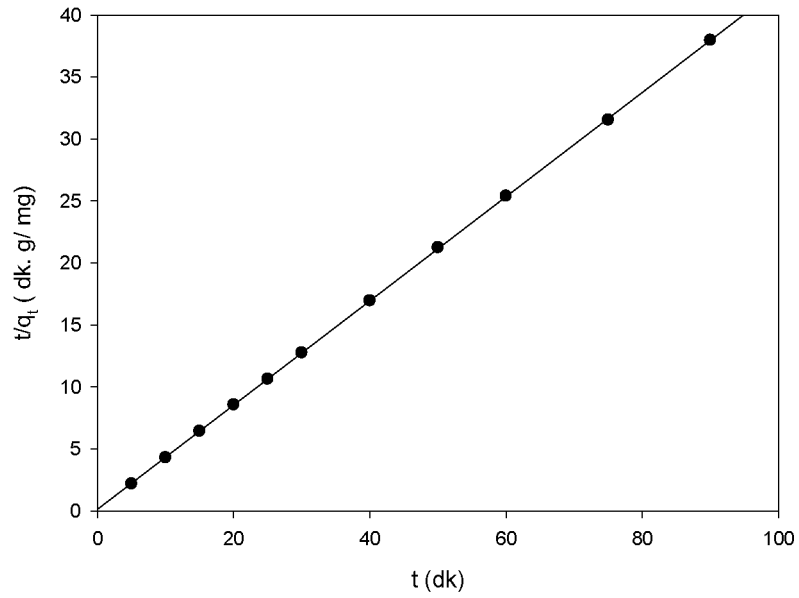
Şekil 7.8 n-M/PPB üzerine VSM-BO biyosorpsiyonuna temas süresinin etkisi

7.2.4. Biyosorpsiyon kinetiği

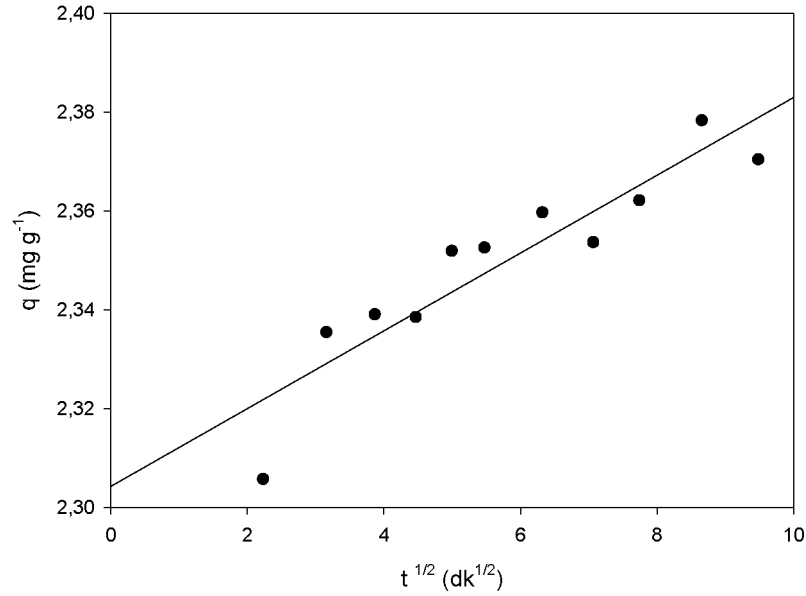
VSM-BO boyarmaddesinin biyokompozit üzerine biyosorpsiyon mekanizmalarını belirlemek amacıyla, deneysel çalışmadan elde edilen biyosorpsiyon verilerine üç farklı kinetik model; yalancı-birinci-dereceden, yalancı-ikinci-dereceden ve tanecik içi difüzyon kinetik modelleri uygulanmıştır. Deneysel veriler ile modelin öngördüğü değerler arasındaki uygunluk, korelasyon katsayıları (r^2 değerleri 1'e yakın veya 1'e eşit) ile ifade edilir. Yüksek bir r^2 değeri, modelin VSM-BO boyarmaddesinin biyosorpsiyonunun kinetiğini başarıyla tanımladığını gösterir. Uygulanan kinetik modeller aşağıda verilmiştir:



Şekil 7.9 n-M/PPB üzerine VSM-BO biyosorpsiyona yalancı-birinci-dereceden kinetik grafiği



Şekil 7.10 n-M/PPB üzerine VSM- biyosorpsiyona yalancı-ikinci-dereceden kinetik grafiği



Şekil 7.11 n-M/PPB üzerine VSM-BO biyosorpsiyona tanecik içi difüzyon kinetik grafiği

n-M/PPB üzerine VSM-BO boyarmaddesinin biyosorpsiyonuna ait Lagergren yalancı birinci dereceden hız ifadesinden (Eşitlik 4.1) elde edilen $\ln(q_d - q_t)$ değerlerinin t 'ye karşı grafikleri Şekil 7.9'da, yalancı ikinci dereceden hız ifadesinden (Eşitlik 4.2) elde edilen t/q_t değerlerinin t 'ye karşı grafikleri Şekil 7.10'da, tanecik içi difüzyon modeli Eşitlik 4.3'den elde edilen q_t değerlerinin $t^{1/2}$ 'ye karşı grafikleri Şekil 7.11'de verilmiştir. Çizelge 7.3'deki veriler bu grafiklerin eğim ve kesimlerinden bulunan kinetik parametrelerdir.

Çizelge 7.3 n-M/PPB üzerine VSM-BO biyosorpsiyonu için kinetik parametreler

Yalancı-birinci-dereceden		Yalancı-ikinci-dereceden		Partikül-içi-difüzyon	
q_e (mg g ⁻¹)	0,115	q_e (mg/g)	1,161	C (mg/g)	2,304
k_1 (dk ⁻¹)	$1,50 \times 10^{-1}$	k_2 (g/mg . dk)	2,38	K_p (mg/g.dk ^{1/2})	$7,878 \times 10^{-3}$
r^2	0,877	r^2	0,999	r^2	0,845

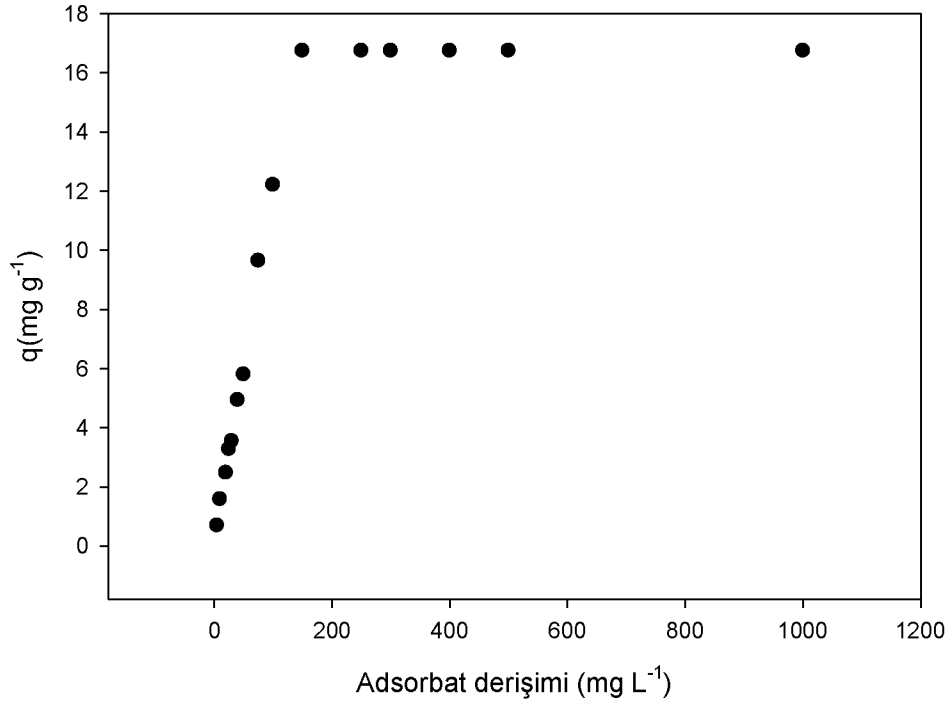
Çizelge 7.3 incelendiğinde yalancı birinci dereceden kinetik model çalışmasından elde edilen korelasyon katsayısının (r^2) 0,877 olduğu görülmektedir. Deneysel (2,35) ve teorik (0,115) olarak bulunan q değerlerini karşılaştırdığımızda da birbirleri ile uyumlu olmadıkları görülmektedir. Bu sonuçlara göre n-M/PPB üzerine VSM-BO boyarmaddesi biyosorpsiyon mekanizması yalancı-birinci-dereceden kinetik modele uyumlu olmadığı görülmüştür.

Çizelge 7.3' de görüldüğü üzere yalancı ikinci dereceden kinetik model çalışmasından elde edilen korelasyon katsayısı 0,999 olduğu görülmektedir. Deneysel ve teorik olarak bulunan q değerlerini karşılaştırdığımızda da birbirlerine yakın olduğu görülmektedir. Bu nedenle, n-M/PPB üzerine VSM-BO boyarmaddesi biyosorpsiyonunun yalancı-ikinci-dereceden kinetik modeline uyduğu söylenebilir.

Çizelge 7.3'deki sonuçlara göre tanecik içi difüzyon model çalışmasından elde edilen korelasyon katsayısının 0,845 olduğu görülmektedir. Deneysel ve teorik olarak bulunan q değerlerini karşılaştırdığımızda da birbirleri ile uyumlu olmadıkları görülmektedir.

7.2.5. Sorbat derişiminin etkisi

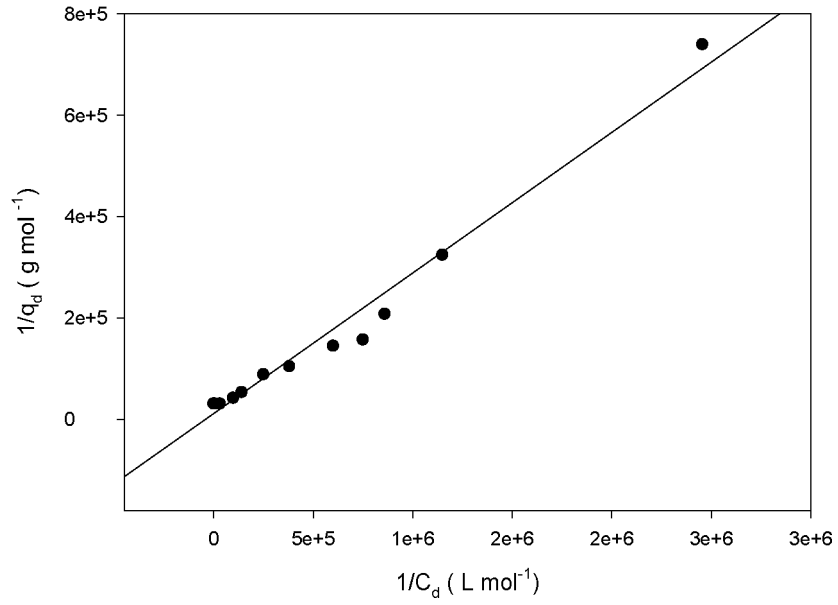
Boyarmaddelerin sulu çözeltiden uzaklaştırılma derecesi, başlangıçtaki boyarmadde konsantrasyonuna kuvvetle bağlıdır. Boyarmadde sorpsiyonu ilk olarak boyarmadde konsantrasyonundaki artışla birlikte yükselmekte, bundan sonra belirli bir noktada doyma noktasına ulaşmaktadır (Şekil 7.12).



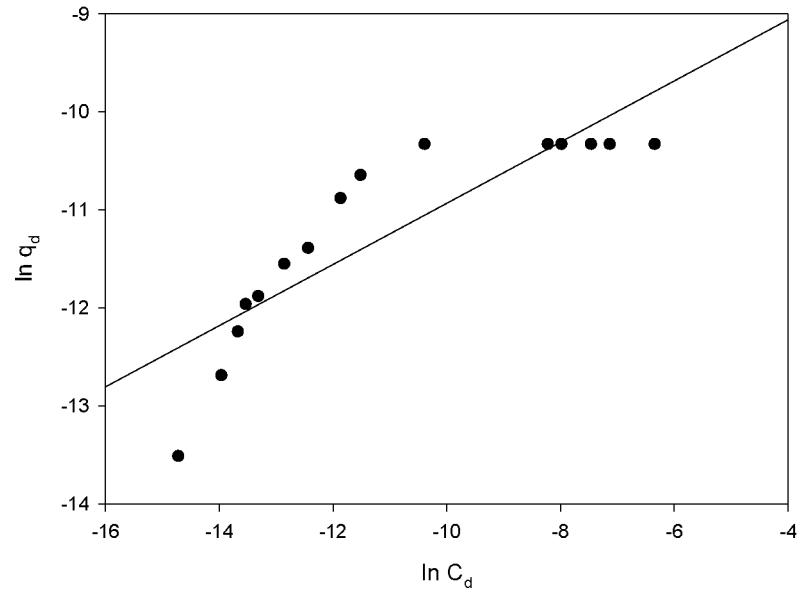
Şekil 7.12 n-M/PPB üzerine VSM-BO biyosorpsiyonuna sorbat derişiminin etkisi

7.2.6. Biyosorpsiyon izotermi

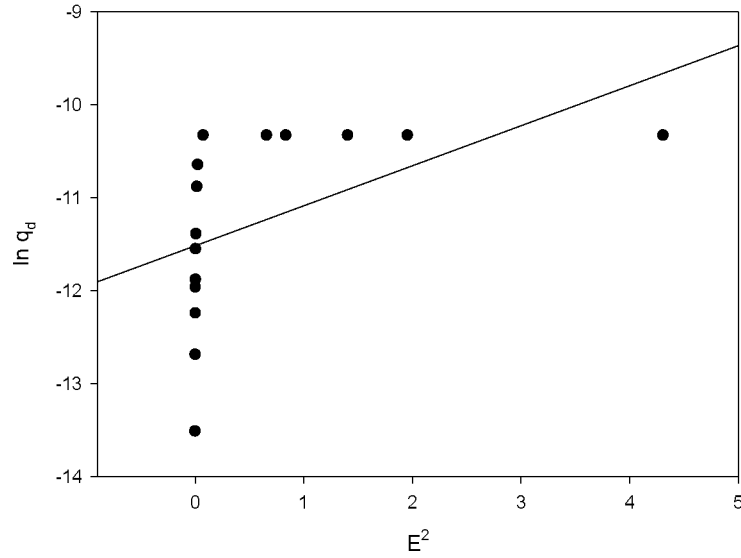
Biyosorpsiyon izotermi, sorbat ve biyosorbent arasındaki etkileşimi tanımladığı için önemlidir. Biyosorpsiyon izotermi, biyosorbent üzerine biyosorbe edilen sorbat miktarı ile denge anında sıvıdaki sorbat konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi bulmaya yardımcı olur. Çok çeşitli denge izoterm modelleri vardır, bunlardan bazıları Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Dubinin-Radushkevich (D-R), Temkin, Sips ve Flory-Huggins izotermidir (Kumar, 2019). Bu çalışmada n-M/PPB üzerine VSM-BO boyarmaddesi biyosorpsiyonu için sorbat derişimi deneysel çalışmasından elde edilen veriler Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich izoterm modellerine uygulanmıştır.



Şekil 7.13 n-M/PPB ile VSM-BO biyosorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği



Şekil 7.14 n-M/PPB ile VSM-BO biyosorpsiyonu için Freundlich izoterm grafiği



Şekil 7.15 n-M/PPB ile VSM-BO biyosorpsiyonu için D–R izoterm grafiği

Çizelge 7.4 n- Fe₃O₄/PP ile VSM-BO biyosorpsiyonu için izoterm sabitleri

Langmuir izotermi		Freundlich izotermi		D-R izotermi	
q_{\max} (mol g ⁻¹)	$8,415 \times 10^{-5}$			q_{\max} (mol g ⁻¹)	$9,95 \times 10^{-6}$
q_{\max} (mg g ⁻¹)	4,345	n	3,205	β (mol ² kJ ⁻²)	-0,430
K_L (L mol ⁻¹)	$4,29 \times 10^1$	K_F (L g ⁻¹)	$4,056 \times 10^{-4}$	E (kJ mol ⁻¹)	1,352
r^2	0,977	r^2	0,755	r^2	0,247

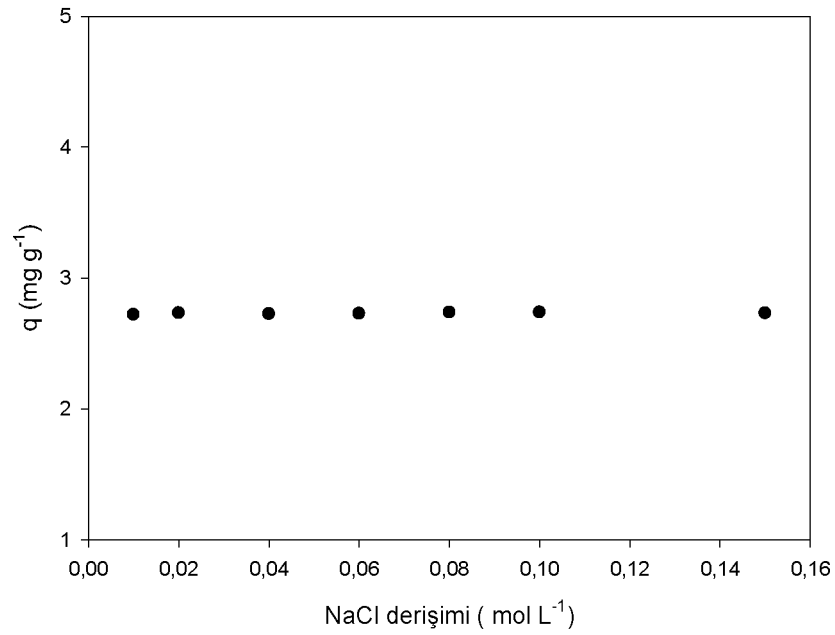
VSM-BO boyarmaddesinin n-M/PPB üzerine biyosorpsiyonuna ait deneysel verilerin izoterm modellerine 4.4, 4.5 ve 4.6 eşitlikleri kullanılarak hesaplanan veriler Çizelge 7.4’de verilmiştir. Langmuir, Freundlich ve Dubinin–Radushkevich izotermelerinin korelasyon kat sayıları sırasıyla 0,977, 0,775 ve 0,247 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen korelasyon katsayıları bakıldığında, deneysel verilerin Langmuir izoterm modeli ile uyumlu olduğu görülmektedir. Langmuir izoterm modelinde biyosorpsiyon enerjisi K_L değeri $4,29 \times 10^1$ olarak hesaplanmıştır. Biyosorpsiyon sisteminin istemli bir şekilde gerçekleşip gerçekleşmediğini ifade eden R_L değeri ise $8,415 \times 10^{-5}$ olarak

bulunmuştur. R_L değerinin 0 ile 1 arasında olması VSM-BO boyarmaddesinin n-M/PPB üzerine biyosorpsiyonunun kendiliğinden gerçekleştiğini gösterir. Biyosorpsiyon verilerinin Langmuir izoterm modeline uyması ile biyosorpsiyon işleminin biyosorbanın yüzeyine tek tabakalı olarak gerçekleştiğini söyleyebiliriz.

n-M/PPB üzerine VSM-BO biyosorpsiyonunun Freundlich izoterm modeli uygulandığında elde edilen korelasyon katsayısının biyosorpsiyon işleminin Freundlich izoterm modeline uymadığını gösterir. Ayrıca biyosorpsiyon şiddetinin göstergesi olan n değerinin 1' den büyük olması biyosorpsiyonun istenilen seviyede olduğunu gösterir. Çizelge 7.4' de D-R izotermine ait veriler incelendiğinde korelasyon katsayısının düşük olduğu ve biyosorpsiyon işleminin bu izoterm modeline uygun olmadığı görülmektedir.

7.2.7. İyonik şiddetin etkisi

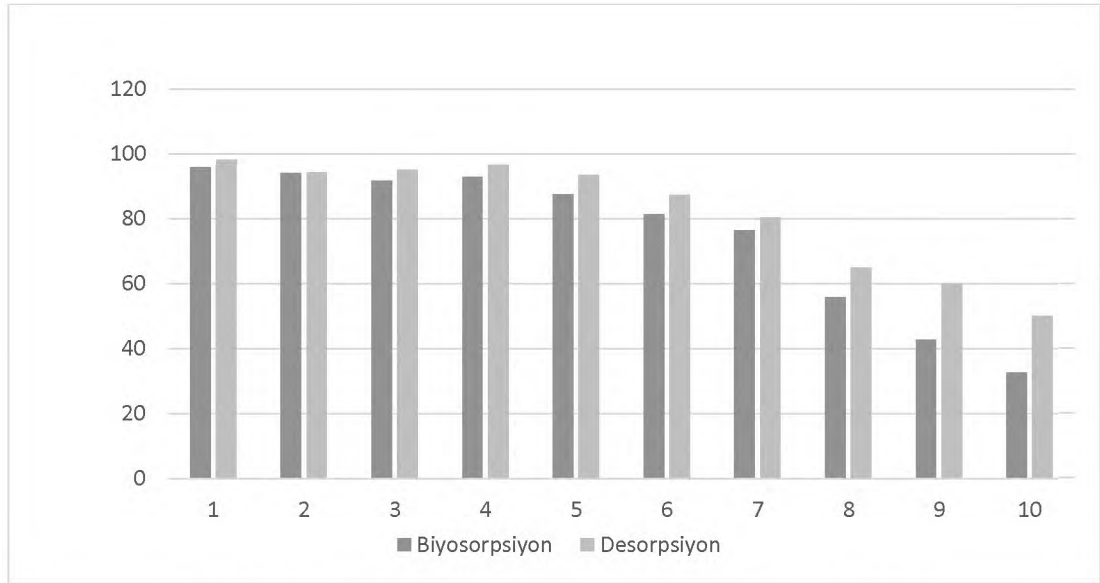
Gerçek atık su ortamları yüksek miktarlarda tuz konsantrasyonu içermektedir. Bu nedenle n-M/PPB biyokompoziti üzerine VSM-BO boyar maddesinin biyosorpsiyonuna iyonik şiddetin (tuz etkisi) etkisi araştırılması gereken önemli bir parametredir. NaCl derişimi 0,01-0,15 mg L⁻¹ aralığında değişen 25 mg L⁻¹ derişimindeki boya çözeltileri ile optimum biyosorpsiyon koşullarında çalışılmıştır. Şekil 7.16'dan da görüldüğü gibi, NaCl derişiminin arttırılmasıyla boyarmadde gideriminde önemli bir değişiklik olmadığı görülmüştür. Optimum biyosorpsiyon kapasite değerleri ile kıyaslandığında ise biyosorpsiyon kapasitesinde bir miktar azalma olduğu söylenebilir.



Şekil 7.16 n-M/PPB üzerine VSM-BO biyosorpsiyonuna iyonik şiddetin etkisi

7.2.8. Desorpsiyon ve tekrar kullanılabilirlik

n-M/PPB'nin biyosorpsiyon işleminden sonra desorpsiyonu ve tekrar kullanılabilirliği dögüsel olarak araştırılmıştır. Tekrar kullanılabilirlik, bir biyosorbent için önemli bir faktördür. Biyosorbent sadece yüksek biyosorpsiyon kapasitesine sahip olmamalı, aynı zamanda iyi bir desorpsiyon göstermelidir. Bu da biyosorbentin toplam maliyetini önemli ölçüde azaltacaktır (Cheng ve ark., 2008). Şekil 7.17'de biyosorpsiyon-desorpsiyon dögüsüne ait grafik görölmektedir.



Şekil 7.17 Biyosorpsiyon-desorpsiyon döngüsü grafikleri

Şekilden de anlaşılacağı gibi, n-M/PPB biyosorpsiyon verimini 7. döngüye kadar korumaktadır. 7. döngüden sonra ise, biyosorpsiyon verimi azalmasına rağmen halen kaydadeğer bir biyosorplama kapasitesine sahiptir. Aynı şekilde desorpsiyon verimi 10. döngüye kadar yüksek verimle devam etmektedir. Bu sonuçlara göre, hazırlanan biyosorbanın tekrar kullanılabilirliği ve geri kazanma veriminin oldukça yüksek olduğu söylenebilir.

7.2.9. Gerçek atık su uygulaması

VSM-BO boyarmaddesinin gerçek atıksu ortamından uzaklaştırılmasını incelemek için, optimum koşullarda (pH=7,26, 0,06 g, 5 dk) 25 mg L⁻¹ derişiminde VSM-BO boyarmaddesi içeren gerçek atıksu ortamında biyosorpsiyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Bu optimum koşullar altında VSM-BO boyarmaddesinin gerçek atık su ortamındaki biyosorpsiyon verimi %83,68 bulunmuştur. Bu sonuca göre, n-M/PPB 'nin gerçek atık su koşullarında VSM-BO boyarmaddesinin uzaklaştırılmasında yüksek verimli bir biyosorbent olduğunu söylenebilir.

8. TARTIŞMA

Su kaynaklarının çeşitli kirleticiler ile özellikle ağır metal ve tekstil boyarmaddeleri ile kirlenmesi günümüzün önemli kirlilik sorunlarından bir tanesidir. Bu tezde, Kastamonu ili Tosya ilçesinden toplanan pinus poleni, Fe_3O_4 ile modifiye edilmiş ve elde edilen biyokompozit ile sulu çözelti ortamından VSM-BO boyarmaddesinin biyosorpsiyon yöntemi ile uzaklaştırılması araştırılmıştır. n-M/PPB üzerine VSM-BO boyarmaddesinin biyosorpsiyonu kesikli sistemde araştırılmıştır. Biyosorpsiyon koşullarını belirlemek için çözelti pH'ı, biyosorbent miktarı, temas süresinin etkisi, sorbat derişiminin etkisi ve iyonik şiddetinin etkisi parametreleri incelenmiştir.

n-M/PPB üzerine VSM-BO boyarmaddesinin biyosorpsiyonunda düşük pH'larda biyosorpsiyon kapasitesi düşükken, pH 3'ten sonra kapasite artmış ve neredeyse sabit kalmıştır. VSM-BO boyarmaddesinin orijinal pH'ında maksimum biyosorpsiyon kapasitesine ulaşılmıştır. Bu sonuç, maliyet ve biyosorpsiyon işlem basamaklarının azaltılması açısından oldukça büyük avantaj sağlamaktadır. Böylelikle en uygun çözelti pH'ı boyarmadde çözeltisinin orijinal pH'ı (7,26) seçilmiştir.

Biyosorbent miktarının biyosorpsiyon verimi üzerine etkisinin incelendiği çalışmada, n-M/PPB miktarı 0,01 - 0,20 g aralığında araştırılmıştır. Biyosorpsiyon verimi, biyosorbent miktarı 0,01 g'dan 0,06 g' a arttırıldığında %62,58'den % 96,45' e çıkmıştır ve daha sonra sabit kalmıştır. Sistemin maliyetini azaltmak için kullanılan biyosorbent miktarı önemlidir. Bu nedenle, en uygun biyosorban miktarı 0,06 g olarak belirlenmiştir.

Biyosorpsiyon dengesinin kurulması için geçen süre biyosorpsiyon çalışmalarında bir diğer önemli basamaktır. Bu amaçla 5-90 dk zaman aralığında temas süresinin biyosorpsiyon üzerine etkisi araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, biyosorpsiyon dengesinin 5 dk gibi çok kısa bir sürede kurulduğu görülmüştür. Bu sonucun endüstriyel uygulamalarda oldukça büyük avantaj sağlayacağı düşünülmektedir.

Gerçek atık su ortamları yüksek miktarlarda tuz konsantrasyonu içermektedir. Bu nedenle n-M/PPB biyokompoziti üzerine VSM-BO boyar maddesinin

biyosorpsiyonuna iyonik şiddetin (tuz etkisi) etkisi araştırılması gereken önemli bir parametredir. NaCl derişimi 0,01-0,15 mg L⁻¹ aralığında değişen 25 mg L⁻¹ derişimindeki boya çözeltileri ile optimum biyosorpsiyon koşullarında çalışılmıştır. NaCl derişiminin arttırılmasıyla biyosorpsiyon kapasitesinde önemli bir değişiklik olmadığı fakat, optimum biyosorpsiyon kapasite değerleri ile kıyaslandığında kapasitede bir miktar azalma olduğu söylenebilir.

Biyosorbanın tekrar kullanılabilirliği, maliyeti önemli ölçüde azaltacağından dolayı biyosorpsiyon sisteminde önemli faktörlerden biridir. Bu nedenle, n-M/PPB'nin desorpsiyonu ve tekrar kullanılabilirliği döngüsel olarak araştırılmıştır. n-M/PPB biyosorpsiyon verimini 7. döngüye kadar korumaktadır. 7. döngüden sonra ise, biyosorpsiyon verimi azalmasına rağmen halen kaydadeğer bir biyosorplama kapasitesine sahiptir. Bu sonuçlara göre hazırlanan biyosorbanın tekrar kullanılabilirliği ve geri kazanma veriminin oldukça yüksek olduğu söylenebilir.

Biyosorpsiyon sürecini incelemek için yalancı-birinci-dereceden, yalancı-ikinci-dereceden ve D-R kinetik modelleri deneysel verilere uygulanmıştır. n-M/PPB üzerine VSM-BO boyarmaddesinin biyosorpsiyonunun yalancı-ikinci-dereceden kinetik model uyduğu görülmüştür. Ayrıca, biyosorpsiyon dengesinin matematiksel değerlendirilmesi Freundlich, Langmuir ve Dubinin- Radushkevich biyosorpsiyon izoterm modelleri değerlendirilmiştir. Deneysel verilerin Langmuir izotermi ile uyum sağladığı bulunmuştur. Bu sonuçlara göre, VSM-BO boyarmaddesinin n-M/PPB üzerinde biyosorpsiyonun tek tabakalı homojen yüzeylerde gerçekteştiği söylenebilir.

Optimum biyosorpsiyon koşullarında gerçek atık su ortamında yapılan biyosorpsiyon çalışmasında VSM-BO boyarmaddesinin giderimi %83,68 olarak bulunmuştur. Saf su ortamında % 96,45 oranında boyar maddenin giderimi sağlanmıştır. Gerçek atık su ortamında başka iyonların ve diğer kirleticilerin varlığı düşünöldüğünde çok yüksek bir oranda giderim elde edildiği görülmüştür.

Sadece saf polen ile yapılan boyarmadde biyosorpsiyon çalışmasında biyosorpsiyon giderimi % 40,52 olarak bulunmuştur. Fe₃O₄ ile modifiye edilmiş çam polenin de ise biyosorpsiyon giderimi % 96,45 gibi oldukça yüksek çıkmıştır. Bu da bize manyetikleştirilmesi sonucu biyosorbentin biyosorpsiyon veriminin arttığını göstermektedir.

Sonuç olarak, sulu çözelti ortamından VSM-BO boyar maddesinin uzaklaştırılmasında n-M/PPB'nin yüksek verimli bir biyosorban olduğu söylenebilir. Biyosorbanın temelini oluşturan pinus polenin doğada bol miktarda bulunması ve düşük maliyetli olması sebebiyle oldukça avantajlı olduğu görülmektedir. Ayrıca çam polenine manyetik özellik kazandırılması ile biyosorpsiyon verimi artırılmıştır. Biyosorbanın manyetik özelliğe sahip olması, biyosorpsiyon sonrasında atıksu ortamından mıknatıs yardımıyla biyokütlenin ortamdaki kolaylıkla uzaklaştırılabilmesini sağlamaktadır. Hazırlanan biyokompozitin 1 - 6,25 mg aralığında güvenle kullanılabilir olması ve hücrelerde herhangi bir sitotoksik yanıt oluşturmaması oldukça önemlidir.

KAYNAKLAR

- Abkenar, S.D., Khoobi, M., Tarasi, R., Hosseini, M., Shafiee, A., Ganjali, M.R., 2015. Fast removal of methylene blue from aqueous solution using magnetic-modified Fe₃O₄ nanoparticles. *Journal of Environmental Engineering*, 141(1), 04014049.
- Aslan, A., 2020. Badem Kabuğu Ve Kayısı Çekirdeği Kabuğu Kullanılarak Sabit Yataklı Kolonda Adsorpsiyon İle Sulu Çözeltilerden Boyar Madde Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Ayawei, N., Ebelegi, N.A., Wankasi, D., 2017. Modelling and interpretation of adsorption isotherms. *Hindawi Journal of Chemistry*, 2017, 11.
- Balcı, A., 2018. Astrazon Kırmızısı Ve Astrazon Mavisinin Ticari Aktif Karbon Üzerine Adsorpsiyonu Ve Adsorpsiyon Prosesinin Optimizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kilis.
- Baldikova, E., Safarikova, M., Safarik, I., 2015. Organic dyes removal using magnetically modified rye straw. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 380, 181-185.
- Bekmezci O.K., 2014. Adsorption characteristics of pine pollen cone on two azo-dyes, *Academic Journal of Science*, 03(02), 163–175.
- Benkhaya, S., Harfi, E.S., Elharfi, A., 2017. Classifications, properties and applications of textile dyes: A review. *Applied Journal of Environmental Engineering Science*, 3(3), 311-320.
- Benkhaya, S., Mrabet, S., El Harfi, A., 2020a. A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes. *Inorganic Chemistry Communications*, 107891.
- Benkhaya, S., Mrabet, S., El Harfi, A., 2020b. Classifications, properties, recent synthesis and applications of azo dyes. *Heliyon*, 6(1), e03271.
- Bozdoğan, A., 1984. Atık Sulardaki Tekstil Boyar Maddeleri Renginın Devrettirilen Koagülant İle Giderilmesi. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Bükcü, R., 2014. Mathematical modeling of Ni²⁺ biosorption by schizosaccharomyces pombe using universal sigmoid approach. Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

- Chandra, T.C., Mirna, M.M., Sudaryanto, Y., Ismadji, S., 2007. Adsorption of basic dye onto activated carbon prepared from durian shell: studies of adsorption equilibrium and kinetics. *Chemical Engineering Journal*, 127(1-3), 121-129.
- Chatterjee, S., Guha, N., Krishnan, S., Singh, A.K., Mathur, P., Rai, D.K., 2020. Selective and Recyclable Congo Red Dye Adsorption by Spherical Fe₃O₄ Nanoparticles Functionalized with 1, 2, 4, 5-Benzenetetracarboxylic Acid. *Scientific Reports*. Nature Publisher Group, 10(1).
- Chavan, R.B., 2011. *Handbook of Textile and Industrial Dyeing: Volume 2: Applications of Dyes*. Woodhead Publishing, 515-561 p.
- Cheng, W., Wang, S., Lu, L., Gong, W., Liu, X., Gao, B., Zhang, Y., 2008. Removal of malachite green (MG) from aqueous solutions by native and heat-treated anaerobic granular sludge. *Biochemical Engineering Journal*, 39(3), 538–546.
- Christie, R., 2014. *Colour chemistry*. King Abdulaziz university, Saudi Arabia, 117 p.
- Ceylan, Z., Taşar, Ş., Fatih, K., & Ahmet, Ö., 2020. Farklı Biyokütle Atıklarının Alkali Ön İşlem Etkinliklerinin İncelenmesi. *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 8(4), 2296-2312.
- Dalali, N., Khoramnezhad, M., Habibizadeh, M., Faraji, M., 2011. Magnetic removal of acidic dyes from waste waters using surfactant-coated magnetite nanoparticles: optimization of process by taguchi method. in proceedings of international conference on environmental and agriculture engineering IPCBEE, 15, 89-94.
- Divriklioğlu, M., 2015. İmmobilize ve Manyetik Özellikli *Neurospora sitophila* ile Reaktif Boyarmadde Biyosorpsiyonu. Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Dobson, D. C., Linnett, J. W., & Rahman, M. M., 1970. Mössbauer studies of the charge transfer process in the system Zn_xFe_{3-x}O₄. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 31(12), 2727-2733.
- Doğan G., 2017. Doğal ve modifiye edilmiş adsorbentler kullanarak katyonik boyarmaddelerin atıksulardan gideriminin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Dörtkol, M., 2014. Doğal Ve Modifiye Kil İle Sulu Çözeltilerden Boyar Madde Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Nevşehir.
- Erdik, E., 2008. *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*. Gazi Kitabevi, Ankara, 531 s.

- Esmail, S., L., 2018. Optimization of toluidine blue biosorption conditions from aqueous solutions by [polyporus squamosus] fungi as absorbent with response surface method-ology. Yüksek Lisans Tezi, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- Eynür, S.A., 2016. Xad-7 Reçinesi Üzerindeki Kongo Kırmızısının Adsorpsiyon İzotermlerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Gao, S., Zhang, W., Zhou, H., Chen, D., 2018. Magnetic composite Fe₃O₄/CeO₂ for adsorption of azo dye. *Journal of Rare Earths*, 36(9), 986-993.
- Gregory, P., 1990. Classification of dyes by chemical structure. In *The Chemistry and Application of Dyes*. Springer, Boston, 17-47 p.
- Gündüz, T., 2007. *İnstrümental Analiz*. Gazi Kitabevi, Ankara, 1357 s.
- Hamdaoui, O., 2006. Batch study of liquid-phase adsorption of methylene blue using cedar sawdust and crushed brick. *Journal of Hazard Materials*, 135(1-3), 264-273.
- Hameed, B.H., El-Khaiary, M.I., 2008. Malachite green adsorption by rattan sawdust: isotherm, Kinetic and Mechanism Modeling. *Journal of Hazard Materials*, 159, 574-579.
- Hameed, B.H., Mahmoud, D.K., Ahmad, A.L., 2008. Equilibrium modeling and kinetic studies on the adsorption of basic dye by a low-cost adsorbent: coconut (*Cocos nucifera*) bunch waste. *Journal of Hazard Materials*, 158, 65-72.
- Hettige, A.I., Mowjood, M.I.M., 2015. Reduction of colour in treated wastewater from textile industry using sawdusts as bio-sorbents. *Tropical Agricultural Research*, 26(4), 666-676.
- Hodges, J. P., Short, S., Jorgensen, J. D., Xiong, X., Dabrowski, B., Mini, S. M., & Kimball, C. W., 2000. Evolution of oxygen-vacancy ordered crystal structures in the perovskite series Sr_nFenO_{3n-1} (n= 2, 4, 8, and∞), and the relationship to electronic and magnetic properties. *Journal of Solid State Chemistry*, 151(2), 190-209.
- Hunger, K., 2007. *Industrial dyes: chemistry, properties, applications*. John Wiley & Sons.
- Iram, M., Guo, C., Guan, Y., Ishfaq, A., Liu, H. 2010. Adsorption and magnetic removal of neutral red dye from aqueous solution using Fe₃O₄ hollow nanospheres. *Journal of hazardous materials*, 181(1-3), 1039-1050.

- Janakiraman, N., & Johnson, M., 2015. Functional groups of tree ferns (*Cyathea*) using FTIR: Chemotaxonomic implications. *Romanian Journal of Biophysics*, 25(2), 131-41.
- Jin, X.C., Liu, G.Q., Xu, Z.H., Tao, W.Y., 2007. Decolorization of a dye industry effluent by *Aspergillus fumigatus* XC6. *Applied microbiology and biotechnology*, 74(1), 239-243.
- Joseyphus, R. J., Narayanasamy, A., Shinoda, K., Jeyadevan, B., & Tohji, K., 2006. Synthesis and magnetic properties of the size-controlled Mn–Zn ferrite nanoparticles by oxidation method. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 67(7), 1510-1517.
- Kant R., 2012. Textile dyeing industry an environmental hazard. *Natural Science*, 4, 22-26.
- Kılıç, E., 2014. Preparation Of Chitosan-Zeolite Composites For Adsorption Of Textile Dyes And Analyses Of Adsorption Kinetics. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Kiani, A., Haratipour, P., Ahmadi, M., Zare-Dorabei, R., Mahmoodi, A., 2017. Efficient removal of some anionic dyes from aqueous solution using a polymer-coated magnetic nano-adsorbent. *Journal of Water Supply: Research and Technology—AQUA*, 66(4), 239-248.
- Kumar, V., 2019. Adsorption kinetics and isotherms for the removal of rhodamine B dye and Pb²⁺ ions from aqueous solutions by a hybrid ion-exchanger. *Arabian journal of chemistry*, 12(3), 316-329.
- Lagergren, S., Lagergren, S., Lagergren, S.Y., Sven, K., 1898. Zurtheorie der sogenannten adsorption gelösterstoffe.
- Lakshman, A., Rao, P. S., & Rao, K. H. (2006). Mössbauer spectroscopic analyses of Mg_{0.9}Cu_{0.1}Mn_{0.05}Cr_xFe_{1.95-x}O₄ spinel ferrites. *Materials Letters*, 60(1), 7-10.
- Lewis, D.M., 1999. Coloration in the next century. *Review of Progress in Coloration and Related Topics*, 29(1), 23–28.
- Lin S., Lu, D.N., Liu, Z., 2012. Removal of arsenic contaminants with magnetic γ -Fe₂O₃ nanoparticles, *Chem. Eng. J.*, 211-212, 46-52.
- Lu, L., Li, J., Yu, J., Song, P., Ng, D.H.L., 2016. A hierarchically porous MgFe₂O₄/ γ -Fe₂O₃ magnetic microspheres for efficient removals of dye and pharmaceutical from water. *Chemical Engineering Journal*, 283, 524–534.

- Lutzke, A., Morey, K. J., Medford, J. I., & Kipper, M. J., 2020. Detailed characterization of *Pinus ponderosa* sporopollenin by infrared spectroscopy. *Phytochemistry*, 170, 112195.
- Madrakian, T., Afkhami, A., Ahmadi, M., 2012. Adsorption and kinetic studies of seven different organic dyes onto magnetite nanoparticles loaded tea waste and removal of them from wastewater samples. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 99, 102-109.
- Mehta, D., Mazumdar, S., Singh, S.K., 2015. Magnetic adsorbents for the treatment of water/wastewater—A review. *Journal of Water Process Engineering*, 7, 244–265.
- Nozet H., Majault J., 1976. *Textiles chimiques: fibres modernes*, Eyrolles.
- Özdemir, F.A., 2008. Atıksulardan Boya Giderimi İçin Yeni Bir Yöntem. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Pang, Y.L., Abdullah, A.Z., 2013. Current status of textile industry wastewater management and research progress in malaysia: a review. *Clean Soil Air Water*, 41(8), 751-764.
- Peng, X., Luan, Z., Di, Z., Zhang, Z., Zhu, C., 2005. Carbon nanotubes-iron oxides magnetic composites as adsorbent for removal of Pb (II) and Cu (II) from water. *Carbon*, 43(4), 880-883.
- Pereira, L., Alves, M., 2007. Dyes-Environmental Impact and Remediation. *Trends Biotechnology*, 6, 148-153.
- Qiu, H., Lv, L., Pan, B., Zhang, Q., Zhang, W., Zhang, Q., 2009. Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University Science A*, 10(5), 716–724.
- Ok, H. N., Baek, K. S., Lee, H. S., & Kim, C. S., 1990. Mössbauer study of $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$. *Physical Review B*, 41(1), 62.
- Richards, P.R., 2012. Dye types and application methods: In *Colour Design*. Woodhead Publishing, 471-496.
- Sayar, S., 1997. Çeşitli Gıda Maddelerinde Kullanılan Bazı Sentetik Organik Gıda Boyalarının UV/VIS Türev Spektrofotometresi ile Tayini. Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin.
- Scheele, C.W., 1894. *Chemische Abhandlungen von Luft und Feuer (1777)* W. Ostwald's Klassiker der exalten Wissenschaften, 58, 87.

- Scwertmann, U., & Cornell, R. M., 2006. The Iron Oxides, Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses. Wiley-VCH, Weinheim, Germany
- Skoog D.A., Holler F.J., Nieman T.A., 1998. Introduction to spectrometric methods. principles of instrumental analysis. Saunders Collage Publishing, Orlando, USA, 115-298.
- Tan, K.A., Morad, N., Teng, T.T., Norli, I., Panneerselvam, P., 2012. Removal of cationic dye by magnetic nanoparticle (Fe_3O_4) impregnated onto activated maize cob powder and kinetic study of dye waste adsorption. APCBEE Procedia, 1, 83-89.
- Tang, J., Myers, M., Bosnick, K. A., & Brus, L. E., 2003. Magnetite Fe_3O_4 nanocrystals: spectroscopic observation of aqueous oxidation kinetics. The Journal of Physical Chemistry B, 107(30), 7501-7506.
- Tang, H., Zhou, W., Zhang, L., 2012. Adsorption isotherms and kinetics studies of malachite green on chitin hydrogels. Journal of Hazardous Materials, 209, 218-225.
- Tang, X., Tang, P., & Liu, L., 2018. Preparation of tetraethylenepentamine modified magnetic graphene oxide for adsorption of dyes from aqueous solution. Journal of the Brazilian Chemical Society, 29(2), 334-342.
- Tural, B., Ertaş, E., Enez, B., Fincan, S.A., Tural, S., 2017. Preparation and characterization of a novel magnetic biosorbent functionalized with biomass of *Bacillus Subtilis*: Kinetic and isotherm studies of biosorption processes in the removal of methylene blue. Journal of environmental chemical engineering, 5(5), 4795-4802.
- Tzvetkov, G., Kaneva, N., & Spassov, T., 2017. Low-temperature preparation of ZnO-coated pollens and their photocatalytic performance under UV-light. Comptes rendus de l'Académie bulgare des Sciences, 70(6).
- Ünlü, İ.D., 2012. İlaç Numunelerinde Amilorid Hidroklorid Ve Hidroklorotiyazid Kemometrik Yöntemlerle Tayinleri. Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- Vigo, T., 1994. Methods of applying dyes to textiles. Textile Science and Technology, Elsevier Science, ABD, 112-192.
- Wei, Y., Han, B., Hu, X., Lin, Y., Wang, X., & Deng, X., 2012. Synthesis of Fe_3O_4 nanoparticles and their magnetic properties. Procedia Engineering, 27, 632-637.
- Yadav, S., Asthana, A., Chakraborty, R., Jain, B., Singh, A.K., Carabineiro, S.A., Hassan, A.B., 2020. Cationic dye removal using novel magnetic/activated

charcoal/ β -cyclodextrin/alginate polymer nanocomposite. *Nanomaterials*, 10(1), 170.

Yıldırım, Ö., 2016. Sulu Ortamdan 4-Nitrofenolün Xad-7 Reçinesi Üzerindeki Adsorpsiyon ve Desorpsiyonunun Deneysel Olarak İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Zhao, J., Wen, X., Xu, H., Weng, Y., Chen, Y., 2020. Fabrication of recyclable magnetic biosorbent from eggshell membrane for efficient adsorption of dye. *Environmental Technology*, 1-44.

Zhou, C., Yin, S., Yu, Z., Feng, Y., Wei, K., Ma, W., ... & Zhu, R., 2018. Preliminary characterization, antioxidant and hepatoprotective activities of polysaccharides from Taishan Pinus massoniana pollen. *Molecules*, 23(2), 281.

