



***Peganum harmala* L. ve KİTOSAN BİYOKOMPOZİTİ
KULLANILARAK SULU ÇÖZELTİLERDEN
Cu(II) ve METİLEN MAVİSİ BOYAR MADDESİNİN GİDERİMİ**

(Yüksek Lisans Tezi)

Abdalla ALJAWHAR

Kütahya - 2023

T.C.
KÜTAHYA DUMLUPINAR ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
Biyokimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

***Peganum harmala* L. ve KİTOSAN BİYOKOMPOZİTİ
KULLANILARAK SULU ÇÖZELTİLERDEN Cu(II) ve METİLEN
MAVİSİ BOYAR MADDESİNİN GİDERİMİ**

Danışman:
Dr.Öğr.Üyesi Ferda ÖZMAL

Hazırlayan:
Abdalla ALJAWHAR

Kütahya-2023

Kabul ve Onay

KÜTAHYA DUMLUPINAR ÜNİVERSİTESİ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

Biyokimya Ana bilim dalında, 202085171010 öğrenci numaralı, Abdalla ALJAWHAR'nın hazırlamış olduğu “*Peganum harmala* L. ve KİTOSAN BİYOKOMPOZİTİ KULLANILARAK SULU ÇÖZELTİLERDEN Cu(II) ve METİLEN MAVİSİ BOYAR MADDESİNİN GİDERİMİ ” başlıklı yüksek lisans tez çalışması ile ilgili tez savunma sınavı jüri tarafından yapılmış ve adayın tezinin OY BİRLİĞİ / OY ÇOKLUĞU ile kabul edilmesine karar verilmiştir.

04/08/2023

Tez Jürisi	İmza	
	Kabul	Red
Dr. Öğr. Üyesi Ferda ÖZMAL (Danışman)		
Doç. Dr. Betül AKIN		
Dr. Öğr. Üyesi Bengü ERTAN		

Onay

Doç. Dr. Arif KOLAY

Enstitü Müdürü

Bilimsel Etik Bildirimi

Yüksek Lisans tezi olarak hazırladığım “*Peganum harmala* L. ve Kitosan Biyokompoziti Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Cu(II) ve Metilen Mavisi Boyar Maddesinin Giderimi ” adlı çalışmanın öneri aşamasından sonuçlandığı aşamayakadar geçen süreçte bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle uyduğumu, tez içindeki tüm bilgileri bilimsel ahlak ve gelenek çerçevesinde elde ettiğimi, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığımı, bu çalışmamda doğrudan veya dolaylı olarak yaptığım her alıntıya kaynak gösterdiğimi ve yararlandığım eserlerin kaynakçada gösterilenlerden oluştuğunu beyan ederim.

04/08/2023

Abdalla ALJAWHAR

Özgeçmiş

Abdalla ALJAWHAR, eğitimini Suriye Arap Cumhuriyeti'nin Hama şehrinde bulunan Ibn Al-Haytham School'da tamamladı. Suriye'de Kalamoon Üniversitesi'nde eczacılık okudu. Ardından İdlib şehrinde bir hastanede eczacı olarak çalıştı. Dumlupınar Üniversitesi Yüksek Lisans Enstitüsü Biyokimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimine başladı.



ÖZET

***Peganum harmala* L. ve KİTOSAN BİYOKOMPOZİTİ KULLANILARAK SULU ÇÖZELTİLERDEN Cu(II) ve METİLEN MAVİSİ BOYAR MADDESİNİN GİDERİMİ**

ALJAWHAR, Abdalla
Yüksek Lisans Tezi, Biyokimya Anabilim Dalı
Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Ferda ÖZMAL
Ağustos, 2023, 98 sayfa

Günümüzde çevreyi tehdit eden en büyük sorunlardan biri atıksuların ağır metaller ve boyar maddeler ile kirlenmesidir. Bu çalışmada, *Peganum harmala* L. ve kitosan (PHLC) biyokompozitinin biyosorpsiyon verimliliği ve kabiliyeti, kesikli bir sistemde sulu ortamdan bakır(II) metali ve metilen mavisi (MB) boyar maddesini gidermek için incelenmiştir. pH, sıcaklık, biyosorbent miktarı, başlangıç Cu(II) ve MB konsantrasyonu ve temas süresinin biyosorpsiyon prosesi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Optimum pH, Cu(II) biyosorpsiyonu için 5 olarak bulunurken, MB için pH 10 olarak tespit edilmiştir. Elde edilen optimum pH değerlerinde, biyokütle miktarının biyosorpsiyon üzerindeki etkisi incelenmiş ve Cu(II) için 10 g/L ve MB için 4 g/L, en yüksek giderimin sağlandığı miktarlar olarak tespit edilmiştir. Cu(II) için 60 dakika, MB için 30 dakika temas sürelerinde dengeye ulaşılmıştır. Biyosorpsiyon mekanizmasını açıklamak için Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modelleri kullanılmış, biyokompozitin hem Cu(II) hem de MB biyosorpsiyonunun en iyi Langmuir modeline uyduğu bulunmuştur. Cu(II) ve MB için maksimum biyosorpsiyon kapasitesi 45 °C de sırasıyla 16,428 mg/g ve 58,139 mg/g olarak tespit edilmiştir. Yalancı birinci dereceden kinetik, yalancı ikinci dereceden kinetik ve tanecik içi difüzyon modelleri incelenmiş; deneysel verilerin yalancı ikinci dereceden kinetik modele daha iyi uyum sağladığı gözlenmiştir. Diğer birçok iyonun varlığında PHLC'nin biyosorpsiyon yeteneğini görmek için, bir atıksu örneği hazırlanmış ve sonuçlar sentetik çözeltilerden elde edilen sonuçlarla kıyaslanarak biyokompozitin gerçek ortamlardaki kullanılabilirliği tartışılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Bakır, Biyosorpsiyon, İzoterm, Kinetik, Kitosan Biyokompozit, Metilen mavisi, *Peganum harmala* L.

ABSTRACT**Cu(II) AND METHYLENE BLUE DYESTUFF REMOVAL FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY USING *Peganum harmala* L. AND CHITOSAN BIOCOMPOSITE**

ALJAWHAR, Abdalla
Master Thesis, Department of Biochemistry
Supervisor: Asst. Prof. Ferda ÖZMAL
August, 2023, 98 pages

One of the biggest problem of today threatening the environment is the pollution of wastewater with heavy metals and dyestuffs. In this study, the biosorption efficiency and ability of *Peganum harmala* L. and chitosan (PHLC) biocomposite were investigated to remove copper(II) metal and methylene blue (MB) dyestuff from aqueous media in a batch system. The effects of pH, temperature, biosorbent amount, initial Cu(II) and MB concentration and contact time on the biosorption process were investigated. While the optimum pH was found to be 5 for Cu(II) biosorption, it was 10 for MB. At the optimum pH values obtained, the effect of biosorbent amount on the biosorption was investigated and 10 g/L for Cu(II) and 4 g/L for MB were determined respectively as the highest removal rates. Equilibrium was reached at the contact times of 60 minutes for Cu(II) and 30 minutes for MB. Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich (D-R) isotherm models were used to explain the biosorption mechanism, and it was found that both Cu(II) and MB biosorption of the biocomposite best fitted to the Langmuir model. The maximum biosorption capacity for Cu(II) and MB was determined as 16,428 mg/g and 58,139 mg/g at 45 °C, respectively. Pseudo-first-order kinetic, pseudo-second-order kinetic and intraparticle diffusion models were examined; it was observed that the experimental data conformed the pseudo-second-order kinetic model better. In order to see the biosorption ability of PHLC in the presence of many other ions, a wastewater sample was prepared and the results were compared with the results obtained from synthetic solutions and the usability of the biocomposite in real environments was discussed.

Keywords: Biosorption, Chitosan Biocomposite, Copper, Isotherm, Kinetic, Methylene Blue, *Peganum harmala* L.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışma raporumda kitosan ve üzerlik otu (*Peganum harmala* L.) bitkisinden elde edilen bir biyokompozitin bakır(II) metali ve metilen mavisi boyar maddesini sulu çözeltiden gidermede kullanımını inceleyerek edindiğim bilgileri dikkatinize sunmaktayım.

Çalışmalarımın başlangıcından bitimine kadar bilgi birikimi ve deneyimleri ile çalışmamı yönlendiren; kişiliği, yardımseverliği ve çalışma azmi ile bana yön veren değerli danışman hocam, ve rehberim Dr. Öğr. Üyesi Ferda ÖZMAL'a teşekkürün ötesinde minneti bir borç bilirim.

Çalışmalarım boyunca imkanlarından yararlandığım Kütahya Dumlupınar Üniversitesi Araştırma Merkezinin çalışanlarına, ilgi ve yardımlarından dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Benim bugünlere gelmemde çok emekleri olan, her konuda desteklerini gördüğüm, çok sevdiğim sevgili babam ve anneme sonsuz minnet ve teşekkürü borç bilirim.

Her zaman yanımda olan, tüm zorlukları birlikte aştığımız, yokluğuma ve seyahatlerime katlanan, her konuda desteğim olan sevgili eşime; gülüşleriyle, harika sözleriyle desteğim olan sevgili çocuklarıma çok teşekkür ederim.

Ayrıca her anlamda destek ve teşviklerini gördüğüm, çok sevdiğim kardeşlerime de sevgilerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	v
ABSTRACT	vi
TABLolar LİSTESİ.....	xii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xiii
KISALTMALAR VE SİMGELER	xv
GİRİŞ	1

BİRİNCİ BÖLÜM

ATIKSULAR, AĞIR METALLER VE BOYAR MADDELER

1.1. SU KİRLİLİĞİ VE ETKİLERİ.....	4
1.2. AĞIR METALLER	5
1.3. BAKIR VE TOKSİK ETKİLERİ	6
1.4. BOYAR MADDELER VE SINIFLANDIRILMASI	7
1.4.1. Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırma	7
1.4.1.1. Suda Çözünen Boyar Maddeler.....	7
1.4.1.2. Suda Çözünmeyen Boyar Maddeler.....	7
1.4.2. Boyama Özelliklerine Göre Boyar Maddeleri Sınıflandırma	8
1.4.2.1. Bazik Boyar Maddeleri	8
1.4.2.2. Asit Boyar Maddeleri	8
1.4.2.3. Direkt Boyar Maddeleri	8
1.4.2.4. Mordan Boyar Maddeleri	9
1.4.2.5. Küpe Boyar Maddeleri	9
1.4.2.6. Metal-Kompleks Boyar Maddeleri.....	9
1.4.2.7. Dispersiyon Boyar Maddeleri	9
1.4.2.8. Pigment Boyar Maddeleri	9
1.4.2.9. Reaktif Boyar Maddeleri	10
1.4.3. Kimyasal Yapılarına Göre Boyar Maddeler Sınıflandırma	10
1.4.3.1. Azo Boyar Maddeleri	10
1.4.3.2. Nitro ve Nitrozo Boyar Maddeleri	10
1.4.3.3. Polimetin Boyar Maddeleri	11
1.4.3.4. Arilmetin Boyar Maddeleri	11
1.4.3.5. Aza [18] Annulen Boyar Maddeleri.....	11
1.4.3.6. Kükürt Boyar Maddeleri	11
1.5. KATYONİK BOYAR MADDELER VE ÖZELLİKLERİ.....	12
1.5.1. Metilen Mavisi (Methylene Blue MB)	13
1.6. BOYAR MADDELERİN ÇEVREYE VE CANLILARA OLAN ETKİLERİ.....	14

1.7. AĞIR METALLER VE BOYAR MADDELERİN ATIKSULARDAN GİDERİM YÖNTEMLERİ	15
1.7.1. Fiziksel Arıtım Yöntemleri	16
1.7.1.1. Membran Filtrasyon	16
1.7.1.2. Koagülasyon/ Flokülasyon	17
1.7.1.3. İyon Değişimi	18
1.7.1.4. Işınlama	18
1.7.1.5. Adsorpsiyon	18
1.7.2. Kimyasal Arıtım Yöntemleri	19
1.7.2.1. Oksidasyon	19
1.7.2.2. Fenton Reaktifi H ₂ O ₂ /Fe (II)	20
1.7.2.3. Ozonlama	20
1.7.2.4. Fotokimyasal Yöntem (H ₂ O ₂ /UV)	20
1.7.3. Biyolojik Arıtım Yöntemleri	21
1.8. BİYOSORPSİYON YÖNTEMİ.....	21
1.8.1. Biyosorpsiyonda Kullanılan Biyosorbanlar	22
1.8.1.1. Algler	22
1.8.1.2. Bakteriler	23
1.8.1.3. Mantarlar	23
1.8.1.4. Bitkiler	24
1.9. BİYOSORBANLARIN MODİFİKASYONU.....	24
1.9.1. Modifikasyon Yöntemleri	25
1.9.1.1. Fiziksel Modifikasyon	25
1.9.1.2. Kimyasal Modifikasyon	25
1.9.2. Biyokompozitler	25
1.9.3. Kitosan ve Kitosan İçeren Biyokompozitler	26
1.10. BİYOSORPSİYON MEKANİZMASI	26
1.11. BİYOSORPSİYON ETKİLEYEN FAKTÖRLER	27
1.11.1. pH.....	28
1.11.2. Biyosorban Miktarı	28
1.11.3. Temas Süresinin ve Başlangıç Metal veya Boya Konsantrasyonunun Etkisi	29
1.11.4. Sıcaklık Etkisi	29
1.12. BİYOSORPSİYON KİNETİĞİ	30
1.12.1. Lagergren Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model	30
1.12.2. HO Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model	30
1.12.3. Tanecik İçi Difüzyon Modeli.....	31
1.13. BİYOSORPSİYON İZOTERMLERİ	31

1.13.1. Langmuir İzotermi	31
1.13.2. Freundlich İzotermi.....	32
1.13.3. D-R İzotermi	33
1.14. ÜZERLİK OTU (<i>Peganum harmala</i> -L.)	33
1.15. LİTERATÜRDE BİYOSORPSİYON ÇALIŞMALARI.....	34

İKİNCİ BÖLÜM

MATERYAL VE METOT

2.1. BİYOSORBANIN HAZIRLANMASI	40
2.2. AĞIR METAL VE BOYAR MADDE ÇÖZELTİLERİNİN HAZIRLANMASI.....	40
2.3. BİYOKOMPOZİT VE ÇÖZELTİLERE UYGULANAN ANALİZ TEKNİKLERİ.....	40
2.4. SIFIR YÜK NOKTASININ TAYİNİ (pH_{PZC}).....	41
2.5. KESİKLİ SİSTEMDE BİYOSORPSİYON DENEYLERİ.....	41
2.6. ATIKSU NUMUNESİ İLE UYGULAMA.....	42

ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

3.1. BİYOSORBANIN KARAKTERİZASYONU	44
3.1.1. Sıfır Yük Noktasının Tayini (pH _{PZC}).....	44
3.1.2. FTIR Analizleri.....	44
3.1.3. SEM Analizleri	46
3.2. KESİKLİ SİSTEMDE BİYOSORPSİYON ÇALIŞMALARI.....	47
3.2.1. pH'ın Etkisi.....	47
3.2.2. Biyosorban Miktarının Etkisi.....	49
3.2.3. Temas Süresi ve Sıcaklığın Etkisi	51
3.2.4. Biyosorpsiyon Kinetiği	52
3.2.5. Biyosorpsiyon İzotermi	58
3.3. ATIKSU NUMUNESİ UYGULAMALARI.....	64

SONUÇ	65
KAYNAKÇA	66
DİZİN	79



TABLOLAR LİSTESİ

Sayfa

Tablo 1.1: Bazı Ağır Metal Türleri ve İnsan Üzerindeki Etkileri	6
Tablo 3.1: PHLC üzerine Farklı Sıcaklıklarda Cu(II) Biyosorpsiyonu İçin Yalancı- Birinci Dereceden Kinetik Modeline İlişkin Parametreler.....	52
Tablo 3.2: PHLC üzerine Farklı Sıcaklıklarda MB Biyosorpsiyonu İçin Yalancı- Birinci Dereceden Kinetik Modeline İlişkin Parametreler.....	53
Tablo 3.3: PHLC Üzerine Farklı Sıcaklıklarda Cu(II) Biyosorpsiyonu İçin Yalancı- İkinci Dereceden Kinetik Modeline İlişkin Parametreler	54
Tablo 3.4: PHLC Üzerine Farklı Sıcaklıklarda MB Biyosorpsiyonu İçin Yalancı- İkinci Dereceden Kinetik Modeline İlişkin Parametreler	55
Tablo 3.5: PHLC Üzerine Farklı Sıcaklıklarda Cu(II) Biyosorpsiyonu İçin Tanecik İçi Difüzyon Kinetik Modeline İlişkin Parametreler.....	57
Tablo 3.6: PHLC Üzerine Farklı Sıcaklıklarda MB Biyosorpsiyonu İçin Tanecik İçi Difüzyon Kinetik Modeline İlişkin Parametreler.....	57
Tablo 3.7: PHLC Üzerine Cu(II) Biyosorpsiyonu İçin Farklı Sıcaklıklardaki Langmuir İzoterm Modeline İlişkin Parametreler.....	59
Tablo 3.8: PHLC Üzerine MB Biyosorpsiyonu İçin Farklı Sıcaklıklardaki Langmuir İzoterm Modeline İlişkin Parametreler	59
Tablo 3.9: PHLC Üzerine Cu(II) Biyosorpsiyonu İçin Farklı Sıcaklıklardaki Freundlich İzoterm Modeline İlişkin Parametreler	60
Tablo 3.10: PHLC Üzerine MB Biyosorpsiyonu İçin Farklı Sıcaklıklardaki Freundlich İzoterm Modeline İlişkin Parametreler	60
Tablo 3.11: PHLC Üzerine Cu(II) Biyosorpsiyonu İçin Farklı Sıcaklıklardaki D-R İzoterm Modeline İlişkin Parametreler	62
Tablo 3.12: PHLC Üzerine MB Biyosorpsiyonu İçin Farklı Sıcaklıklardaki D-R İzoterm Modeline İlişkin Parametreler	62

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1: Üzerlik otu (<i>Peganum harmala</i> L.) Bitkisinin Tohumları ve Çiçeği	34
Şekil 3.1: PHLC'nin Sıfır Yük Noktası (pH _{PZC})	44
Şekil 3.2: FTIR Analizi, a) PHLC, b) Cu(II) Yüklü PHLC, c) MB Yüklü PHLC	45
Şekil 3.3: Yüksüz PHLC SEM Görüntüleri (5000 Büyütme ve 20 µm Ölçek).....	46
Şekil 3.4: Cu(II) Yüklü PHLC SEM Görüntüleri (5000 Büyütme ve 20 µm Ölçek)....	46
Şekil 3.5: MB Yüklü PHLC SEM Görüntüleri (5000 Büyütme ve 20 µm Ölçek).....	47
Şekil 3.6 : Farklı pH Değerlerinde PHLC'nin Cu(II) Biyosorpsiyon Performansı (1g/L PHLC Miktarı, 50 mL Çözelti Hacmi, 0,1 g/L Cu(II) Çözeltisi, 1 Saat ve 25 °C Karıştırma Süresi ve Sıcaklığı)	48
Şekil 3.7: Farklı pH Değerlerinde PHLC'nin MB Biyosorpsiyon Performansı (1g/L PHLC Miktarı, 50 mL Çözelti Hacmi, 0,1 g/L MB Çözeltisi, 1 Saat ve 25 °C Karıştırma Süresi ve Sıcaklığı)	48
Şekil 3.8 : Farklı Miktarlarda PHLC 'nin Cu(II) Biyosorpsiyon Kapasitesi (pH 5, 50 mL Çözelti Hacmi, 0,1 g/L Cu(II) Çözeltisi, 1 Saat ve 25 °C Temas Süresi ve Sıcaklığı).....	50
Şekil 3.9 : Farklı Miktarlarda PHLC 'nin MB Biyosorpsiyon Kapasitesi (pH 10, 50 mL Çözelti Hacmi, 0,1 g/L MB Çözeltisi, 1 Saat ve 25 °C Temas Süresi ve Sıcaklığı).....	50
Şekil 3.10: PHLC'nin Cu(II) Biyosorpsiyon Kapasitesine Temas Süresi ve Sıcaklığın Etkisi (pH 5, 10 g/L PHLC Miktarı , 50 mL Çözelti Hacmi, 0,1 g/L Cu(II) Çözeltisi).....	51
Şekil 3.11: PHLC'nin MB Biyosorpsiyon Kapasitesine Temas Süresi ve Sıcaklığın Etkisi (pH 10, 4 g/L PHLC Miktarı , 50 mL Çözelti Hacmi, 0,1 g/L MB Çözeltisi)	52
Şekil 3.12: PHLC Üzerine Farklı Sıcaklıklarda Cu(II) Biyosorpsiyonu İçin Yalancı- Birinci Dereceden Kinetik Modele Ait Grafik	53
Şekil 3.13: PHLC Üzerine Farklı Sıcaklıklarda MB Biyosorpsiyonu İçin Yalancı- Birinci Dereceden Kinetik Modele Ait Grafik	54
Şekil 3.14: PHLC Üzerine Farklı Sıcaklıklarda Cu(II) Biyosorpsiyonu İçin Yalancı- İkinci Dereceden Kinetik Modele Ait Grafik.....	55

Şekil 3.15: PHLC Üzerine Farklı Sıcaklıklarda MB Biyosorpsiyonu İçin Yalancı -İkinci Dereceden Kinetik Modele Ait Grafik	56
Şekil 3.16: PHLC Üzerine Farklı Sıcaklıklarda Cu(II) Biyosorpsiyonu İçin Tanecik İçi Difüzyon Kinetik Modeline Ait Grafik.....	57
Şekil 3.17: PHLC Üzerine Farklı Sıcaklıklarda MB Biyosorpsiyonu İçin Tanecik İçi Difüzyon Kinetik Modeline Ait Grafik.....	58
Şekil 3.18: PHLC Üzerine Cu(II) Biyosorpsiyonu İçin Farklı Sıcaklıklardaki Langmuir İzoterm Modeline Ait Grafik.....	59
Şekil 3.19: PHLC Üzerine MB Biyosorpsiyonu İçin Farklı Sıcaklıklardaki Langmuir İzoterm Modeline Ait Grafik.....	60
Şekil 3.20: PHLC Üzerine Cu(II) Biyosorpsiyonu İçin Farklı Sıcaklıklardaki Freundlich İzoterm Modeline Ait Grafik	61
Şekil 3.21: PHLC Üzerine MB Biyosorpsiyonu İçin Farklı Sıcaklıklardaki Freundlich İzoterm Modeline Ait Grafik	61
Şekil 3.22: PHLC Üzerine Cu(II) Biyosorpsiyonu İçin Farklı Sıcaklıklardaki D-R İzoterm Modeline Ait Grafik.....	62
Şekil 3.23: PHLC Üzerine MB Biyosorpsiyonu İçin Farklı Sıcaklıklardaki D-R İzoterm Modeline Ait Grafik.....	63

KISALTMALAR VE SİMGELER

AAS	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
C	Biyosorbent İle Biyosorbat Arasında Oluşan Tabakanın Kalınlığı İle İlgili Bir Sabit
Ca	Kalsiyum
Cd	Kadmiyum
C_e	Dengede Çözeltide Kalan Maddenin Konsantrasyonu.
Co	Kobalt
Cr	Krom
Cu	Bakır
Fe (II)	Demir(II)
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
Hg	Cıva
K	Kelvin Sıcaklığı
k₁	Birinci-dereceden-hız sabiti
k₂	Yalancı-ikinci-dereceden hız sabiti
kj	Kilojule
k_L	Langmuir İzoterm Sabiti.
MB	Metilen Mavisi
MF	Mikro Filtrasyon
Mg	Magnezyum
Mn	Manganez
Mo	Molibden
NF	Nano Filtrasyon
Ni	Nikel

Pb	Kurşun
pH	Hidrojen Potansiyeli
PHLC	<i>Peganum harmala</i> L. ve Kitosan Biyokompozit
pH_{pzc}	pH Sıfır Yük Noktası
Pka	Belirli Bir Molekülün Asitliğini Tanımlayan Bir Sayı
ppm	Miligram/litre
r²	Korelasyon katsayısı
RO	Ters Osmoz
Rpm	Devir/Dakika
Sb	Antimon
SEM	Scanning Electron Microscopy
Sn	Kalay
t	Zaman
US EPA	Birleşmiş Milletler Çevre Koruma Alanı
UV	Ultraviyole Spektroskopisi
WHO	Dünya Sağlık Örgütü
Zn	Çinko
ε	Polanyi Potansiyeli
n	Biyosorpsiyon yoğunluğu.
β	Bir mol biyosorbent başına ortalama serbest biyosorpsiyon enerjisini gösteren sabit
CO₂	Karbon Dioksit
H₂O₂	Hidrojen Peroksit
k_F	Freundlich Sabiti (Freundlich Kapasite Faktörü)
k_p	Hız Sabiti.

q_e	Dengede Biyosorbe Edilen Madde Miktarıdır.
q_m	Maksimum biyosorpsiyon kapasitesi
q_{max}	Maksimum Biyosorpsiyon Kapasitesi
q_t	t zamanındaki Biyosorpsiyon Kapasitesidir
q_1	Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model İçin Hız Sabitidir.
q_2	Maksimum Biyosorpsiyon Kapasitesi.
λ_{max}	Maksimum Dalgaboyu
ΔH	Entalpi Değişimi
μm	Mikrometre



TEZ METNİ

GİRİŞ

Su hem insan yaşamı hem de endüstriyel faaliyetler için çok önemlidir. İçme, sanayi ve tarım amaçlı kullanılan en önemli su kaynaklarından biri de yeraltı sularıdır. Fabrikalardan ve diğer çeşitli faaliyetlerden kaynaklanan ve birçok kirletici içeren sıvı atıklar, arıtılmadan fabrikaların yakınındaki nehirlere veya kanalizasyon sularına atılmaktadır. Bu da bu kirleticilerin yeraltı sularına ve toprağa ulaşmalarına ve denizlere ulaşmalarına yol açarak insan ve sucul yaşam için bir tehdit haline gelmektedir. Bakır, çinko, kurşun, nikel gibi birçok ağır metali ve karbon, azot, fosfor gibi elementlerden oluşan birçok boyar madde türünü içeren bu kirleticiler, deniz yaşamına zarar veren istenmeyen organizmalar geliştirerek deniz ekosistemini tehdit etmektedir (Thangavelu ve Veeraragavan, 2022).

Pil üretimi, fosfatlı gübreler, fotoğraf malzemeleri, tekstil, boya sanayi gibi birçok endüstriyel ve teknolojik faaliyetler ile tarımsal faaliyetler, atıksulara büyük miktarlarda kirletici deşarjı nedeniyle çevre tahribatında büyük rol oynamaktadır. Bu kirleticiler arasında ağır metaller, boyar maddeler, organik kirleticiler ve diğer birçok kirletici türü bulunmaktadır. Bu kirleticiler, arıtılmadan büyük miktarlarda deşarj edildiğinde, toprak ve su sisteminde tavsiye edilen limit değerlerin artmasına neden olarak, insanlar ve diğer canlı organizmalar için büyük toksisite risklerine yol açmaktadır (Tripathi vd., 2023).

Atıksularda sıklıkla görülen metaller arasında bakır, kurşun, nikel, krom ve kadmiyum bulunmaktadır. Bakır; metal kaplama, elektrokaplama, galvanize borular, demir alaşımlar, kağıt üretimi, delme gibi birçok endüstriyel alanda kullanıldığı için çevredeki en yaygın metallerden biridir. (Kovacova, Demcak ve Baluntova, 2019). Bakır, belirli bir konsantrasyonda canlı organizmalar için gerekli bir elementtir, ancak fazlalığı bu organizmalar için sağlık sorunlarına yol açar. Tarımsal faaliyetlerde bakırla kirlenmiş su kullanıldığında, bu, bakır metalinin mahsullere ve daha sonra insanlara ve diğer canlı organizmalara geçmesine neden olabilir ve bu da sonuçta ciddi olabilecek sağlık sorunlarına yol açar (Zhu vd., 2023).

Ortama salınan boyar maddeler su kirliliğinin küçük bir kısmını oluşturmalarına rağmen; boyaların alıcı ortamda bulunması çok düşük konsantrasyonlarda da olsa estetik açıdan istenmeyen bir durumdur. Ayrıca alıcı sulara bırakılan boyalı atıksular su ortamının ışık geçirgenliğini azaltmakta ve fotosentetik faaliyetleri olumsuz etkilemektedir (Argun vd., 2017). Bu boyalar arasında metilen mavisi genellikle ipek,

yün ve pamuğu renklendirmek için kullanılır. Metilen mavisine maruz kalmak nefes almada güçlük, zihinsel karışıklık, göz yanıkları, methemoglobinemi, terleme, mide bulantısı, kusma ve aşırı terlemeye neden olabilir (Amar vd., 2022).

Bu sebeplerden dolayı boyar madde içeren endüstriyel atıksularda giderim işlemleri ekolojik olarak ön plana çıkmaktadır. Gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerde endüstriyel faaliyetler sonucu alıcı ortama salınan kirleticiler hakkında önemli çevre düzenlemeleri yapılmıştır. Başta tekstil ve boyacılık olmak üzere çeşitli endüstriyel faaliyetler tüm dünyada sucul çevrenin kirlenmesinin başlıca nedenidir. Atıksulardan boya gideriminde kullanılan geleneksel yöntemlerin ilave kirliliğe yol açması, uygulamalarının yüksek maliyet gerektirmesi nedeniyle; biyolojik sistemler gibi etkin ve ekonomik alternatif yöntemlere yönelme gerekliliğini gündeme getirmektedir. Atıksulardaki endüstriyel ve tarımsal kirleticiler, bakteri, mantar, alg ve tarımsal atıklar gibi çeşitli biyomalzemeler kullanılarak giderilebilmekte ve biyosorpsiyon olarak adlandırılan bu teknik boyar maddeler ve metallerle kirlenmiş suların arıtılmasında etkin bir şekilde kullanılabilir. Biyosorpsiyon teknolojisinin uygulanabilirliği ile ilgili ilk ekonomik fizibilite çalışmaları, bu işlemin önemli ölçüde maliyet tasarrufu sağladığını ve ağır metallerin geri kazanımı ile ek maliyeti azalttığını göstermektedir (Argun vd., 2017).

Bu çalışmanın amacı, *Peganum harmala* L. ve kitosan biyokompoziti hazırlayarak, bu biyokompozitin Cu(II) ve metilen mavisi boyar maddesini giderim verimini araştırmaktır. Bu sebeple pH, biyokompozit miktarı, başlangıç metal ve boyar madde konsantrasyonları, temas süresi ve sıcaklık gibi parametrelerin biyosorpsiyon süreci üzerine etkileri incelenmiş ve kinetik ve izoterm modelleri ile biyosorpsiyonun mekanizması açıklanmaya çalışılmıştır. Ayrıca biyokompozitin farklı inorganik ve organik iyonlar varlığında biyosorsiyon etkinliği de çalışılarak, atıksu örneklerine uygulanabilirliği araştırılmıştır.



BİRİNCİ BÖLÜM
ATIKSULAR, AĞIR METALLER VE BOYAR MADDELER

1.1. SU KİRLİLİĞİ VE ETKİLERİ

Su kirliliği, insan faaliyetleri sonucunda denizler, okyanuslar ve yeraltı sularını içeren su kütlelerinin kullanımını olumsuz etkileyen önemli bir çevre sorunudur. Temiz içme suyunun olmaması birçok ülkede büyüyen bir sorundur. Yüzey ve yeraltı su kütlelerinin çoğu kirlidir ve arıtılmadan doğrudan tüketim için güvenli değildir. Kırsal topluluklardaki yüzey ve yeraltı suları sanayi atıkları ve farmasötik olarak aktif bileşiklerin yanlış kullanımı ve atılması nedeniyle kirlenmiştir. Kirlilik, tatlı su kalitesini de ciddi şekilde etkilemektedir. Bu istenmeyen etki insanlar, hayvanlar ve ekosistem için zararlıdır. Bazı ülkelerde su kalitesi sorunları hakkında farkındalık yaratmak, ileri su temizleme tekniklerini teşvik etmek ve önleyici sistemler kurmak gibi pek çok önlem alınmış olsa da, farklı ülkelerde farklı düzeylerde kirlilik ile mücadele hala devam etmektedir (Adewuyi, 2020).

Tabakhaneler, kağıt ve tekstil endüstrileri, gıda endüstrileri, nükleer endüstriler ve diğer birçok endüstri dahil olmak üzere birçok endüstrinin su kirliliğinde önemli bir rolü vardır. Bu endüstri faaliyetlerinin bir sonucu olarak, birçok toksik kimyasal, organik ve inorganik madde arıtılmadan veya yeteri kadar arıtılmadan atıksulara salınabilmekte ve bu da önemli su kirliliğine yol açmaktadır. Tarımsal faaliyetlerin de su kirliliğinde önemli bir rolü vardır (Lin, Yang ve Xu, 2022).

Başta insanlar ve deniz canlıları olmak üzere tüm ekosistem su kirliliğinden olumsuz etkilenmektedir. Su kirliliğinin ve artışının olumsuz etkilerinden biri de bitkilerin fotosentez için gerekli olan mineralleri alamamaları ve bunun sonucu büyümelerinin olumsuz etkilenmesidir. İnsan vücudundaki bakteriyel hastalıklar da su kirliliğinin belirtilerinden biridir. Su kirliliğine bağlı alg oluşumu, balıkların ve diğer deniz canlılarının oksijen almasını engellemekte ve bu da ekosistemi olumsuz etkilemektedir. Kirli sulara maruz kalındığında içerisinde yer alan bazı kimyasallar hastalığa ve ölüme neden olmakta, canlı organizmaların doğal dengesinde dengesizliğe yol açmaktadır. Su kirliliğinin neden olduğu rahatsızlıklar arasında, solunum yolu hastalıkları, üreme sistemi hastalıkları, ishal, sinir bozuklukları, kalp ve damar hastalıkları gibi birçok sağlık sorunu bulunmaktadır (Kılıç, 2021).

1.2. AĞIR METALLER

Ağır metaller, genellikle 5 g/cm^3 'ten daha fazla yoğunluğuna sahip ve atom numarası 20' den büyük olan, doğal olarak oluşan elementler olarak bilinir (Ahmed vd., 2022).

Günümüzün en önemli çevre sorunlarından biri ağır metal kirliliğidir. Ağır metal iyonlarının çoğu canlı organizmalar için toksiktir. Ağır metal olarak kabul edilen başlıca elementler arasında krom (Cr), mangan (Mn), kobalt (Co), bakır (Cu), çinko (Zn), molibden (Mo), cıva (Hg), nikel (Ni), kalay (Sn), kurşun (Pb), kadmiyum (Cd) ve antimon (Sb) gibi elementler sayılabilir. Tablo 1.1. bazı ağır metallerin kaynaklarını ve toksisitesini göstermektedir. Ağır metal iyonları bozunmazlar ve doğada kalıcıdır, bu nedenle giderim yöntemlerinden biri ile giderilmeleri çok önemlidir. Ağır metal kirliliğinin en önemli nedenlerinden biri su borularının korozyonu, elektrokaplama, madencilik, enerji ve yakıt üretimi, gübre, böcek ilacı gibi birçok endüstriden gelen endüstriyel atıklardır. Bu nedenle ağır metallerin sudan uzaklaştırılması çok önemli hale gelmiştir (Abbas vd., 2014).

Sulu çözeltilerden metal iyonlarını gidermeye yönelik yöntemler temel olarak fiziksel, kimyasal ve biyolojik teknolojilerden oluşur. Sulu atıklardan ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması için kimyasal çökeltme, solvent ekstraksiyonu, membran filtrasyon, ters ozmoz, iyon değişimi ve adsorpsiyon gibi geleneksel teknolojiler kullanılmaktadır (Türkmen vd., 2022).

Her prosesin kendi avantajları ve uygulama sınırlamaları vardır. Yeterli miktarda metal giderimi sağlanamaması, yüksek miktarda reaktif ve enerji gereksinimleri, atık çamur veya diğer atık ürünlerin oluşumu geleneksel yöntemlerin dezavantajları arasındadır. Bu yöntemlerin çoğu, ağır metal konsantrasyonu yüksek olduğunda (10-100 mg/L) genellikle etkisiz veya ekonomik değildir. Bu yöntemler ağır metalleri atıksulardan uzaklaştırmak için kullanıldıklarında yüksek bir maliyet gerektirir (Abbas vd., 2014).

Son yıllarda, biyosorpsiyon ile ağır metal giderimi, düşük maliyetli ve çevre dostu bir yöntem olması sebebiyle araştırmacılar tarafından kapsamlı bir şekilde çalışılmaktadır. Bu teknik sayesinde, belirli biyosorbentler kullanılarak sulu ortamlardan belirli metaller giderilebilir. Sorpsiyon, 'aktif' veya 'pasif' olarak tanımlanabilir. Fitoremediasyon gibi aktif sorpsiyon canlı biyokütlenin metabolik aktivitelerini içerirken pasif sorpsiyon metabolik değildir, çünkü metal bağlanması ölü biyokütle üzerindeki

hücre duvarlarının fonksiyonel grupları ve yüzey özellikleri kullanılarak gerçekleştirilir. (Kurniawan vd., 2023).

Tablo 1.1: Bazı Ağır Metal Türleri ve İnsan Üzerindeki Etkileri

Ağır Metaller	Ana Kaynak	Toksik Etki
Bakır	Bakır kaplama, boya, baskı işlemleri	Nörotoksisite ve akut toksisite, baş dönmesi, ishal
Krom	Tekstil, boyama, boyalar ve pigmentler, çelik imalat	Kanserojenlik, mutajenite, teratojenisite, epigastria ağrısı, mide bulantısı, kusma, şiddetli ishal, akciğer tümörleri
Arsenik	Eritme, madencilik, kaya sedimantasyon, pestisitler	Bronşit, dermatit, kemik iliği depresyonu, hemoliz, hepatomegali
Kurşun	Madencilik, boya, pigmentler, galvanik kaplama, pil üretimi, kömür yakma	Anemi, beyin hasarı, anoreksiya, halsizlik, iştah kaybı, karaciğer, böbrek, gastrointestinal hasar, çocuklarda zeka geriliği
Kadmiyum	Plastik sanayii, kaynak işlemleri, böcek ilacı, gübre, madencilik, arıtma	Böbrek hasarı, bronşit, gastrointestinal bozukluk, kemik iliği, kanser, akciğer yetmezliği, hipertansiyon, Itai-Itai hastalığı, kilo kaybı
Çinko	Madencilik, rafineriler, pirinç üretimi, sıhhi tesisat	Kısa süreli "metal dumanı ateşi", gastrointestinal rahatsızlıklar
Civa	Piller, kağıt endüstrisi, boya endüstrileri, madencilik	Sinir sisteminde hasar, protoplazma zehirlenmesi, cilt, göz, kas, böbrek hasarı, dermatit
Nikel	Porselen emaye, demir dışı metal, boya formülasyonu, galvanik kaplama	Kronik bronşit, azalmış akciğer fonksiyonu, akciğer kanseri

Kaynak: (Abbas vd., 2014).

1.3. BAKIR VE TOKSİK ETKİLERİ

Bakırın endüstriyel ve tarımsal süreçlerde çok sayıda uygulaması vardır ve madencilik, metal borular, kimya endüstrileri ve pestisit endüstrisi gibi birçok kaynaktan çevreye salınabilir. Bakır normalde içme suyuna, bakır borulardan ve alg büyümesini kontrol etmek için tasarlanmış katkı maddelerinden karışır. Bakır, birçok enzimin normal çalışmasını sürdürebilmesi için gerekli bir elementtir ve bu nedenle temel bir element olarak sınıflandırılır. Redoks reaksiyonlarında yer alan kuproenzimler tarafından bakır, Cu^{2+} 'dan Cu^{+} 'a indirgenebilir. Bu hal değişimi aynı zamanda onu süperoksit olarak toksik hale getirebilir ve hidrosil radikalleri oluşabilir. İnsan vücudunda yüksek miktarda bakır alımının etkileri, kan basıncı ve solunum hızlarının artması, böbrek ve karaciğerde hasar, kasılmalar, kramplar, kusma ve hatta ölümdür. Wilson hastalığı olan kişiler, aşırı bakır maruziyetinden kaynaklanan sağlık etkileri açısından daha büyük risk altındadır. Bakır çoğunlukla safra yoluyla atılır, ancak dışkı, ter ve idrar yoluyla da az miktarda atılabilir. US EPA (Birleşmiş Milletler Çevre Koruma Alanı) ve WHO (Dünya Sağlık Örgütü)

tarafından içme suyu için izin verilen bakır konsantrasyonu limit değerleri sırasıyla 1,3 mg/L ve 2 mg/L'dir (MathuMitha vd., 2021).

1.4. BOYAR MADDELER VE SINIFLANDIRILMASI

Boyar maddeler, boyanacak nesnelere renk vermek için kullanılan maddelerdir. Boyar maddelerin çoğu karmaşık organik moleküllerdir ve fiziksel ve kimyasal etkilere karşı dirençli olmaları gerekir. Sentetik boyalar, tekstil sanayi, deri tabaklama, kağıt imalatı, gıda sanayi, tarımsal araştırmalar ve kozmetik gibi günümüz teknolojik alanlarının çoğunda yaygın olarak kullanılmaktadır. Boyar maddeler çözünürlüklerine, boyama özelliklerine ve kimyasal yapılarına göre farklı şekillerde sınıflandırılabilirler (Argun vd., 2017).

1.4.1. Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırma

1.4.1.1. Suda Çözünen Boyar Maddeler

Boyar maddeler, en az bir tuz grubu içerdiğinde suda çözünür olarak sınıflandırılırlar. Boyar maddeleri suda çözünür hale getirmek, üretim esnasında suda çözünen iyonik grupların eklenmesiyle mümkündür. Bu sınıflandırma anyonik suda çözünen boyar maddeler, katyonik suda çözünen boyar maddeler ve zwitter iyon karakterli boyar maddeler olmak üzere üç grup içermektedir (Paçacı, 2017).

1.4.1.2. Suda Çözünmeyen Boyar Maddeler

Substratta çözünen boyar maddeler: Bu tip boya, sentetik elyafları boyamak için kullanılır. İşlem su içinde çok küçük süspansiyonları halinde saçılma yoluyla gerçekleşir (Kıroğlu, 2018).

Organik çözücülerde çözünen boyar maddeler: Bu boyar maddeler vernik veya sprey olarak uygulanabilirler. Yazıcı mürekkebi ve petrol kökenli ürünleri renklendirmek için kullanılırlar. Bu gruptaki boyalar ayrıca her türlü organik çözücüdeki çözünürlükleri ile karakterize edilirler (Özdil, 2012).

Geçici çözünürlüğü olan boyar maddeler: Suda çözünmeyen ancak kimyasal dönüşümle suda çözünür hale gelen ve kumaşa uygulandıktan sonra havayla oksitlenerek orijinal çözünmez formuna dönen bazı boya türlerinin sınıflandırılmasıdır. Bu grup kükürt ve küpe boyalarını içerir (Yücel, 2021).

Polikondenzasyon boyar maddeleri: Elyaf boyama işlemi sırasında veya elyaf üzerine uygulandıktan sonra birbirleriyle veya başka moleküllerle büyük moleküller oluşturan boyar maddelerdir (Kıroğlu, 2018).

Pigmentler : Suda çözünmeyen, fonksiyonel grup içermeyen, liflerle bağlayıcı olarak reaksiyona giren renkli bileşikler anlamına gelir. Baskı sürecinde yaygın olarak kullanılırlar. Organik pigmentler benzoik türevleri iken inorganik pigmentler Zn, Fe, Mb, Sn, Pb, Al, Ca, Cr ve Mg gibi metal türevleridir (Sharma, Sharma ve Soni, 2021).

1.4.2. Boyama Özelliklerine Göre Boyar Maddeleri Sınıflandırma

Genelde boyar maddeleri kullanan kişiler onların kimyasal bileşimini önemsemezler, onlar için önemli olan liflerin boyanma şeklidir. Bu yöntemde göre boyalar bazik, asidik, direkt, mordan, küpe, metal-kompleks, dispersiyon, pigment ve reaktif boyar maddeler olarak sınıflandırılır (Kırbaç, 2010).

1.4.2.1. Bazik Boyar Maddeleri

Bu boyar türleri, ağırlıklı olarak akrilik elyaflara uygulanan, ancak bazen yün ve ipek için kullanılan ve kağıdın renklendirilmesinde de kullanılan katyonik, suda çözünen boyalardır. Pozitif yük taşıyan N veya S atomu içerirler. Bu boyaların lifler tarafından alınabilmesi için boya banyolarına genellikle asetik asit ilave edilmektedir (Mani ve Bharagava, 2018).

1.4.2.2. Asit Boyar Maddeleri

Bu grup boyar maddeler, formik asit veya asetik asit kullanılarak asidik koşullar altında yün, ipek veya naylona uygulanabilir. Grubun en önemli özelliklerinden biri, sülfonatlı grupların varlığıdır. Bu özellik, sülfonatlara bir grup eklendiğinde boyar maddeyi suda çözünür hale getirir (Benkhaya, El Harfi ve El Harfi, 2017).

1.4.2.3. Direkt Boyar Maddeleri

Renk çeşitliliği, uygulama kolaylığı ve düşük fiyatı ile öne çıkan bir boyar madde türüdür, ancak önemli bir dezavantajı düşük yaş mukavemetidir. Bu boyar maddeler, liflerin yükleri tarafından elektriksiz olarak çekilen, pozitif veya negatif yükler oluşturabilen büyük moleküllerdir. Bu boyar maddeler selüloz liflerinin boyanmasında kullanılır. Bu boyar maddeler, liflerin ıslanabilirliğini ve dispersiyon etkisini

kolaylaştıran tuz (sodyum klorür veya sodyum sülfat) ve yardımcı ürünler içeren bir banyoya doğrudan uygulanır. Bunun için iyonik olmayan ve anyonik yüzey aktif maddelerin karışımları kullanılır (Berradi vd., 2019).

1.4.2.4. Mordan Boyar Maddeleri

Boyar maddeyi elyafa uygulayan madde veya bileşim anlamına gelir. Metal iyonları ile çözünmeyen renkli kompleksler oluşturma yeteneğine sahip olduklarından, bazı asit boyaların renk haslığını iyileştirmek için 'sabitleme maddesi' görevi görür. Genellikle metal tuzlarıdır. Şapın yanı sıra, çok çeşitli diğer metalik tuz mordanları mevcuttur. Sentetik mordan boyalarda sıklıkla alüminyum, krom ve demir tuzları kullanılmaktadır (Raval, Shah ve Shah, 2017).

1.4.2.5. Küpe Boyar Maddeleri

Suda çözünmeyen bileşiklerdir ve moleküllerinin bileşiminde en az iki oksijen atomu içerirler. Bu boyalar selüloz liflerinin boyanmasında ve kısmen de proteinlerde kullanılmaktadır. Işık, yıkama ve sürtünmeye çok güçlü direnç gösterir (Kırbaç, 2010).

1.4.2.6. Metal-Kompleks Boyar Maddeleri

Metal-kompleks boyar maddeleri, organik kısma koordine edilmiş metaller içeren bir boyar madde grubudur. Pek çok azo boya, özellikle naftollerden türetilenler, azo merkezlerinden birinin kompleksleşmesiyle metal kompleksleri oluşturur. Bu grupta yer alan bazı boyar maddeler yün, pamuk ve deri boyama alanında kullanılmaktadır (Yücel, 2021).

1.4.2.7. Dispersiyon Boyar Maddeleri

Bu boyar maddeler suda çözünmez ve orijinal olarak selüloz asetatın boyanması için geliştirilmiştir. Dispers boyalar esas olarak polyesterleri boyamak için kullanılır, ancak naylon, selüloz triasetat veya akrilik elyafları boyamak için de kullanılabilir (Sujata ve Bharagava, 2016).

1.4.2.8. Pigment Boyar Maddeleri

Tekstil lifleri organik veya inorganik pigmentlerle boyanabilir. Bağlayıcı madde denilen sentetik reçineler ile elyaflara bağlanırlar. Bu pigmentler suda çözünmediğinden,

su içinde yağ ve yağ içinde su emülsiyonu şeklinde küçük parçacıklar halinde dağılmış olarak kullanılırlar. Bu boyar maddelerin dezavantajları; sürtünme stabilitesi, elde edilmek istenilen her rengin bulunmaması, bağlayıcı tabakanın hava nedeniyle ayrışması ve bağlayıcının kumaşa sertlik vermesi olarak sıralanabilir (Sharma, Sharma ve Soni, 2021).

1.4.2.9. Reaktif Boyar Maddeleri

Bu boyar maddeler, elyaf substratı ile doğrudan reaksiyona girebilen bir sübstitüentin kromoforik grubunu kullanır. Reaktif boyalar, doğal lifleri kendilerine çeken ve onları kalıcı hale getiren kovalent bağlara sahiptir. Pamuk ve diğer selüloz liflerini boyamak için en iyi seçimlerden biridir (Mani ve Bharagava, 2018).

1.4.3. Kimyasal Yapılarına Göre Boyar Maddeler Sınıflandırma

Bu sınıflandırmalar, boyar maddelerin bileşimi ve pratik uygulamaları incelenerek geliştirilmiştir. Böylece kromojen kısımlar ve molekülün renklenmesi yanında moleküler yapı da temel alınabilir.

1.4.3.1. Azo Boyar Maddeleri

Azo boyar maddesi, liflerin diazoik ve bağlayıcı bileşenlerle işlenmesiyle doğrudan lif üzerinde veya içinde üretilir (Mani ve Bharagava, 2018).

1.4.3.2. Nitro ve Nitrozo Boyar Maddeleri

Bu boyar maddeler, kromofor ve hidroksil grubuna ($-OH$) göre oksokrom olarak sınıflandırılır. Mürekkep püskürtmeli baskı makinelerinde genellikle suda çözünmeyen nitro boyalar kullanılmaktadır. Bu renkli maddeler tekstil, ilaç, gıda, kozmetik, plastik, boya, mürekkep ve kağıt endüstrilerinde yoğun olarak kullanılmaktadır. Daha yakın zamanlarda nitro boyalar, bir amino veya amino hidroksil sübstitüenti olan nitrobenzen gruplar içerdiğinden, esas olarak insan saçının boyanmasında kullanılmaktadır. Boyamada ve renkli kalem üretiminde kullanılan ilk endüstriyel boyaların nitro boya olduğu tahmin edilmektedir. Nitro boya, düşük stabilitesi nedeniyle pratik önemini yitirmiştir. Buna karşılık, nitro boyalar, daha kararlı olan imino grupları içerirdikleri için bir dizi elyafın boyanmasında halen öneme sahiptir.

Nitrozo boyalar, asit ortamında $N = O$ veya $N = OH$ etkisiyle sentezlenir. Hidroksinitrozo bileşiklerinin kendileri boya değildir. Bunlar, metal kompleksleri geliştirme potansiyeline sahip olduklarından pigment üretebilirler. Yeşil pigment B (1-nitrozo-2-naftol içeren demir (II) kompleksi), ışığa duyarlılığı nedeniyle dekoratif boyalarda kullanılır. Bu tür boyaların kompleksleri genellikle kauçukların boyanmasında ve ayrıca boya ve vernik sanayinde kullanılmaktadır (Daphedar vd., 2022).

1.4.3.3. Polimetin Boyar Maddeleri

Katı polimetin boyar maddeleri birçok ticari üründe yaygın olarak kullanılmaktadır. Yarı iletken malzemelerde, lazer malzemelerinde, optik kayıt ortamlarında ve kızılötesi fotoğrafçılıkta kullanılırlar. Polimetin boyaları katı halde nispeten kararlıdır. Son on yılda, bu tip boyar maddelerin nükleik asitlerin ve proteinlerin etiketlenmesi ve tıpta kullanılması gibi çözelti halindeki uygulamalarında bir artış görülmüştür (Henary ve Mojzych, 2008).

1.4.3.4. Arilmetin Boyar Maddeleri

Arilmetin boyar maddeleri, metandan türetilmiştir ancak bazı hidrojen atomları aril halkaları ile değiştirildiği için böyle adlandırılır. Bir N veya O atomuna ve bir amino grubuna (diarilmetan veya triarilmetan) bağlı iki benzen veya naftalin grubuna bağlı bir karbon içerirler (Badaro vd., 2014).

1.4.3.5. Aza [18] Annulen Boyar Maddeleri

Bu boyar madde grubu, 18π elektronlu ve konjuge durumda çift bağları içeren siklik bir renklendirici yapıya sahip boyar maddelerdir. Bu gruba ait en önemli pigmentler arasında kan pigmentleri, ftalosiyeninler ve yeşil yapraklı bitkiler yer alır (Yücel, 2021).

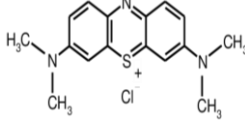
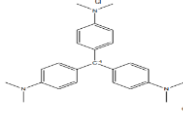
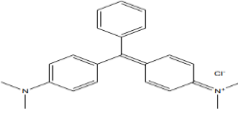
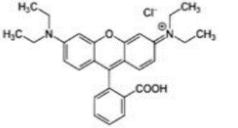
1.4.3.6. Kükürt Boyar Maddeleri

Bu tür boyar maddelerin molekülleri kükürt içerir ve yüksek moleküler ağırlığa sahip farklı kimyasal yapılara sahiptirler. Suda çözünmezler, ancak sodyum sülfid ile alkali bir ortamda indirgendikten sonra çözünür bir türev olarak uygulanırlar. Daha sonra lif içinde çözünmez durumuna yeniden oksitlenirler. Sülfür boyar maddeleri genellikle pamuğa uygulanır (Berradi vd., 2019).

1.5. KATYONİK BOYAR MADDELER VE ÖZELLİKLERİ

Katyonik boyalar (bazik boyalar olarak da adlandırılır), moleküllerinde lokalize veya delokalize pozitif yük taşıyan ve çözümlerde renkli katyon üreten suda çözünür bir boya grubudur. İkame edilmiş aromatik gruplara dayalı olarak değişen kimyasal yapılar içerirler. Katyonik boyaların ana kimyasal sınıfları şunlardır: triarilmetan, akridin, diazahemisiyanin, siyanin, hemisiyanin, oksazin ve tiyazin. Katyonik boyalar, aromatik ve çeşitli fonksiyonel grupların varlığından dolayı kararlıdır ve bu da boyaların inatçı etkisini ortaya çıkarır. Ticari olarak temin edilebilen tüm sentetik boyalar arasında katyonik boyalar, tekstil endüstrisi tarafından kullanılan en parlak çözünür boya sınıfıdır. Yün, akrilik, ipek ve naylon boyamada yaygın olarak kullanılırlar. Bu boya grubu toksik renklendiriciler olarak kabul edilir ve alerjik dermatit, cilt tahrişi, mutasyonlar ve kanser gibi zararlı etkilere neden olabilir. Katyonik boyalar, 1 ppm kadar düşük konsantrasyonlarda bariz renklenmenin gözlenebildiği büyük renklendirme kuvvetine sahiptir. Adsorbanların negatif yüklü yüzeylerinde elektrostatik çekimle kolayca ve etkili bir şekilde adsorbe olurlar. Bununla birlikte, adsorpsiyon etkinliği, yüzey alanına ve adsorban yüzeyinde bulunan fonksiyonel gruplara bağlı olarak farklılık gösterecektir. Boya adsorpsiyon çalışmalarında model kirletici olarak yaygın olarak kullanılan yaygın katyonik boyalar arasında rodamin B, metilen mavisi, kristal viyole ve malakit yeşili bulunur. Tablo 1.2. bazı katyonik boyaların genel özelliklerini göstermektedir (Yunusa, Usman ve Ibrahim, 2021).

Tablo 1.2: Bazı Katyonik Boyaların Genel Özellikleri

Katyonik Boyalar	Kimyasal Yapı	Özellikleri
Metilen Mavisi(Methylene Blue)		$C_{16}H_{18}N_3SCl$ Molekül Ağırlığı : 319,85 g/mol $\lambda_{max} = 664$ nm
Kristal Menekşe(Crystal Violet)		$C_{25}H_{30}N_3Cl$ Molekül Ağırlığı : 407,98 g/mol $\lambda_{max} = 590$ nm
Malahit yeşili(Kristal Menekşe)		$C_{23}H_{25}N_2Cl$ Molekül Ağırlığı : 364,92 g/mol $\lambda_{max} = 618$ nm
Rhodamine B		$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$ Molekül Ağırlığı : 479,02 g/mol $\lambda_{max} = 550$ nm

Kaynak: (Yunusa, Usman ve Ibrahim, 2021).

1.5.1. Metilen Mavisi (Methylene Blue MB)

MB, oda sıcaklığında katı, kokusuz, koyu yeşil bir tozdur ve suda çözüldüğünde mavi bir çözelti verir. Metanol, 2-propanol, su, etanol, aseton ve etil asetat içinde çözünür. MB, oksitlenmiş halde karakteristik koyu mavi bir renge sahiptir ve indirgenmiş formda renksizdir. MB'nin rengi, kromoforik ve oksokrom gruplarına bağlıdır. MB'nin kromofor grubu, merkezi aromatik heterosiklik üzerindeki N – S konjuge sistemidir, oksokrom grubu ise benzen halkasında yalnız çift elektronlara sahip N içeren gruplardır. Fotodegradasyon ve adsorpsiyon çalışmalarında, MB'nin UV analizi çok önemlidir, çünkü neredeyse tüm hesaplamalar UV-Görünür spektrumlarından ölçülür. MB'nin absorpsiyon spektrumunda, MB dimerine atfedilen yaklaşık 612 nm'deki pik ile bir MB monomeri ile ilişkili yaklaşık 664 nm'de en yoğun olarak gözlenen absorpsiyon piki ortaya çıkmaktadır. Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), incelenen boyalar için önemli nicel ve nitel analizler de sağlar. Bu, çalışma örneğindeki kimyasal bağların ve fonksiyonel grupların tanımlanmasını içerir (Khan vd., 2022).

MB, $C_{16}H_{18}N_3SCl$ kimyasal formülüne sahiptir ve tiyazin grubuna ait katyonik bir boyar maddedir. Metilen mavisi, düşük konsantrasyonlarda bile yoğun rengi nedeniyle kağıt boyama, pamuk, yün boyama ve saç boyamada kullanılır. MB ayrıca siyanür ve karbondioksit zehirlenmesi için bir panzehirdir. MB ayrıca antiseptik olarak ve diğer tıbbi

amaçlar için de kullanılır. Öte yandan, metilen mavisine akut maruz kalma, yüksek tansiyon, kusma, kalp atış hızında artış, idrar ve dışkı renginde değişiklik, gastrointestinal ağrı, baş ağrısı, ishal ve diğer bazı semptomlara neden olur. İnsanlarda ve hayvanlarda da oluşturabileceği semptomlardan biri de göz üzerindeki etkisidir ve kronik hasara neden olabilir. İnsanlar ve çevre üzerindeki olumsuz etkileri nedeniyle genel olarak boyar maddelerin çevreden uzaklaştırılmasına büyük ilgi vardır (Yunusa, Usman ve Ibrahim, 2021).

1.6. BOYAR MADDELERİN ÇEVREYE VE CANLILARA OLAN ETKİLERİ

Su, gezegendeki yaşam ve insan gelişimi için vazgeçilmez bir kaynaktır. Tekstil endüstrisi, suyu en çok tüketen ve kirleten antropojenik faaliyetlerden biridir. Tekstil boyaları, su kütlelerinin estetik kalitesini önemli ölçüde tehlikeye atar, biyokimyasal oksijen ihtiyacını ve kimyasal oksijen ihtiyacını artırır, fotosentezi bozar, bitki büyümesini engeller, besin zincirine girerek biyolojik birikim sağlar ve toksisite, mutajenite ve kanserojenliği teşvik eder. Boyalar, özellikle reaktif, direkt, bazik ve asitler olarak sınıflandırılan çözünür organik bileşiklerdir. Suda yüksek çözünürlük sergilerler ve bu da geleneksel yöntemlerle uzaklaştırılmalarını zorlaştırır. Tekstil boyalarıyla ilişkilendirilen renk, yalnızca su kütlelerinde estetik hasara neden olmakla kalmaz, aynı zamanda ışığın sudan geçişini de engelleyerek daha düşük fotosentez hızına ve suda yaşayan tüm organizmaları etkileyen daha düşük çözünmüş oksijen seviyelerine neden olur (Lellis vd., 2019).

Bu azo bileşiklerinin kullanımı, toprak mikrobiyal toplulukları ve bitkilerin çimlenmesi ve büyümesi için de çok olumsuzdur. Bu nedenle, fiziksel, kimyasal ve biyolojik teknolojiler veya bunların bir kombinasyonu yoluyla çevrenin gelecek nesillere sürdürülebilirliğini sağlamayı amaçlayan arıtma stratejilerinin kullanılması esastır. Fiziksel-kimyasal yolların, başarılı olmasına rağmen, çamur bertarafından kaynaklanan sakıncaları ve elektrik veya işletme ile ilgili yüksek maliyetleri içerdiği görülmektedir (Lellis vd., 2019).

1.7. AĞIR METALLER VE BOYAR MADDELERİN ATIKSULARDAN GİDERİM YÖNTEMLERİ

Endüstriyel atıksular, su, toprak ve çevre kirliliğinin en önemli kaynaklarından biridir. İnsan yaşamı üzerindeki etkilerinin yanı sıra ekosistem üzerinde de etkileri vardır. Bu nedenle endüstriyel atıksuların ekosisteme salınmadan önce arıtılması çok önemlidir (Mokif, 2019).

Ağır metaller, toksik etkileri olan ve çevrede uzun ömürlü olan ve biyoakümülyasyon yoluyla insan vücudunda birikme özelliğine sahip çevre kirleticileri arasındadır. Halk sağlığı endişesinin önemli bir kaynağı, karasal ve sucul ekosistemlerin ağır metallerle kirlenmesidir. Ağır metaller su, toprak ve hava gibi çeşitli çevresel elementlerle karışarak oldukça toksik hale gelebilir ve insanlar ve diğer organizmalar besin zinciri yoluyla bunlara maruz kalabilir. Ağır metaller genellikle doğal olarak bulunur, ancak insan kaynaklarından gelen birkaç tane vardır. Ağır metaller, yüksek atomik kütleleri ve canlı organizmalara karşı toksisiteleri ile karakterize edilir. Ağır metallerin çoğu çevre ve hava kirliliğine neden olur (Mitra vd., 2022).

Bu metallerin düşük miktarları oldukça toksik olduğundan, ağır metallerin atıksulardan uzaklaştırılması, katı mevzuatlar nedeniyle son zamanlarda büyük ilgi konusu haline gelmiştir. Bu nedenle, metalle kirlenmiş atıksuların çevreye deşarj edilmeden önce arıtılması gerekmektedir. İnorganik atıksudan ağır metal giderimi, geleneksel arıtma prosesleri ile sağlanabilir. Ağır metallerin endüstriyel atıksulardan uzaklaştırılması, kimyasal çökeltme, pıhtılaştırma, kompleksleştirme, aktif karbon adsorpsiyonu, iyon değişimi, solvent ekstraksiyonu, köpük flotasyonu, elektro-çökeltme, sementasyon ve membran işlemleri gibi çeşitli arıtma seçenekleriyle gerçekleştirilebilir (Gunatilake, 2015).

Tekstil atıksularındaki kirliliğin çoğu boyama ve terbiye işlemlerinden kaynaklanmaktadır. Tekstil atıksularındaki boya, geleneksel yöntemlerle giderilmesi zor olan renk veren bir bileşendir (Mokif, 2019).

Boya içeren atıksu genellikle doğrudan yakındaki nehirlere, akarsulara, göletlere veya göllere bırakılır. Boya, suya giren güneş ışığını tutar ve yansıtır ve böylece bakterilerin büyümesini engelleyebilir ve su bitkilerinde fotosentezi engelleyebilir. Boyaların çoğu, biyolojik aktiviteye, ışığa, ozona ve diğer çevresel bozunmaya dirençli

karmaşık aromatik yapılar içerir ve bu nedenle geleneksel atık arıtma işlemleriyle kolayca giderilemez (Mokif, 2019).

Temiz içme suyuna erişim, insan faaliyetleri nedeniyle günümüzde en büyük küresel endişelerden biridir. Bu nedenle boyar maddelerin sudan uzaklaştırılması konusu dünya çapında birçok araştırmacının ilgi alanına girmiştir. Tekstil endüstrisinde birçok doğal ve sentetik boyalar kullanılmakta ve tekstil boyamanın son aşaması olan yıkama döngüsü boyunca büyük ölçüde arıtılmadan deşarj edilmekte ve bu da insan sağlığını ve hayatını etkilemektedir (Al-Tohamy vd., 2022).

Tekstil endüstrisindeki atıkları arıtmak için ozon işlemi, pıhtılaştırma, flokülasyon ve biyolojik arıtma dahil olmak üzere çeşitli fiziksel ve kimyasal yöntemler kullanılmaktadır. Fiziksel ve kimyasal proseslerin dezavantajları ise çamur oluşumu, çamur bertarafı ve ihtiyaç duyulan depolama alanlardır. Biyolojik işlemlerin dezavantajları, mikroorganizmaların büyümesini engelleyen toksik ağır metallerin varlığıdır ve kullanılan boyaaların çoğu kararlıdır ve daha fazla işlem gerektirir (Mokif, 2019). Atıksu arıtımında kullanılan yöntemler aşağıda açıklanacaktır:

1.7.1. Fiziksel Arıtım Yöntemleri

1.7.1.1. Membran Filtrasyon

Membran filtrasyon, tekstil atıksularının arıtılması ve atıksudan boyaların uzaklaştırılması için en etkili ve en verimli yöntemlerden biridir ancak maliyetlidir (ters ozmoz, nano filtrasyon, ultra filtrasyon, mikro filtrasyon). Membran filtrasyonun (nanofiltrasyon, ters ozmoz) işletme maliyetinin yüksek olması, yüksek basınçlı pompalar ve özel olarak hazırlanmış membranlar kullanma ihtiyacından kaynaklanmaktadır. Bu yöntem atıksuyun teknolojik proseslerde tekrar kullanılmasına olanak sağlar. Membran filtrasyonundaki akıştaki azalma, esas olarak gözenek konsantrasyonunu ve polarizasyonu bloke eden katıların membran üzerinde adsorpsiyonundan ve membranın iç yüzeyinde bir jel tabakasının birikmesinden kaynaklanmaktadır (Giwa ve Ogunribido, 2012).

Membran filtrasyonu askıda katı, organik bileşikler ve ağır metaller gibi inorganik kirleticileri giderebilir. Tutulabilecek partikülün boyutuna bağlı olarak, atıksudan ağır metal giderimi için ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ve ters ozmoz gibi çeşitli membran filtrasyon türleri kullanılabilir (Gunatilake, 2015).

Nano Filtrasyon (NF): Bu teknolojiye büyük önem verilen alanlardan biri de ilaç ve gıda endüstrisi uygulamaları ve atıksu arıtmadır. Bu teknolojinin membranları, elektrostatik etkiler nedeniyle atıksudan katyonik boyalar ve bazı metallerin iyonları gibi pozitif yüklü çözünenlerin arıtılması için uygundur (Cebeci ve Torun, 2017).

Mikro Filtrasyon (MF): kirliliğin belirli bir gözenek boyutundaki katmandan geçerek işlem sıvısından ayrılmış mikroorganizmalar ve asılı partiküllerin elde edildiği bir tür fiziksel filtrasyon işlemidir. Su, steril meyve suları, şarap ve aseptik farmasötikler için filtrasyonda önemli uygulamalara sahiptir (Ikhsan vd., 2017).

Ultra Filtrasyon: Suyu ve mikro çözünenleri makromoleküllerden ve kolloidlerden ayırmak için ince gözenekli bir zar kullanır. Geleneksel yöntemle karşılaştırıldığında, ultrafiltrasyon yönteminin kullanılması daha fazla enerji tasarrufu sağlar ve tutarlı ürün kalitesine sahiptir (Ikhsan vd., 2017).

Ters Osmoz (RO): Osmoz, bir çözücünün yarı geçirgen bir zar boyunca daha az konsantre bir çözeltiden daha konsantre bir çözeltiye kendiliğinden hareketi olarak basitçe tanımlanabilir. İdeal yarı geçirgen zar, çözünen madde hareketine izin vermez, sadece çözücü akışına izin verir. Ters Osmoz (RO), basınç uygulanarak ve yarı geçirgen membranlar kullanılarak yapılan bir ayırma işlemidir. RO işlemleri sırasında, çözünen madde bir tarafta tutulurken çözücü diğer taraftan geçer. RO işlemi, ozmotik basıncın üzerinde basınç uygulayarak bir çözücünün yüksek çözünen konsantrasyonlu bir bölgeden bir zar yoluyla düşük çözünen konsantrasyonlu bir alana zorlanmasını içerir. Herhangi bir dış basınç olmaksızın düşük çözünen konsantrasyonlu bir alandan yüksek çözünen konsantrasyonlu bir alan boyunca solvent hareketinin doğal sürecinden oluşan normal ozmotik basıncın tersi olduğu için RO olarak adlandırılır. Bu nedenle, RO'nun basınçla yönlendirilen bir süreç olduğu söylenebilir (Sandu vd., 2022).

1.7.1.2. Koagülasyon/ Flokülasyon

Koagülasyon/flokülasyon, verimli ve kullanımı kolay olduğu için endüstriyel atıksudan ağır metalleri ve boyaları uzaklaştırmak için yaygın olarak kullanılan en etkili yöntemlerden biridir. Koagülasyon (pıhtılaşma) işlemi, bir elektrostatik itme işlemi yoluyla onları stabilize etmek için koloidal parçacıkların net yüzey yükünü azaltır. Aglomerasyon (topaklanma) işlemi, ek çarpışmalar ve eklenen organik polimerlerin inorganik polimerlerle etkileşimi yoluyla parçacık boyutunu sürekli olarak ayrı parçacıklara yükseltir. Bireysel parçacıklar daha büyük parçacıklar halinde toplandıktan

sonra filtrelenebilir veya yüzdürülebilir. Bu nedenle, çamur üretimindeki sürekli artış ve atığın önlenmesine ve atık akımlarının yararlı bir şekilde yeniden kullanılmasına yönelik mevcut yasal ve ekonomik teşvikler doğrultusunda, özellikle son yıllarda çamurun birçok yararlı şekilde yeniden kullanılması için bir dizi araştırma çabası yürütülmektedir. Bu tür faydalı yeniden kullanım prosesleri, su tesisi çamurunun atıksu arıtımında pıhtılaştırıcı veya adsorban olarak kullanımını içerir. Kirleticilerin pıhtılaşma yoluyla uzaklaştırılması umut verici bir süreçtir, ancak kimyasal maliyetleri nedeniyle geleneksel pıhtılaştırıcıların kullanımını popüler olmayabilir (Gunatilake, 2015; Moghaddam, Moghaddam ve Arami, 2010).

1.7.1.3. İyon Değişimi

İyon değişimi, inorganik tuzların yanı sıra fenol gibi spesifik organik anyonik bileşenleri uzaklaştırmak için de kullanılır. Ana bileşen, içine belirli bir katyon veya anyonun implante edilebildiği bir iyon değişim yatağıdır. Bir bazın pozitif iyonu ve bir asitin negatif iyonu tüm tuzları oluşturur. İyon değişimi çoğunlukla su yumuşatmada kullanılır, ancak genel olarak herhangi bir iyonu başka bir iyon tarafından seçici olarak uzaklaştırmak için de kullanılabilir (Azanaw vd., 2022).

1.7.1.4. Işınlama

Işınlama teknolojisi, elektron ışını hızlandırıcılarından (beta ışınları) yayılan iyon oluşturucu radyasyonların ve ayrıca iyonlaştırıcı olmayan daha az enerjik radyasyonların yanı sıra ultraviyole ışınları üreten iyon oluşturucu radyasyonların kullanılmasıyla atıksudan kirleticilerin ayrıştırılmasının en gelişmiş yollarından biridir (UV). Atıksuların gama ışınları ile ışınlanması, endüstriyel atıksu arıtımı için etkili ve hızlı bir yöntem olarak kabul edilmektedir. Çalışmalar, birçok farklı radyasyon türü arasında, gama ışınlarının atıksu kirleticilerinin bozunmasındaki performansının yaygın olarak rapor edildiğini ileri sürmektedir (Hina, Nafees ve Ahmad, 2021).

1.7.1.5. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon genellikle atıksu arıtımı için uygun maliyetli ve güvenilir bir yöntem olarak kabul edilir. Adsorpsiyon temel olarak, çözünen veya giderilebilir türlerin akıcı bir fazdan katı bir fazın yüzeyine taşındığı bir kütle transferi işlemidir. Adsorbe edilen türler, fizikokimyasal etkileşimlerle katı yüzeye bağlanır (Rashid vd., 2021).

Fizisorpsiyon genellikle zayıf van der Waals kuvvetleri gibi zayıf etkileşimlerde meydana gelir. Adsorpsiyon entalpisinin 20 ila 40 kJ/mol arasında daha düşük olduğu ekzotermik bir süreçtir. Genel fiziksel adsorpsiyon, yüzey alanı ve sıcaklık değişkenlerinden de etkilenir; burada daha geniş yüzey alanını, ancak daha düşük sıcaklığı tercih eder (Zaimee, Sarjadi ve Rahman, 2021).

Kemisorpsiyon adsorpsiyon yalnızca adsorban ile adsorbat arasındaki iyonik ve kovalent bağlar gibi kimyasal bağların olduğu alanda meydana gelir, çünkü kemisorpsiyon oldukça spesifiktir ve yalnızca kimyasal bağ oluşumu olasılığı ile elde edilebilir. Hem adsorbent hem de adsorbat arasındaki kimyasal bağ, kimyasal adsorpsiyonun entalpisinin 200 ila 400 kJ/mol arasında olmasına yol açar. Kimyasal adsorpsiyon, yüzey alanı ve sıcaklıkla güçlü bir şekilde ilişkilidir (Zaimee, Sarjadi ve Rahman, 2021).

1.7.2. Kimyasal Arıtım Yöntemleri

Oksidasyon, Fenton Reaktifi $H_2O_2/Fe(II)$, Ozonlama, $NaOCl$, Cucurbituril, Fotokimyasal Yöntem (H_2O_2 /UV), Hidrojen Peroksit Kullanımı gibi pek çok kimyasal arıtma yöntemi mevcuttur.

1.7.2.1. Oksidasyon

Oksidasyon, farklı oksitleyici ajanların kullanıldığı önemli bir atıksu arıtma yöntemidir. Atıksuyun arıtılması için klor, ozon, hidrojen peroksit veya Fenton reaktifini kullanan kimyasal oksidasyon süreci ve ultraviyole destekli ileri oksidasyon süreci gibi temel olarak iki tür oksidasyon bulunur. Kimyasal oksidasyon, boyaların karmaşık aromatik halkaları gibi konjuge çift bağları parçalayan güçlü seçici olmayan hidroksil radikallerinin oluşumuyla klor, ozon veya hidrojen peroksit kullanarak kirleticiyi atıksudan uzaklaştırır ve bu da endüstriyel atıksudan ayrılan daha küçük moleküllerin oluşumuna neden olur. Klor, sodyum hipoklorit ve kalsiyum hipoklorit olarak kullanılan güçlü bir oksitleyici ajan olarak tanımlanır ve esas olarak suda çözünür olan doğrudan, asit, reaktif ve metal kompleks boyaları verimli bir şekilde gidermek için kullanılır. Ancak tekne ve dispers boya gibi suda çözünmeyen boyaların bu süreçte uzaklaştırılması zordur (Sardar vd., 2021).

İleri oksidasyon prosesi, endüstriyel atıklardan boyaların uzaklaştırılması için popüler bir oksidasyon tekniği haline gelmiştir. Bu, temel olarak, birden fazla eş zamanlı

oksidasyon işleminin söz konusu olduğu süreçtir, çünkü tek oksidasyon işlemi, bir seferde toplam boyları uzaklaştırmak için yetersizdir. Ozon, hidrojen peroksit, ultraviyole radyasyon, titanyum dioksit, ultrason ve elektron ışını ışınlanması kombinasyonu gibi farklı oksidasyon prosesi kombinasyonları kullanılarak farklı tipte ileri oksidasyon prosesleri geliştirilmiştir. Tüm bu kombinasyonlar arasında, ozon/hidrojen peroksit, hidrojen peroksit/ultraviyole ve ozon/ultraviyole, atıksudaki boyları oksitlemek için umut verici yöntemlerdir. Gelişmiş oksidasyon prosesi yüksek verimle boyları uzaklaştırma potansiyeline sahiptir ancak endüstride oldukça pahalı bir prostedir. Hidrojen peroksit, boya renk gideriminde peroksidaz enzimlerinin kullanılmasını sağlayan ve kağıt ağartmada kullanılan güçlü bir oksitleyici ve güçlü bir ağartma maddesidir (Sardar vd., 2021).

1.7.2.2. Fenton Reaktifi H_2O_2 /Fe (II)

Fenton reaktifi, hidrojen peroksit ve demirin (H_2O_2 /Fe (II)) karışımı olarak tanımlanır. Proses, atıksu kirleticilerini verimli bir şekilde parçalayabilen reaktif oksitleyici türlerin oluşumuna dayanmaktadır, ancak bu türlerin doğası hala tartışılmaktadır ve formülasyonu, geçmişte ve yakın zamanda fenton oksidasyonunda bir tartışma konusudur (Mokif, 2019).

1.7.2.3. Ozonlama

Ozon, rengi, kokuyu, tadı gidermek için güçlü bir yeteneğe sahiptir. Ek olarak, ozon algları ve diğer suda yaşayan mikroorganizmaları uzaklaştırabilir, eser miktarda makromoleküler organik maddeyi oksitleyebilir ve parçalayabilir. Düşük konsantrasyondaki (0,5–1,5 mg/L) ozon, pıhtılaşmaya yardımcı olmada daha iyi bir rol oynayabilir, bunun nedeni, ozonla oksitlenmiş organik madde ile pıhtılaştırıcı arasındaki afinitenin artması olabilir. Ozon ağırlıklı olarak fenol içeren atıksuların, siyanür içeren atıksuların ve boya madde içeren atıksuların arıtımında kullanılmaktadır (Li vd., 2023).

1.7.2.4. Fotokimyasal Yöntem (H_2O_2 /UV)

Bu yöntem, boya moleküllerini UV işlemiyle karbondioksit ve suya indirger. Bozunma, yüksek konsantrasyonlarda hidroksil radikallerinin üretilmesinden kaynaklanır. UV ışığı, H_2O_2 gibi kimyasalları aktive etmek için kullanılabilir ve uzaklaştırma hızı, UV radyasyonunun yoğunluğu, pH, boya yapısı ve boya banyosu

bileşiminden etkilenir. Boya içeren atıkların fotokimyasal arıtımının avantajları şunlardır: çamur oluşmaz ve kötü kokular büyük ölçüde azalır. UV ışığı, H₂O₂'nin iki OH radikaline yıkımını aktive eder (Kumar, Choudhary ve Verma, 2012).

1.7.3. Biyolojik Arıtım Yöntemleri

Biyolojik arıtma prosesi, özellikle boyar madde içeren atıksuların parçalanması için ucuz, çevre dostu ve ekonomik bir çözüm olarak kabul edilmektedir. Genetik çeşitliliği ve çok yönlülüğü nedeniyle ağır metals ve boyar madde içeren atıksuların arıtılmasında alternatif bir çözüm haline gelmiştir. Biyolojik madde, kirleticileri, doğada inorganik olan atıklara, karbon dioksit ve tuzlara dönüştürme yeteneğine sahiptir. Boya bozunması, metabolik yollar kullanılarak veya bakteriler, mantarlar, mayalar, algler ve bitkiler gibi canlı veya ölü biyokütleyi içeren adsorpsiyon yoluyla sağlanabilir. Mantarlar renk giderimi, mikrobiyal bozunma, canlı veya ölü biyokütle ile adsorpsiyon, biyoremediasyon gibi tekniklerle endüstriyel atıksu arıtımında yaygın olarak kullanılan biyolojik kütlelerden biridir (Pavithra vd., 2019).

Biyolojik arıtma, kimyasal ilavesi gerektirmemesi nedeniyle boyar madde arıtımında uygulanan en bilinen ve en yaygın teknolojilerden biridir. Bu proseste boya giderimi, aerobik proses (oksijen varlığında) ve anaerobik proses (oksijensiz) proses olarak iki gruba ayrılır. Aerobik süreçte nihai ürünler su, biyokütle ve karbondioksit iken anaerobik süreçte ürünler metan, biyokütle ve karbondioksittir (Sardar vd., 2021).

1.8. BİYOSORPSİYON YÖNTEMİ

Son yıllarda, atıksu arıtımında etkili bir süreç olan biyosorpsiyon yöntemi hızla gelişmektedir. Diğer geleneksel teknolojilerle karşılaştırıldığında, alternatif bir atıksu arıtımı olarak algılanmaktadır. Sorpsiyon esas olarak, sorbat moleküllerinin başka bir maddenin (sorbent) yüzeyinde konsantre olduğu fiziko-kimyasal bir proses olarak tanımlanır. Bu yöntem yüksek kalitede arıtılmış atıksular sağlar. Adsorpsiyon, bir haldeki bir maddenin farklı bir haldeki başka bir madde ile birleşmesi olayıdır. Gazların su tarafından veya sıvıların bir katı tarafından emilmesini içerir. Adsorpsiyon, sorbat'ın bir sorbent ile etkileşime girerek bir sorbent-sorbat arayüzü oluşturduğu fiziksel bir işlemdir. Kısaca biyosorpsiyon, herhangi bir sorbat ve biyolojik matris (biyosorbent) arasındaki tüm etkileşim yönlerini kapsayan pasif, metabolik olarak bağımsız bir süreçtir. Farklı

bilimsel disiplinlerde, doğal olarak meydana gelen birçok süreçte çok önemli bir rol oynar (Elgarahy vd., 2021).

Biyosorbentin uygunluğunun, giderim verimini kontrol etmede en önemli adım olduğu bilinmektedir. Biyokütle maliyeti ve kaynağı, biyosorbent seçimi sırasında dikkate alınması gereken en önemli kriterdir. Ek olarak, seçilen biyosorbent, çevre dostu olma, bulunabilirlik, biyoyumluluk gibi çok sayıda özelliğe de sahip olmalıdır. Biyosorpsiyon, geleneksel proseslerin olumsuz yönlerine umut verici alternatif bir yöntemdir. Farklı su kirleticilerin uzaklaştırılması için genellikle biyo-atıklar kullanılır. Böylece hem atıksuların arıtılması sağlanırken hem de biyoatıklar değerlendirilmiş olacaktır. Biyoatıklar, biyosorpsiyon sürecinde kullanıldıklarında düşük işletme ve üretim maliyeti, esneklik, kullanım kolaylığı ve yüksek verimlilik gibi dikkate değer özelliklerle karakterize edilirler (Elgarahy vd., 2021).

1.8.1. Biyosorpsiyonda Kullanılan Biyosorbanlar

1.8.1.1. Algler

Algler, mikroskobik hücrelerden bitkilere kadar oldukça farklılık gösteren, heterojen ve ağırlıklı olarak ökaryotik ve suda yaşayan organizmalardır. Algler, karasal bitkilerle karşılaştırıldığında çok yüksek karbon tutma ve fotosentetik verimlilikleri olan su bitkileri olarak sınıflandırılır. Algler, thallophytes veya kökleri, gövdeleri ve yaprakları olmayan bitkiler olarak sınıflandırılır. Klorofil, bu türlerde baskın fotosentetik pigmenttir. Yeşil algler, karasal veya sucul, tatlı su veya deniz habitatlarına kadar dünyanın birçok bölgesine dağılmıştır. Algler, makroalgleri ve mikroalgleri içerir ve çoğu ökaryotik organizmalardır. Bu nedenle, genetik materyali içeren zarla çevrili bir çekirdek ve diğer birkaç iç parça dahil olmak üzere yüksek derecede iç organizasyon sergileyen hücreler, yine zarlarla çevrili organeller gibi özelliklere sahiptirler. Algler, stabilizasyon havuzlarında azo boyaların ve aromatik aminlerin uzaklaştırılmasında önemli bir rol oynayabilir. Alglerin boya giderme etkinliği, boyaların moleküler yapısına ve işlem için kullanılan alg türlerine göre değişir. Algler, büyümeleri sırasında renkli su biriktirir ve potansiyel olarak boyayla kirlenmiş atıksuyun rengini giderir (Ayele vd., 2021).

Mikroalgler, bunlar mikroskobik alglerdir ve kamçının varlığına bağlı olarak hareketli veya hareketsiz olabilirler. Mikroalgler, genellikle 1-400 µm boyut aralığında olan ve mikroskop kullanılarak görülebilen tek hücreli ve fotosentetik

mikroorganizmalardır. Biyokütle açısından, mikroalgler en çok kullanılan türdür ve küresel fotosentezden, oksijen üretiminin en az %32'sinden ve en iyi bilinen CO_2 tutulmasından sorumludur (Ayele vd., 2021).

Makroalgler çok hücreli organizmalardır ve genellikle mikroskop yardımı olmadan görülürler. Makroalg olarak da bilinen deniz yosunları, tanımlanmış dokulara ve özel hücrelere sahip makroskopik çok hücreli alglerdir. Makroalgler, karasal vasküler bitkilerinkine benzer hücre tiplerine sahiptir. Ayrıca, makroalgler deniz suyu veya tatlı sularda bulunabilirler (Ayele vd., 2021).

1.8.1.2. Bakteriler

Mikrobiyal biyosorbentler, ksenobiyotik bileşikler kontamine ortamlardan adsorbe ederek uygun maliyetli ve çevre dostu bir şekilde uzaklaştırabilirler. Mikrobiyal biyosorbentler, ksenobiyotik bileşikler kimyasal veya fiziksel ayırma yöntemlerinden daha iyi giderirler; yenilenebilir ve ucuzdurlar. Çeşitli araştırmalar, prokaryotlar ve ökaryotlar dahil olmak üzere çok sayıda organizmanın, toksik boyaların yanı sıra tehlikeli ağır metal iyonlarını biyolojik olarak gidermek için değişen doğal kapasitelere sahip olduğunu göstermiştir. (Datta, Sengupta ve Saha, 2020). Bakteriye biyokütlenin boya partiküllerini bağlama yeteneği, hücre duvarının peptidoglikan tabakasındaki hidroksil, karboksil, amino ve fosfat gruplarının varlığı ile sağlanır. Biyosorpsiyonun metabolik olarak otonom bir süreç olması nedeniyle, bakteri hücresi büyümesini desteklemek için besin verilmesine gerek yoktur (Tripathi vd., 2023).

1.8.1.3. Mantarlar

Mantarlar osmo-heterotrofik ökaryotlardır. Mantar hücre duvarı kitin gibi asit polisakkaritlerden oluşur ve fosfat, amin ve hidroksil grupları ile karakterize edilen kitosan ağır metallerin, boyaların ve fenolik bileşiklerin biyosorpsiyonunda önemli yer alır. Klorofilden yoksundurlar ve bitkisel yapıları ipliksi veya tek hücreli olabilir. Ağır metallerin ve boyaların uzaklaştırılmasında *Aspergillus niger*, *Penicillium simplicissimum*, *Aspergillus fumigatus*, *Termitomyces clypeatus*, *Penicillium brevicompactum*, *Saccharomyces cerevisiae*, *Trichoderma* gibi birçok küf ve ipliksi mikroorganizma kullanılmaktadır. Mantar, yüksek metal konsantrasyonu varlığında hayatta kalabilir. Bu nedenle atıksulardan ağır metal giderimi için kullanılabilir. İyon değişimi ve koordinasyon yoluyla mantarlar tarafından ağır metal adsorpsiyonu, mantar

hücrelerinin içinde veya üzerinde bulunan kitin-kitosan, glukuronik asit, fosfat ve polisakkaritlerin varlığından kaynaklanır (Kumar, Kumar ve Singh, 2019).

1.8.1.4. Bitkiler

Tarımsal atıkların ve bitkilerin organik kirleticiler ve inorganik kirleticilerin adsorpsiyonu için kullanılması, geleneksel atıksu arıtma yöntemlerine alternatif oluşturmaktadır. Son yıllarda, araştırmacılar tarafından, birçok metalin ve boyanın biyosorpsiyonu için doğal olarak oluşan veya çok düşük maliyetlerle elde edilebilen terk edilmiş biyokütlelerin adsorban olarak kullanımına ilişkin birçok çalışma yapılmıştır, Badem kabuğu (El-Araby, Ibrahim ve Mangood, 2019), yer fıstığı kabuğu (Peng vd., 2021), çay atığı (Raghuwanshi ve Lal, 2018), pirinç kabuğu (Malik ve Hamidon, 2021), susam kabuğu (El-Araby H. A., Ibrahim, Mangood ve Abdel-Rahman, 2017), ve *Aloe vera* yaprağı (Singh vd., 2017) bu çalışmalara örnek olarak verilebilir. Farklı çalışmalar, bu biyokütlelerin boya adsorpsiyon yeteneklerinin, esas olarak boya türlerinin yanı sıra işleme tekniklerine bağlı olduğunu göstermektedir. Pirinç kabuğu, talaş ve farklı tipte kabuklar, ağır metal ve boyar madde gideriminde kullanılan adsorban maddelerin hazırlanmasında yaygın olarak kullanılan bol, ucuz ve düşük değerli yan ürünlerdir (Aragaw ve Bogale, 2021).

1.9. BİYOSORBANLARIN MODİFİKASYONU

Tarımsal kaynaklı atıklar ; verimlilik, kimyasal kararlılık, bulunabilirlik, çevre dostu olma ve düşük maliyet avantajları nedeniyle atıksulardan ağır metal ve boyaların uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır. Örneğin biyomalzemelerden üretilen aktif karbon ve kitosan gibi adsorbanlar, ağır metal, boya ve diğer kirleticilerin adsorpsiyon sürecini kolaylaştıran gözenekli yapılara, farklı fonksiyonel gruplara ve geniş yüzey alanlarına sahiptirler. Aktif karbonlar, yüksek karbon içeriğine ve düşük inorganik içeriğe sahiptir. Bununla birlikte, adsorpsiyon etkinliğini, adsorbanın stabilitesini ve geri dönüşüm verimini artırmak için, aktif karbon, kitosan ve farklı tipteki pek çok biyosorban üzerinde modifikasyonlar yapılmalıdır (Yadav vd., 2021).

1.9.1. Modifikasyon Yöntemleri

1.9.1.1. Fiziksel Modifikasyon

Bitki bazlı adsorbanları modifiye etmek için otoklavlama, kesme, öğütme, kaynatma, karbonizasyon, termal kurutma ve buharlaştırma işlemleri kullanılabilir. Bu modifikasyon, biyosorbanın partikül boyutunda ve yüzey alanında değişikliklere neden olur. Bu yöntemde malzemeler arasında herhangi bir kimyasal reaksiyon oluşmaz (Yadav vd., 2021).

1.9.1.2. Kimyasal Modifikasyon

Bu yöntem, farklı öncü ve ucuz malzemelerinin daha yüksek adsorplama kapasitelerine sahip olmalarına ve değerli ürünlere dönüştürülmesine yardımcı olur. Kimyasal modifikasyon, modifiye edici bir ajanın ve malzeme yüzeyinin kimyasal etkileşimleri sonucu, malzeme yüzeyinin iskeleti ve özellikleri üzerinde önemli değişiklikler sağlar. Bitki bazlı adsorbanların kimyasal modifikasyonu, baz çözeltiler (sodyum hidroksit, potasyum hidroksit, lityum hidroksit, sodyum karbonat ve kalsiyum hidroksit), mineral ve organik asitler (hidroklorik asit, sülfürik asit, nitrik asit, fosforik asit, asetik asit, formik asit, okzalik asit, tartarik asit, tiyoglikolik asit, sitrik asit), oksitleyici maddeler (potasyum permanganat ve hidrojen peroksit), nötral maddeler (çinko klorür ve sodyum klorür), metal aşılama maddeleri (demir klorürler, seryum, zirkonyum, hidroksitler, karbonatlar, kromatlar ve nitratlar) ve organik maddeler (etanol) gibi farklı modifiye edici reaktiflerin kullanımını içerir. Bu kimyasal modifikasyonlar genellikle yüzeyde bulunan fonksiyonel grupların oksidasyonu veya biyosorbent yüzeyinde şelatlama etkinliğini, yüzey alanını ve gözenekliliği artıran yeni fonksiyonel grupların oluşumu ile sonuçlanır (Abegunde vd., 2020).

1.9.2. Biyokompozitler

Genel olarak kompozitler, farklı özelliklere sahip iki veya daha fazla bileşenin entegre özelliklerine sahip malzemelerdir. Kompozit malzemeler genellikle yüzey aktif bölgelerinde, gözenek özelliklerinde, katalitik bozunma kabiliyetlerinde, kolay ayrılmada önemli gelişmeler gösterir ve farklı kirletici maddeler için iyi adsorpsiyon verimliliği sergiler. Bitki bazlı kompozitler, çeşitli bileşen türlerine göre farklı kategorilere ayrılabilir. Bitki bazlı polimer kompozitler, polimerik yapıları adsorbanlardır. Gözenekli

yapıları, güçlü bağlanma afiniteleri, yüksek adsorpsiyon kapasiteleri ve iyi mekanik-kimyasal ve termal stabiliteleri nedeniyle atıksudan çeşitli kirletici maddelerin uzaklaştırılması için tercih edilir. Ticari aktif karbona bir alternatif olarak polimer bazlı adsorbanların kullanımına daha fazla önem verilmiştir. Polianilin, kitosan, polivinil alkol, poliakrilamid, siklodekstrin, polistiren, poliüretan, aljinat, selüloz, saf ve modifiye edilmiş formlarında kompozitlerde başlıca kullanılan polimerik malzemelerdir (Yadav vd., 2021).

1.9.3. Kitosan ve Kitosan İçeren Biyokompozitler

Kitosan, deniz ürünleri işleme atıklarından elde edilen bir kitindir ve kitinin deasetilasyonu ile üretilir. Bir biyopolisakkarittir, çevre dostudur, düşük maliyetlidir ve iyi bir biyobozunurluğa, biyoişlevselliğe ve biyoyumluluğa sahiptir. Molekülü, dinamik adsorpsiyon bölgeleri sağlayabilen ve ağır metal iyonları ile koordine olabilen çok sayıda amino grubu ve hidroksil grubu içerir, bu nedenle çeşitli kirleticiler için yüksek performanslı bir adsorban olarak kullanılabilir (Li vd., 2020).

Ancak kitosanın düşük mekanik mukavemet ve düşük kararlılık gibi dezavantajları vardır. Bu durum rejenerasyonu verimsiz hale getirir. Ayrıca düşük gözenekliliği, düşük yüzey alanı, kütle transferine karşı direnci ve yüksek kristalitesi nedeniyle kitosanın toz veya granül formunda kullanılması zordur (Qasem, Mohammed ve Lawal, 2021).

Son yıllarda kitosanın dezavantajlarını gidermek için çeşitli malzemelerle kitosanın kompozitleri yapılmaktadır. Bu malzemler arasında montmorillonit, poliüretan, aktif kil, bentonit, zeolitler, hurma külü, kalsiyum aljinat, polivinil alkol, selüloz, manyetit, kum, pamuk, lifler, perlit ve seramik alümina gibi maddeler sayılabilir (Nechita, 2017).

Ceviz (Bamisaye vd., 2023), Nişasta (Sami vd., 2017) ve pektin (Shao vd., 2021) gibi biyomalzemelerin de kitosan ile oluşturdukları kompozitlerin giderim verimleri yapılan çalışmalar arasındadır.

1.10. BİYOSORPSİYON MEKANİZMASI

Biyosorpsiyon, belirli biyokütle veya biyomoleküllerin sulu çözeltilerdeki inorganik ve organik kirleticileri hızlı ve geri dönüşümlü olarak bağlama/giderme

yeteneğidir. Bu bağlanma biyokütlenin yüzeyinde bulunan fonksiyonel gruplarda gerçekleşir. Biyosorpsiyon, canlı olmayan biyokütle veya biyomoleküllerin kullanımına dayanır. Bazen biyosorpsiyon sırasında birden fazla mekanizma aynı anda gerçekleşebilir. Yüzey fonksiyonel grupları, kimyasal adsorpsiyonda adsorbanların bağlanmasında önemli bir rol oynar. İyon değişimi, biyokütle hücre duvarındaki negatif yüklü gruplar ile çözelti katyonları arasındaki elektrostatik etkileşimler yoluyla gerçekleşir. Şelatlaşma, bir ligandın bir metal iyonuna bağlanması nedeniyle bir halka yapısının oluşumunu ifade eder. Bu şekilde oluşan halka yapısı, bağlanan metalin istenmeyen kimyasal reaksiyonlara girmesini engeller. Kompleksleşme, hücre duvarının aktif grupları ile biyokütle hücresinin yüzeyinde bir kompleks oluşturarak metalin uzaklaştırılmasını ifade eder. Kompleksleşmede bağlanma kovalent, elektrostatik veya her ikisi olabilirken, bileşikler nötr, negatif veya pozitif yüklü olabilir. Fizik adsorpsiyon, adsorbat partiküllerini tutmak için daha zayıf van der Waals kuvvetlerini içeren tersindir, spesifik olmayan bir olgudur. Bu süreçte, adsorban molekülleri, adsorbanın yüzeyinde bir tek tabaka oluşturma eğilimindedir. Mikroçökeltme, kirletici ile hücre yüzeyi arasındaki etkileşimler nedeniyle yüzeyde çözünmeyen inorganik mineral/organik mineral birikintilerinin oluşumuna neden olur. Sorbat çözünürlük sınırına ulaştığında gerçekleşir. Çökelti bozulmadan kalabilir veya mikrobiyal hücrelere nüfuz edebilir ve süreç hücre metabolizmasına bağımlı veya bağımsız olabilir. Biyoredüksiyonda metal, biyosorbent malzemede bulunan fonksiyonel gruplarla reaksiyondan sonra indirgenir. Bu iki aşamalı bir süreçtir. Metal ilk önce çekirdeklenme noktası görevi gören bir noktaya metalik olarak bağlanır ve ardından indirgenir. Biyosorpsiyon verimliliği ; metal iyon özellikleri, iyonik yarıçap, oksidasyon durumu, moleküler ağırlık ve biyosorpsiyon özellikleri (gözeneklilik, yüzey alanı, pH, sıcaklık, sorbent konsantrasyonu, sorbat konsantrasyonu) gibi birçok faktörden etkilenir (Bhattacharjee, Dutta ve Saxena, 2020).

1.11. BİYOSORPSİYON ETKİLEYEN FAKTÖRLER

Biyosorpsiyon, onu etkileyebilecek birçok faktöre bağlıdır. Bu faktörlerin bazıları biyokütle ve kirletici ile, diğerleri ise çevre koşulları ile ilgilidir. Biyosorpsiyon sürecini etkileyen başlıca faktörler şunlardır:

1.11.1. pH

pH, biyosorpsiyonun çok önemli bir parametresidir ve kapasiteyi ve bazı durumlarda biyosorpsiyonun meydana geldiği mekanizmayı doğrudan etkiler. pH, biyosorbent fonksiyonel gruplarının kimyasını ve sulu çözeltide bulunan metal iyonlarının ve boyar madde moleküllerinin kimyasını etkiler, farklı pH seviyelerinde farklı tipte kirleticilerin oluşumuna yol açar. Sulu ortamın pH'ı ayrıca biyosorbanın özelliklerini, biyosorpsiyon mekanizmasını ve boya partiküllerinin ayrışmasını da etkiler. Sadece biyosorban değil, aynı zamanda boyanın kimyasal bileşimi de çözeltinin pH'ı ile değiştirilebilir. pH, biyosorbanların yüzey yükünü ve biyosorbe edilen iyonların iyonlaşma derecesini değiştirir. Çoğu durumda, artan pH ile biyosorpsiyon kapasitesi artar, maksimum biyosorpsiyon etkinliğine ulaşılır, ancak pH belirli bir dereceye yükseldiğinde, metal gideriminde, metal hidroksitlerin oluşumu nedeniyle çökeltme başlar. Daha düşük pH'ta, fonksiyonel gruplar protonlanmış formda bulunduğu için, pozitif yüklü fonksiyonel gruplar ile pozitif yüklü kirleticiler arasında oluşan elektrostatik kuvvetler nedeniyle biyosorbent fonksiyonel grupları pozitif iyonları itecektir. Ancak pH yükseldikçe karboksil, hidroksil ve fosfat grupları gibi fonksiyonel gruplar deprotonasyon nedeniyle negatif yüklenmeye başlayacak, bu da kirletici katyonlarının çekme kuvvetleriyle bağlanmasını sağlayacak, biyosorpsiyon kapasitesi ve hızı artacaktır (Redha, 2020; Rápó ve Tonk, 2021).

1.11.2. Biyosorban Miktarı

Biyosorban miktarı, çalışma koşullarında belirli bir miktarda biyosorbat için biyosorbanın kapasitesini belirlemede önemli parametrelerden biridir. Biyosorpsiyonun etkinliği, arıtma işlemi sırasında kullanılan biyosorban miktarına bağlıdır. Biyosorban dozunun biyosorpsiyon işlemi üzerindeki etkisinin incelenmesi, başlangıçtaki belirli hacim ve konsantrasyondaki metal veya boya çözeltisine farklı miktarlarda biyosorbanların eklenmesi ve ardından denge süresine ulaşılan kadar birlikte çalkalanmasıyla yapılabilir. Optimum adsorban dozajı belirlendiği zaman verimlilik ancak maksimumda olabilir. Biyosorbanın dozu arttıkça metal veya boyanın uzaklaştırılma verimi de artar. Bu durum, artan biyosorban kütlelerinin daha geniş bir yüzey alanı sağlaması ile açıklanabilir (Yeow, Wong ve Hadibarata, 2021).

1.11.3. Temas Süresinin ve Başlangıç Metal veya Boya Konsantrasyonunun Etkisi

Temas süresi adsorpsiyonu etkileyen faktörlerden biridir. Optimum temas süresi, optimum pH ve biyosorban miktarı tespit edildikten sonra belirlenir. Temas süresinin belirlenmesi, biyosorban tarafından metal veya boya absorpsiyon işleminde en yüksek verimin sağlandığı sürenin elde edilmesini amaçlar. Biyosorpsiyon işleminde seçilen temas süresi, biyosorbana adsorbe edilen metal veya boyanın desorpsiyona maruz kalmayacağı optimum süre olmalıdır. Bu denge durumunun sağlanması için gereken süre, denge süresi olarak adlandırılır ve denge süresinde adsorbe edilen madde miktarı, bu çalışma koşulları altında biyosorbanın maksimum biyosorpsiyon kapasitesini yansıtır (Kurniawati vd., 2021).

Başlangıç konsantrasyonu, katı faz ve sulu çözelti arasındaki kirletici moleküllerin kütle transfer direncini iyileştirmek için hayati bir enerjik güç sağlar. Bu nedenle, daha yüksek bir başlangıç kirletici konsantrasyonu, adsorpsiyon oranını artırır ve daha uzun bir denge süresi gerektirir. Genel olarak, düşük konsantrasyonlarda, kirletici moleküllerin başlangıçtaki sayıları ile erişilebilir yüzey alanı arasındaki oran küçüktür. Sonuç olarak, adsorpsiyon hızı, başlangıçtaki kirletici madde konsantrasyonundan etkilenmez. Bununla birlikte, yüksek konsantrasyonlarda, boş kalan adsorpsiyon bölgeleri çok azalır, bu nedenle, kirletici madde uzaklaştırma oranları, başlangıç konsantrasyonuna bağlıdır. Sabit adsorban dozlarında, biyosorpsiyon kapasitesi, kirletici konsantrasyonuyla artarken uzaklaştırma yüzdesi azalır ve bu durum çözültide kalan kirletici konsantrasyonunun başlangıç konsantrasyonundan daha yüksek olduğunu gösterir (Badawi, Abd Elkodous ve Ali, 2021).

1.11.4. Sıcaklık Etkisi

Sıcaklık değişimi, çözelti viskozitesindeki azalma sayesinde sorbat moleküllerinin sorbent malzeme parçacıklarının dış tabakası ve iç gözenekleri boyunca difüzyon hızını artıracığından, adsorpsiyon hızı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Genel olarak yüksek sıcaklıklar biyosorpsiyon reaksiyonunun ekzotermik doğasını gösterir. Ayrıca sıcaklıktaki yüksek artış, biyosorbent ile kirletici moleküller arasındaki çarpışma oranının artması sonucucu, kirletici moleküller ve biyosorbent arasındaki kinetik enerjide bir artışa neden olabilir (Badawi, Abd Elkodous ve Ali, 2021).

1.12. BİYOSORPSİYON KİNETİĞİ

Biyosorpsiyon kinetiği, sorbatların sulu bir çözeltiden katı fazın yüzeyine salındığı hızı belirleyen temel parametredir. Kinetik veriler iki tür yaklaşımla (doğrusal ve doğrusal olmayan) incelenir. Elde edilen doğruların korelasyon katsayıları bize hangi modelin süreci en iyi tanımladığını gösterir. Biyosorpsiyon kinetiği, atıksu arıtımında çok önemli bir role sahiptir, çünkü bu sayede reaksiyon yolları ve biyosorpsiyon olayının meydana geldiği mekanizma hakkında bilgi edinilebilir. En yaygın kullanılan modeller şu modellerdir: Lagergren yalancı birinci dereceden kinetik model, yalancı ikinci dereceden kinetik model ve tanecik içi difüzyon kinetik modeli (Musah vd., 2022).

1.12.1. Lagergren Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model

Lagergren (1898) tarafından geliştirilen modelde adsorpsiyon kapasitesi ile temas süresi arasındaki ilişki aşağıdaki denklemde gösterilmektedir (Tosun Satir, Ozdemir ve Gungunes, 2021).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1.1)$$

Burada ;

q_e : dengede biyosorbe edilen madde miktarıdır (mg/g).

q_t : t zamanındaki biyosorpsiyon kapasitesi (mg/g).

k_1 : hız sabiti (dak^{-1}) ve t : zaman (dak).

1.12.2. HO Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model

Aşağıdaki denklem ; biyosorpsiyon kapasitesi ile temas süresi arasındaki ilişkiyi ifade etmekte olup (HO ve McKay, 1999) tarafından geliştirilmiştir. Uygulama kolaylığı ve deneysel sonuçların kolay ifade edilmesi nedeniyle birçok araştırmacı tarafından tercih edilen bir modeldir (Tosun Satir, Ozdemir ve Gungunes, 2021).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_2^2} + \frac{1}{q_2} t \quad (1.2)$$

Burada ;

q_2 : maksimum biyosorpsiyon kapasitesi (mg/g).

q_t : t zamanda biyosorpsiyon kapasitesi (mg/g).

k_2 : hız sabiti (g/mg dak).

t : zaman (dak).

1.12.3. Tanecik İçi Difüzyon Modeli

Weber ve Morris (1963) tarafından geliştirilmiştir ve aşağıdaki eşitlikle ifade edilir. Bu modelde, elde edilen doğru orijinden geçiyorsa difüzyonun hız belirleyici adım olduğunu, aksi takdirde difüzyonun kademeli olarak katmanlar halinde gerçekleştiğini ve tek başına hız belirleyici adım olmadığını gösterir.

$$q_t = k_p t^{1/2} + C \quad (1.3)$$

Burada :

k_p : hız sabiti (mg/g. dak^{1/2}).

q_t : t zamanındaki biyosorpsiyon kapasitesi (mg/g).

C : biyosorbent ile biyosorbat arasında oluşan tabakanın kalınlığı ile ilgili bir sabit (g/mg dak).

t : zaman (dak).

1.13. BİYOSORPSİYON İZOTERMLERİ

İzoterm, biyosorbatın biyosorbent ile etkileşimlerini tanımladıkları için, sorpsiyon sürecini anlamada önemli bir role sahiptirler. Adsorpsiyon sürecinin izoterm, uygunluğunu açıklamak için, deneysel verilerin izoterm, ait matematiksel eşitliklere uygulanması gerekir (Musah vd., 2022). İzoterm, bize biyosorbent, kapasitesi ve meydana gelen biyosorpsiyon, türü ve enerjisi hakkında bilgi verir. En sık kullanılan izoterm denklemleri Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich denklemleridir (Tosun Satir, Ozdemir ve Gungunes, 2021).

1.13.1. Langmuir İzotermi

Langmuir (1917) tarafından geliştirilen denklem eşitlik 1.4'te verilmiştir. Langmuir adsorpsiyon izoterm modeli, sonlu sayıda özdeş bölge içeren adsorbatın dış yüzeyinde tek tabakalı bir adsorbat oluşumunu nicel olarak tanımlar ve iç katmanlarda daha fazla adsorpsiyon olmaz. Model, yüzeydeki aktif bağlanma bölgelerinin

enerjilerinin üniform olduğunu ve yüzey düzlemindeki bölgeler arasında adsorbat transferi olmadığını varsayar (Özmal, Kale ve Ay, 2022).

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} + \left(\frac{1}{q_{max}k_L} \right) \frac{1}{c_e} \quad (1.4)$$

Burada :

c_e : Dengede çözültide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L).

q_e : Dengede birim biyosorbent üzerinde adsorbe edilen madde miktarı (mg/g).

q_{max} :Maksimum biyosorpsiyon kapasitesi (mg/g).

k_L : Langmuir izoterm sabiti (L/g).

1.13.2. Freundlich İzotermi

Freundlich (1906) tarafından geliştirilen denklem eşitlik 1.5'te verilmiştir. Matematiksel basitliği kolayca kullanılmasına ve enerji bakımından heterojen olan yüzey adsorpsiyon bölgelerinde adsorpsiyon sürecini tanımlamaya olanak verir. Freundlich izoterm modeli, heterojen bağlanma bölgeleri ile çok katmanlı biyosorpsiyon sürecine karşılık gelir. (1.5) denklemindeki n, biyosorpsiyonun uygunluğu hakkında bilgi veren bir sabittir. n>1'in durumu, yeni bağlanma bölgelerinin oluşumu ve biyosorpsiyon veriminin artması ile ilgilidir. n=1 prosesin doğrusal olduğunun göstergesi olup, n<1 ise biyosorbent ile adsorbat arasında zayıf bağlar oluşumuyla giderim verimindeki azalma sonucu uygun olmayan biyosorpsiyona karşılık gelmektedir (Musah vd., 2022; Özmal, Kale ve Ay, 2022).

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln c_e \quad (1.5)$$

Burada :

c_e : Dengede çözültide kalan madde konsantrasyonu (mg/L).

q_e : Dengede birim biyosorbent miktarı başına adsorbe edilen madde miktarı (mg/g).

k_F : Deneysel olarak hesaplanan biyosorpsiyon kapasitesi (L/g).

n : Biyosorpsiyon yoğunluğu.

1.13.3. D-R İzotermi

Misra (1969) tarafından geliştirilen eşitlik 1.6'da verilen denklemle ifade edilir. Bu izoterm, gözenekli ve heterojen yüzeydeki biyosorpsiyonun fiziksel veya kimyasal biyosorpsiyon olduğunu açıklayabilmek için enerjisini belirlemede kullanılır (Akar vd., 2009; Musah vd., 2022; Sayin, Akar S ve Akar T, 2021). 8 kJ/mol'ün altındaki E değerleri fiziksel adsorpsiyonu tanımlar, 8-16 kJ/mol arasındaki değerler kimyasal iyon değişimini gösterir ve 16 kJ/mol'den büyük değerler kimyasal adsorpsiyonla ilgilidir (Agarwal vd., 2017; Sayin, Akar S ve Akar T, 2021).

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (1.6)$$

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{c_e} \right) \quad (1.7)$$

$$\varepsilon = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (1.8)$$

Burada :

q_m : Maksimum biyosorpsiyon kapasitesi (mg/g).

q_e : Dengedeki adsorbe edilen madde miktarı (mg/g).

β : Bir mol biyosorbent başına ortalama serbest biyosorpsiyon enerjisini gösteren sabit ($\text{mol}^2 / \text{J}^2$).

ε : Polanyi potansiyeli (J/mol).

1.14. ÜZERLİK OTU (*Peganum harmala* L.)

Üzerlik otu bitkisi (*Peganum harmala* L.) Amerika, Asya ve Afrika'nın sıcak bölgelerinde, kuzey yarımkürede yetişen ve yayılış gösteren doğal bitkilerden biridir (Şekil 1.1.). Kurak yerlerde yetişen tüsüz çok yıllık bitkilerden biri olarak kabul edilir ve Anadolu'da yaygın olarak bilinen bir bitkidir. Bu bitkinin kullanılan en önemli kısmı tohumlarıdır. Geleneksel tıpta terletici, yatıştırıcı, antihelmintik olarak ve adet krampları için kullanılabilir. Tohum ve köklerde bulunan en önemli etken maddelerden biri alkaloidlerdir (Kırıcı, Kayıran ve Tokuz, 2018).

Şekil 1.1: Üzerlik otu (*Peganum harmala* L.) Bitkisinin Tohumları ve Çiçeği



Kaynak: (Kırıcı, Kayıran ve Tokuz, 2018).

1.15. LİTERATÜRDE BİYOSORPSİYON ÇALIŞMALARI

Mabungela vd. (2022) yaptıkları çalışmada, bakır, kurşun ve metilen mavisinin biyosorpsiyon yoluyla giderimi için saf ve asitle muamele edilmiş rezene tohumu biyosorbentleri kullanıldı. Biyosorbanın fiziksel ve kimyasal özelliklerinin tayini için SEM, EDX, FTIR, XRD ve BET analizleri yapıldı. Deneyler, ham rezene tohumları (PFS), nitrik asit (NAFS) ve sülfürik asit (SAFS) ile muamele edilmiş rezene tohumları ile gerçekleştirildi. pH, temas süresi, sıcaklık ve başlangıç konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. Her bir biyosorbentin üç kirletici için de maksimum biyosorpsiyon kapasiteleri tespit edilmiştir (PFS: MB 6,834, Pb(II) 4,179, Cu(II) 2,902 mg/g) ve (NAFS: MB 15,28, Pb(II) 14,44, Cu(II) 4,475mg/g) ve (SAFS: MB 19,81, Pb(II) 18,79, Cu(II) 6,707 mg/g). Biyosorpsiyon izotermi incelenirken verilerden metilen mavisi boyası için Freundlich izoterm modeli ile uyumun daha fazla olduğu, bakır ve kurşun için ise Langmuir modeline uyduğu bulunmuştur.

Wu, Dong ve Wang (2022), bir tür doğal ahşap selüloz olan tatlı sorgum samanını kullanarak bakır metali gidermek için çalışma yapmışlardır. Tatlı sorgum samanının fermantasyonu yoluyla biyoetanol üretiminin bir yan ürünü olan fermente edilmiş tatlı sorgum kalıntısından (FSSR) yeni bir biyosorbent üretilmiş, biyosorbanın özellikleri SEM-EDS, FTIR ve XRD teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Biyosorpsiyon işlemi, maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 2,32 mg/g olduğu Freundlich ve Tempkin izotermal modelleri ve Elovich kinetik modeli ile uyumluydu. pH, sıcaklık, temas süresi, biyosorban dozu ve başlangıç bakır konsantrasyonu etkisi incelenmiştir. Bakırın biyosorpsiyon kapasitesi, artan pH ile artmış, optimum pH 4,2 olarak bulunmuştur

Çalışma sonunda, bu biyosorbentin atıksudan bakır gideriminde etkili olduğu bulunmuştur.

Nujkić vd. (2022) tarafından yapılan başka bir çalışmada, sığırkuyruğu (*Verbascum thapsus*) yaprağını biyosorbent olarak kullanarak bakır metalinin sulu ortamdan giderilmesi incelenmiştir. pH, sıcaklık, biyosorbent dozu, başlangıç bakır konsantrasyonu ve temas süresinin biyosorpsiyon üzerindeki etkileri araştırılmıştır. 42,3 mg/g'lik en yüksek biyosorpsiyon kapasitesi, 90 dakikalık temas süresi, pH 4, biyoadsorban dozu 2 g/L ve başlangıç Cu konsantrasyonu 100 mg/L'de elde edilmiştir. Biyosorbentin karakterizasyonu için FT-IR tekniği kullanılmıştır. Biyosorpsiyon mekanizmasını incelemek için izoterm ve kinetik modelleri çalışılmış, deney sonuçları yalancı ikinci dereceden kinetik model ve Freundlich izoterm modeli ile uyumlu olduğu bulunmuştur. Sığırkuyruğunun bakırın atıksudan uzaklaştırılmasında iyi bir biyoadsorban olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

El-Mouden vd. (2022) tarafından yapılan bir çalışmada, APTES (3-aminopropiltrietoksisilan) ile modifiye edilmiş hurma çekirdeği kullanılarak düşük maliyetli yeni bir biyomateryal üretilmiştir. Biyosorbentin özelliklerini incelemek için FTIR ve SEM-EDS teknikleri kullanılmıştır. pH, sıcaklık, temas süresi, başlangıç ağır metal konsantrasyonu ve biyosorbent miktarı etkileri incelenmiştir. Optimal koşullarda (sıcaklık 25 °C, pH 5,5, başlangıç metal konsantrasyonu 10 mg/L, 120 dakika temas süresi ve biyosorbent miktarı 1 g/L), Cu'nun en yüksek biyosorpsiyon kapasitesi 12,853 mg/g olarak tespit edilmiştir. Biyosorpsiyon süreci, tek katmanlı Langmuir ve çok katmanlı Freundlich izoterm modellerinin her ikisine de uyum sağlamıştır. Yalancı ikinci dereceden kinetik model deneysel verilerle en iyi örtüşen model olmuştur. Elde edilen biyosorbentin bakır atıksulardan gidermek için kullanılabileceği görülmüştür.

Shukor vd. (2022) tarafından biyosorbent olarak hindistan cevzinin posası kullanılarak sulu ortamdan metilen mavisi ve Brilliant Red Remazol boyasının giderilmesi incelenmiştir. pH, sıcaklık, temas süresi, başlangıç boya konsantrasyonu ve biyosorbent miktarının biyosorpsiyon üzerindeki etkisi incelenmiştir. Metilen mavisinin alımı için en uygun koşullar pH 11, temas süresi 240 dakika, biyosorbent miktarı 0,25 g ve başlangıç boya konsantrasyonu 50 mg/L olarak belirlenmiştir. Metilen mavisi için en yüksek biyosorpsiyon kapasitesinin 5,7208 mg/g olduğu tespit edilmiştir. Langmuir izoterm modeli ve yalancı birinci dereceden kinetik modelin metilen mavisi biyosorpsiyonu için en uygun modeller olduğuna karar verilmiştir .

Sheikh vd. (2021) tarafından yürütülen başka bir çalışmada, biyosorbent olarak *Alium cepa* (soğan) tohumları biyokütle olarak (ACSB) kullanılarak sulu çözeltiden ağır metallerin giderdirilmesi incelenmiştir. Biyosorbent materyalin özellikleri, metal giderimi için temel bir fonksiyonel grup olan yüzeydeki OH gruplarının varlığının ortaya çıktığı FTIR analizi ve yüzey morfolojisinin incelendiği SEM tekniği kullanılarak araştırılmıştır. pH, sıcaklık, temas süresi, biyosorbent miktarı ve metallerin başlangıç konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. Optimum koşullara bakır için 90 dakikada 4 g/L biyosorbent kullanılarak 50 mg/L metal iyonu konsantrasyonu ile pH 7'de ulaşılmış ve bu koşullarda bakırın en yüksek biyosorpsiyon kapasitesi 1,03 mg/L olarak bulunmuştur. Langmuir izoterminin kullanıldığı biyosorpsiyon için deneysel verilerin iyi uyumu, ACSB'nin yüzeyinin tek tabakalı olduğunu açıklar ve Cu metal iyonlarının biyosorbent tarafından giderdirilmesi, yalancı ikinci dereceden biyosorpsiyon kinetiğini takip etmiştir.

Mathivanan vd. (2021) tarafından yürütülen bir çalışmada, biyosorbent olarak *Ipomoea carnea* (kalkahaçiçeğigiller familyasından bir tür) odunu (ICW) kullanarak metilen mavisinin sulu çözeltiden giderdirilmesi incelenmiştir. Biyosorbent materyalin yüzey morfolojisi, yapısal ve termal özellikleri SEM, FTIR, ve (TGA) teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Langmuir modeli kullanılarak en yüksek biyoadsorban kapasitesi 40 °C'de 39,38 mg/g olarak bulunmuştur. pH, sıcaklık, temas süresi, biyosorbent miktarı ve başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. Optimum koşullar; biyosorbent miktarı 3,1 g/L, pH 7,04, sıcaklık 49,1°C, MB konsantrasyonu 30,48 mg/L ve maksimum biyosorpsiyon kapasitesi % 83,87 olarak tespit edilmiştir.

Bouras vd. (2021) tarafından yapılan bir çalışmada, metilen mavisini sulu çözeltiden biyosorpsiyon yoluyla gidermek için hem *Aspergillus carbonarius* (AC) hem de *Penicillium glabrum* (PG) mantarları biyosorbent olarak kullanılmıştır. Biyosorbentin özellikleri SEM ve FTIR teknikleri kullanılarak incelenmiştir. pH, sıcaklık, temas süresi, biyosorbent miktarı ve metilen mavisinin başlangıç konsantrasyonunun etkisi araştırılmıştır. Biyosorpsiyon dengesi Langmuir modeli ile tutarlıdır ve biyosorpsiyon kinetiği yalancı ikinci dereceden kinetik modeli ile uyumludur. Metilen mavisinin *A. carbonarius* ve *P. glabrum* üzerindeki en yüksek biyosorpsiyon kapasitesi, optimum pH (8,2) koşullarında ve 30 °C de sırasıyla 21,88 mg/g ve 16,67 mg/g olmuştur. Biyosorpsiyon dengesine 120 dakikada ulaşılmıştır. Bu sonuçlar, *A. carbonarius* ve *P. glabrum* biyosorbentlerinin, metilen mavisinin sulu çözeltilerden giderdirilmesi için

çevresel olarak uygun ve düşük maliyetli biyosorbentler olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

Yam, Chong ve Chung (2020) tarafından ucuz bir biyosorbent olarak (*Sugarcane bagasse*) (SCB) kullanılarak bakır metalinin sulu çözeltiden giderilmesi araştırılmıştır ve biyosorpsiyon kapasitesini artırmak için biyosorban HCl ve NaOH ile modifiye edilerek biyosorpsiyon üzerine etkileri çalışılmıştır. Cu(II) biyosorpsiyonu üzerinde pH, sıcaklık ve elementel metal iyonu konsantrasyonu dahil olmak üzere üç etkileyici parametrenin etkisi, hem modifiye edilmiş hem de modifiye edilmemiş SCB numuneleri için incelenmiştir. Başlangıç metal iyonu konsantrasyonu 10 mg/L iken pH 5'te, HCl ile modifiye edilmiş biyosorbent kullanıldığında maksimum uzaklaştırma verimliliği %98,75 olarak bulunmuştur. Deneysel verilerden, HCl ile modifiye edilmiş biyosorbentin Langmuir izoterm modeline daha iyi uyduğu ve tek tabaka maksimum biyosorpsiyon kapasitesinin 2,006 mg/g olduğu belirlenmiştir.

Siqueira vd. (2020), biyosorbent olarak şeker kamışı küspesi kullanarak metilen mavisi boyasının biyosorpsiyonunu incelemiştir. Biyosorpsiyon çalışmaları kesikli sistemi ile gerçekleştirilmiştir. Biyosorbentin özelliklerini araştırmak için SEM tekniği kullanılmıştır. pH, sıcaklık, temas süresi, başlangıç boya konsantrasyonu ve biyosorbent miktarı parametreleri incelenmiştir. Sonuçlar, 24 saatlik temas süresinde 45 °C'de maksimum 9,41 mg/g'lık biyosorpsiyon kapasitesine ulaşıldığını göstermiştir. Biyosorpsiyon kinetiği verileri, kimyasal sorpsiyonun varlığını gösteren yalancı ikinci dereceden kinetik modele daha iyi uyum göstermiştir. Sips'in üç parametrelili izoterm modeli, elde edilen denge verileri ile daha iyi uyum sağlamış, bu da heterojen bir biyosorpsiyon sürecini göstermiştir. Biyosorpsiyon sürecinin endotermik, kendiliğinden ve uygulanabilir olduğu gösterilmiştir.

Singh vd. (2020), ucuz ve kolayca bulunabilen bir biyosorbent olarak Ginkgo biloba kullanarak metilen mavisi boyasının sulu çözeltiden biyosorpsiyonu üzerine bir çalışma yürütmüştür. Temas süresinin, biyosorbent miktarının, pH'ın, sıcaklığın, başlangıç metilen mavisi konsantrasyonunun ve parçacık boyutunun etkileri araştırılmıştır. Biyosorpsiyon verileri, Freundlich ve Langmuir biyosorpsiyon izoterm modelleri ile iyi uyum sağlamış ve maksimum biyosorpsiyon kapasitesi 323°K sıcaklıkta 48,07 mg/g olarak bulunmuştur. Biyosorpsiyon kinetiği, yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden kinetik modelleriyle uyumludur. ΔG° , H° ve S° gibi

termodinamik parametreler, biyosorpsiyon işleminin uygulanabilir, kendiliğinden ve doğası gereği endotermik olduğunu gösterir.

Silva vd. (2019) tarafından yürütülen bu çalışmada, doğada bulunan biyosorbentler olarak *Cyanthillium cinereum* L., H. Rob (CCLHR) ve *Paspalum maritimum* (PMT) kullanılarak metilen mavisi boyasının sulu çözeltiden giderimi incelenmiştir. Biyosorbent miktarı, temas süresi ve başlangıç boya konsantrasyonu gibi faktörlerin etkileri incelenmiştir. Karakterizasyonlar, malzemenin morfolojisini ve fonksiyonel gruplarını doğrulamak için SEM ve FTIR kullanarak yapılmıştır. Her iki biyosorbent için 50 dakikalık temas süresi içinde dengeye ulaşılmıştır. Deneysel verilerden, her iki biyosorbentin de yalancı ikinci dereceden kinetik modelle daha iyi uyumlu olduğu tespit edilmiştir. PMT için biyosorpsiyon izoterm verileri en iyi Langmuir modeli ile uyum sağlamış ve biyosorpsiyon kapasitesi (q_{max}) değeri 56,1798 mg/g olarak bulunmuştur. CCLHR biyosorbenti ise Freundlich modeline daha iyi uymuş ve maksimum biyosorpsiyon kapasitesi 76,3359 mg/g olarak tespit edilmiştir.



İKİNCİ BÖLÜM
MATERYAL VE METOT

2.1. BİYOSORBANIN HAZIRLANMASI

Peganum harmala L. (Üzerlik otu) Kütahya'da yerel bir pazardan satın alınmıştır. Kullanmadan önce birkaç kez temizlenip yıkanmış ve ardından kurutulmuştur. Daha sonra tohumları ayrılarak deiyonize su ile yıkanmış ve 80 °C'de etüvde 24 saat boyunca kurutulmuştur. Daha sonra kurutulmuş tohumlar öğütülmüş ve 250 µm'lik bir elekten geçirilerek elek altı malzeme kitosan ile biyokompozit yapımında kullanılmak üzere desikatörde saklanmıştır.

Biyokompozit yapımı için, öncelikle 24 g üzerlik otu tohumu 600 ml deiyonize suda süspansiyon haline getirilmiştir. Daha sonra, 18 g kitosan, 600 ml, %1'lik asetik asit çözeltisi içinde çözülmüş ve pH'ı %20 sodyum hidroksit çözeltisi kullanılarak pH 4,9'a ayarlanmıştır (Sezer, 2015). Kompozit oluşturmak için kitosan çözeltisine *Peganum harmala* L. (Üzerlik otu) çözeltisi ilave edilerek manyetik karıştırıcıda 60°C'de 1000 rpm'de 6 saat boyunca sürekli karıştırılmıştır. Daha sonra elde edilen karışım süzölmüş ve ardından deiyonize su ile üç kez yıkanarak 80 °C'lik etüvde 24 saat kurutulmuştur. Kurutma tamamlandıktan sonra elde edilen malzeme, 250 µm'lik elekten tekrar elenmiş ve elek altı malzeme Cu(II) ve metilen mavisi biyosorpsiyonu deneylerinde kullanılmak üzere hazır hale getirilmiştir. Elde edilen *Peganum harmala* L. ve kitosan biyokompoziti, PHLC olarak kodlanmıştır.

2.2. AĞIR METAL VE BOYAR MADDE ÇÖZELTİLERİNİN HAZIRLANMASI

Deneylerde kullanılmak üzere 1000 mg/L konsantrasyonunda Cu(II) ve MB stok çözeltileri hazırlanmış, daha sonra bu çözeltiler seyreltilerek gerekli konsantrasyonlar elde edilmiştir. pH ayarlamaları 0,1 M HCl ve NaOH çözeltileri kullanılarak WTW 7110 marka pH metre ile yapılmıştır.

2.3. BİYOKOMPOZİT VE ÇÖZELTİLERE UYGULANAN ANALİZ TEKNİKLERİ

PHLC'nin, Cu(II) yüklü ve MB yüklü PHLC'nin karakterizasyonları, FTIR ve (Bruker Alpha Platinum ATR) ve SEM (FEI Nova Nanosem 650) analizleri ile yapılmıştır. Çözeltilerin Cu(II) konsantrasyonları AAS (PerkinElmer-PinAACLE 900T) cihazı kullanılarak, boya konsantrasyonları ise UV-2550 (SHIMADZU) spektrofotometre ile 664 nm dalga boyunda ölçülmüştür.

2.4. SIFIR YÜK NOKTASININ TAYİNİ (pH_{PZC})

Biyosorbent yüzeyinin yükü, sıfır yük noktası (pH_{PZC}) testi ile belirlenmiştir. Bu amaçla 10mL, 0,1M NaCl çözeltileri kullanılarak pH değerleri 1-12 arasında olan bir dizi çözelti hazırlanmıştır. pH ayarlamaları 0,1M HCl ve 0,1M NaOH eklenerek yapılmıştır. Daha sonra farklı pH değerlerine sahip bu çözeltilere ayrı ayrı 0,1g biyokompozit ilave edilerek 24 saat karıştırılmıştır. Süzüldükten sonra nihai pH ölçülmüş ve pH_{PZC} 'yi tespit etmek için ΔpH 'ye karşı başlangıç pH'ı grafiğe geçirilmiştir (Çelekli, Al-Nuaimi ve Bozkurt, 2019; Silva, Zanutto ve Pietrobelli, 2019).

2.5. KESİKLİ SİSTEMDE BİYOSORPSİYON DENEYLERİ

PHLC biyokompozitinin Cu(II) ve metilen mavisini (MB) adsorbe etme kabiliyetini ve etkinliğini değerlendirmek için kesikli sistemde biyosorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Bu amaçla pH, adsorban miktarı, temas süresi, sıcaklık, Cu(II) ve MB başlangıç konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. 50 ml, 100 mg/L Cu(II) veya MB çözeltilerine 0,05 g PHLC ilave edilerek çözeltilerin pH değerleri 0,1M HCl ve NaOH çözeltileri kullanılarak Cu(II) için 2-6, MB için 2-10 aralığında ayarlanmıştır. Karıştırma, 25 °C sıcaklıkta 600 rpm'de 60 dakika yapılmıştır. Deneyle sonuçunda, Cu(II) için optimum pH değerinin 5 ve MB için 10 olduğu bulunmuştur. Biyosorbent miktarının biyosorpsiyon kapasitesi üzerine etkisini görmek için PHLC miktarı 0,5-12 g/L aralığında değiştirilmiştir. Bunun için 50 ml, 100 mg/L Cu(II) ve MB çözeltilerine farklı miktarlarda adsorban ilave edilmiş ve 25°C sıcaklıkta 600 rpm'de 60 dakika karıştırılmıştır. Cu(II) için 10 g/L, MB için 4 g/L PHLC miktarları, optimum dozlar olarak belirlenmiştir.

Temas süresinin etkisi, Cu(II) ve MB'nin her biri için 5-120 dakika zaman aralığında, 100 mg/L konsantrasyonda ve 25-35-45 °C olmak üzere 3 farklı sıcaklıkta incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Cu(II) ve MB'nun PHLC üzerine biyosorpsiyonunun kinetiğini aydınlatmak üzere yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve tanecik içi difüzyon kinetik modellerine uygulanmıştır.

Farklı sıcaklıklarda (25-35-45°C), 50-300 mg/L aralığında değişen farklı başlangıç konsantrasyonlarının biyosorpsiyon üzerine etkileri de araştırılmış ve deneylelerden elde edilen veriler Langmuir izoterm modeli, Freundlich izoterm modeli ve D-R izoterm modeline uygulanmıştır.

Deneyleer üç tekrarlı yapılmıştır. Biyosorpsiyon kapasitesini (2.1) ve biyosorpsiyon yzdesini (2.2) hesaplamak için aşağıdaki denklemler kullanılmıştır:

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e)}{m} \times V \quad (2.1)$$

$$\% \text{ Biosorpsiyon} = \frac{c_0 - c_e}{c_0} \times 100 \quad (2.2)$$

Burada :

q_e denge biyosorpsiyon kapasitesi (mg/g);

c_0 başlangıç sorbat konsantrasyonu (mg/L) ;

c_e denge sorbat konsantrasyonu (mg/L);

V sorbat çözeltisinin hacmi (L);

m biyokompozit miktarıdır (g).

2.6. ATIKSU NUMUNESİ İLE UYGULAMA

Cu(II) ve MB'nun PHLC üzerine biyosorpsiyonu, çok sayıda inorganik ve organik kirletici içeren bir atıksu rneęi hazırlanarak da çalışılmıştır. Bunun için 0,25 g glikoz, 0,15 g KH_2PO_4 , 0,01 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,05 g $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0,05 g Na_2SO_4 , 0,1 g Na_2CO_3 , 0,02 g $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,01 g $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,0012 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, 0,0024 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve 0,015 g ZnCl_2 içeren 250 ml eřme suyuna 100 mg/L Cu(II) iyonları veya MB eklenerek atıksu numuneleri hazırlanmıştır (Ay vd., 2012). Cu(II) iyonları içeren 50 ml atıksu numunesi pH 5'te 0,5 g PHLC üzerine, MB içeren 50 ml'lik numune ise pH 10'da 0,2 g PHLC üzerine ilave edilmiştir. Her iki numune de oda sıcaklığında bir saat karıştırılmıştır. Biyosorpsiyondan sonra çözeltelerde kalan metal ve boya konsantrasyonları, Cu(II) iyonları için AAS ve MB için UV ile belirlenmiştir.



ÜÇÜNCÜ BÖLÜM
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

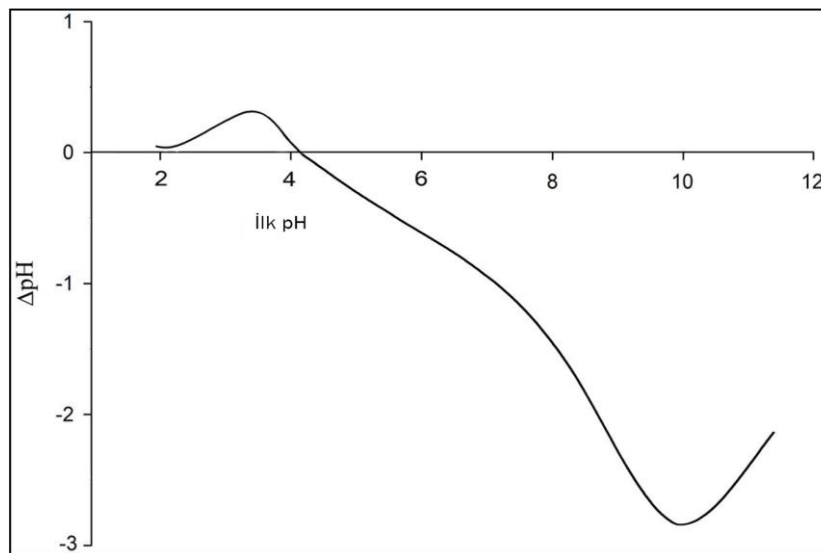
3.1. BİYOSORBANIN KARAKTERİZASYONU

Biyosorbanın karakterizasyonun yapılabilmesi için PHLC'nin Sıfır Yük Noktası Tayini (pH_{PZC}), SEM ve FTIR analizleri yapılmıştır. Ayrıca biyosorpsiyondan sonra meydana gelen değişiklikleri açıklayabilmek için Cu(II) yüklü ve MB yüklü PHLC'lerin SEM ve FTIR analizleri de yapılmıştır.

3.1.1. Sıfır Yük Noktasının Tayini (pH_{PZC})

pH_{PZC} , biyomateryal yüzeyindeki fonksiyonel grupların net yüzey yükünün, aynı sayıda pozitif ve negatif yüklü bölgeleri içerecek şekilde nötr olduğu pH değeri olarak tanımlanmaktadır. Şekil 3.1'den de görüleceği üzere PHLC'nin sıfır yük noktası pH 4 olarak belirlenmiştir. Biyokompozit yüzeyi $pH < 4$ için pozitif yüklüdür ve 4'ün üzerinde negatif yüklü hale gelir. Dolayısıyla $pH < 4$ olduğu durumlarda, pozitif yüklü bakır(II) iyonlarının ve katyonik MB boyasının biyokompozit yüzeyi ile aralarında meydana gelen itme kuvvetleri nedeniyle biyosorpsiyonları uygun değildir. pH_{PZC} değerinin üzerinde yüzey negatif yüklü hale gelir ve pozitif yüklü kirleticileri elektrostatik çekimlerle bağlamaya uygun hale gelir. (Chham vd., 2018; Silva, Zanutto ve Pietrobelli, 2019).

Şekil 3.1: PHLC'nin Sıfır Yük Noktası (pH_{PZC})

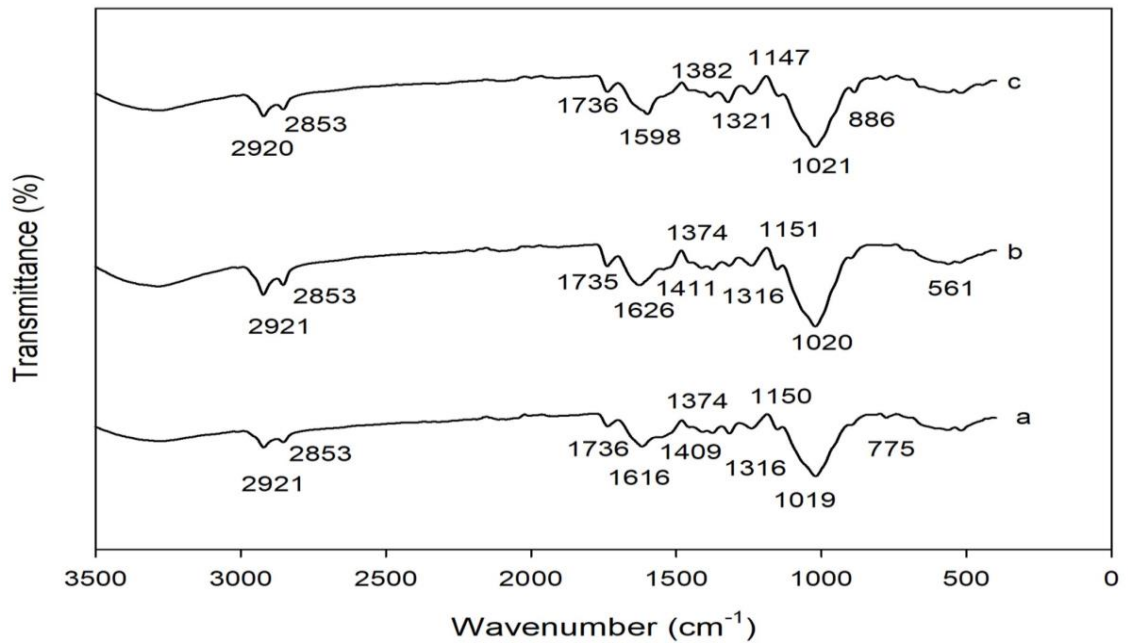


3.1.2. FTIR Analizleri

Sorpsiyon mekanizmasını netleştirmek için PHLC, bakır(II) yüklü PHLC ve MB yüklü PHLC'nin FTIR spektrum pikleri $400-4000 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı arasında değerlendirilmiştir. Şekil 3.2a'daki 3273 cm^{-1} 'deki pik, N-H ve O-H gerilmelerine aittir.

Biyosorpsiyondan sonra bu pik, Şekil 3.2b ve 3.2c'de hem bakır(II) hem de MB için daha yüksek yoğunluklarla yaklaşık 3283 cm^{-1} 'e kaymıştır. 2921 ve 2853 cm^{-1} 'de ortaya çıkan pikler, C-H gerilmelerine bağlanabilir (Şekil 3.2a,b,c) (Rezaei, 2016). Şekil 3.2a'da 1736 cm^{-1} 'deki görülen bant, C=O'ya; 1616 cm^{-1} 'deki pik ise C=O ve N-H gerilme titreşimlerine atfedilir (Tosun Satir, Ozdemir ve Gungunes, 2021). 1616 cm^{-1} 'deki pik, bakır(II) ve MB biyosorpsiyonundan sonra sırasıyla 1626 cm^{-1} ve 1598 cm^{-1} 'e kaymıştır. (Şekil 3.2b, c). PHLC spektrumunda COO^- 'yu gösteren 1409 cm^{-1} 'deki pik, bakır(II) biyosorpsiyonundan sonra 1411 cm^{-1} 'e kaymış ve MB biyosorpsiyonundan sonra kaybolmuştur. PHLC spektrumunda 1374 ve 1316 cm^{-1} 'deki piklerin konumu bakır(II) yüklemesi ile farklılık göstermezken MB sorpsiyonu ile 1382 ve 1321 cm^{-1} 'e taşınmıştır yani C-H, $-\text{CH}_2$ ve $-\text{CH}_3$ grupları boya adsorpsiyonunda daha aktiftir. 1147 - 1150 cm^{-1} ve 1019 - 1021 cm^{-1} bölgesinde gözlenen keskin pikler, selülozik yapının $-\text{C}-\text{O}$ gruplarını göstermektedir. Sorpsiyon işlemi ile bu bölgelerdeki küçük değişiklikler de fark edilebilir (Sargin, Arslan ve Kaya, 2016). Biyosorpsiyondan sonra MB'nin C-S-C gerilme titreşimi 886 cm^{-1} 'de gözlenir (Şekil 3.2c),bu durum MB alımının başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğini gösterir (Şekil 3.2c) (Arıcı, 2022). N-H, O-H, C=O, COO^- , C-H ve C-O gruplarının gerilme titreşimlerinde spektrum boyunca gözlemlenen kaymalar ve piklerin yoğunluklarındaki meydana gelen değişiklikler bu fonksiyonel grupların muhtemelen biyosorpsiyon sürecine dahil olduğunu göstermiştir.

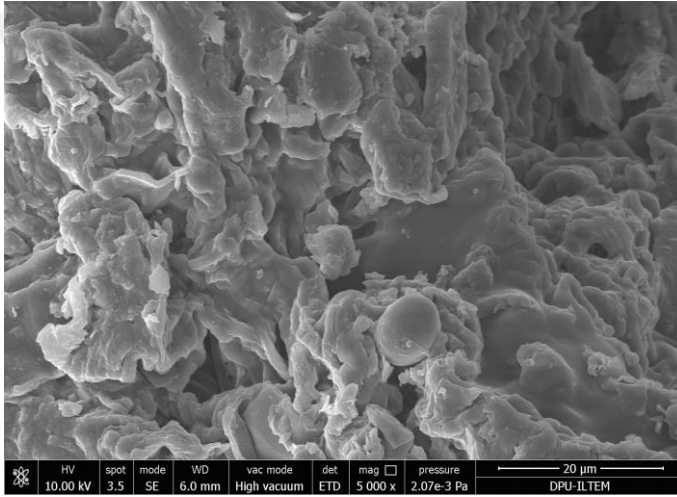
Şekil 03.2: FTIR Analizi, a) PHLC, b) Cu(II) Yüklü PHLC, c) MB Yüklü PHLC



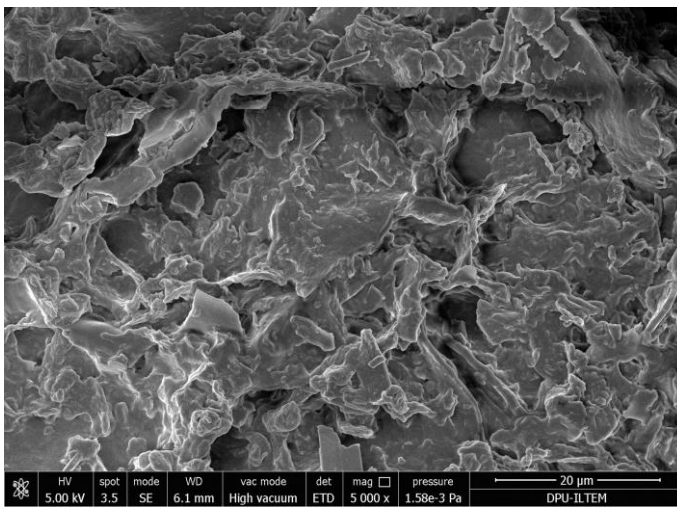
3.1.3. SEM Analizleri

Biyokompozit, Cu(II) yüklü biyokompozit ve MB yüklü biyokompozitin yüzey morfolojisi SEM analizi ile değerlendirilmiştir. Yüksüz ve yüklü biyokompozitlere ait mikrograflar Şekil 3.3, Şekil 3.4 ve Şekil 3.5'de sunulmuştur. Şekil 3.3'den PHLC'nin yüzeyinde çok sayıda boşluk bulunan süngerimsi bir yapıya sahip olduğu ancak bakır(II) ve MB'nin biyosorpsiyonundan sonra iç katman sayısında azalma olduğu ve daha pürüzsüz bir yüzey olduğu gözlenmiştir (Şekil 3.4 ve Şekil 3.5). Bu durumun Cu(II) ve MB'nin biyokompozitin fonksiyonel gruplarına bağlanması nedeniyle olduğu söylenebilir (Sarıkaya, 2021; Sayin, Akar ve Akar, 2021).

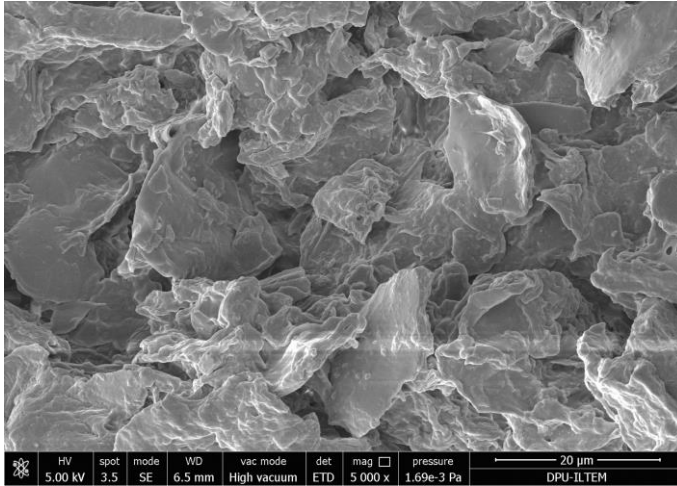
Şekil 03.3: Yüksüz PHLC SEM Görüntüleri (5000 Büyütme ve 20 µm Ölçek)



Şekil 03.4: Cu(II) Yüklü PHLC SEM Görüntüleri (5000 Büyütme ve 20 µm Ölçek)



Şekil 03.5: MB Yüklü PHLC SEM Görüntüleri (5000 Büyütme ve 20 µm Ölçek)

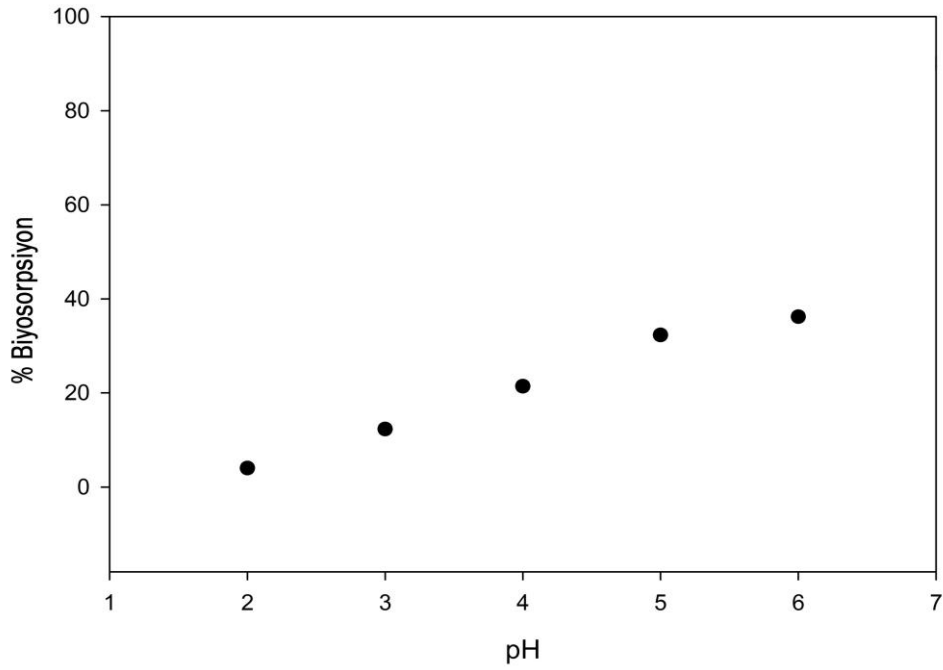


3.2. KESİKLİ SİSTEMDE BİYOSORPSİYON ÇALIŞMALARI

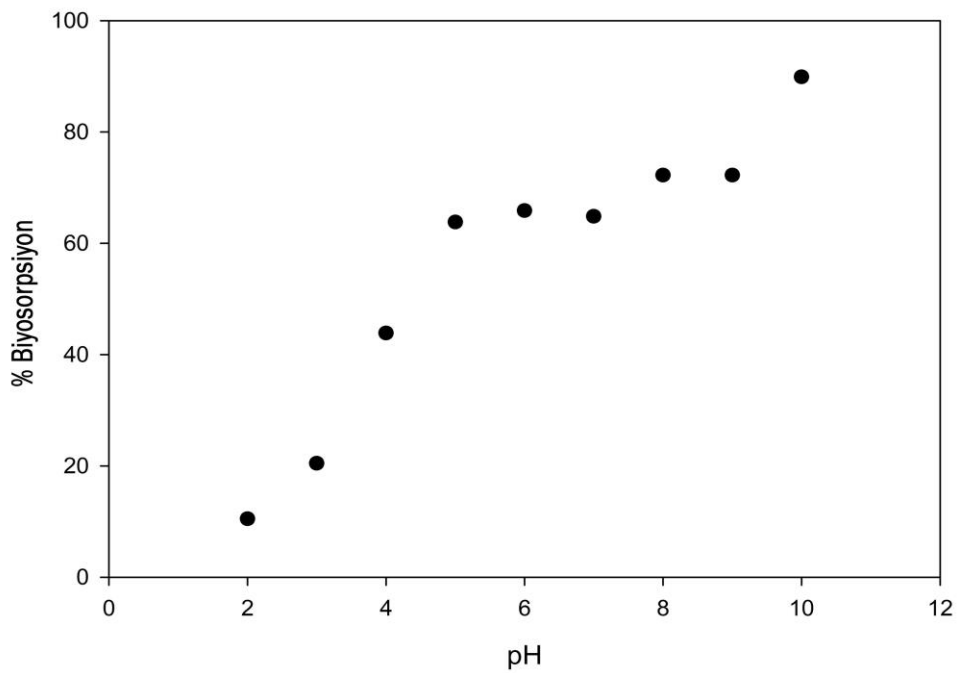
3.2.1. pH'ın Etkisi

pH, biyosorpsiyon kapasitesi üzerinde en önemli etkiye sahip olan parametredir. Şekil 3.6 ve Şekil 3.7'de pH'ın PHLC'nin biyosorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisi, Cu(II) iyonları için pH 2-6 aralığında ve MB için 2-10 aralığında incelenmiştir. Her iki kirletici için de artan pH ile biyokompozitin alım kapasitelerinde yükselme eğilimi vardır. pH_{PZC} 'den (pH 4) daha düşük pH değerlerinde PHLC yüzeyindeki negatif yüklü fonksiyonel gruplar protonlanmış ve pozitif yüklü yüzey ve pozitif yüklü iyonlar arasındaki itme kuvvetleri sonucunda biyokompozitin bağlama kapasitesi önemsiz kalmıştır. pH yükseldikçe biyokompozitin yüzeyi deprotonasyona uğramış ve özellikle pH_{PZC} 'den sonra yüzey negatif yüklü hale gelmiş ve pozitif yüklü Cu(II) iyonları ve MB'nin bağlanmasıyla giderim kapasitesi artmıştır. pH 5'in üzerinde $Cu(OH)_2$ oluşumu gerçekleştiğinden Cu(II) iyonları için deneyler daha yüksek pH'larda yapılmamış ve pH 5, %32,30 Cu(II) biyosorpsiyon kapasitesi ile optimum pH 5 olarak belirlenmiştir (Alcaraz vd., 2020; Chen W, Chen Y ve Lee, 2022). MB için de bir optimizasyon çalışması yapılmış ve pH 10, %89,90'luk biyosorpsiyon kapasitesi ile en iyi giderim sağlanan pH olarak bulunmuştur (Fito, Abrham ve Angassa, 2020; Jawad vd., 2021; Kavitha ve Namasivayam, 2007).

Şekil 3.6 : Farklı pH Değerlerinde PHLC'nin Cu(II) Biyosorpsiyon Performansı (1g/L PHLC Miktarı, 50 mL Çözelti Hacmi, 0,1 g/L Cu(II) Çözeltisi, 1 Saat ve 25 °C Karıştırma Süresi ve Sıcaklığı)



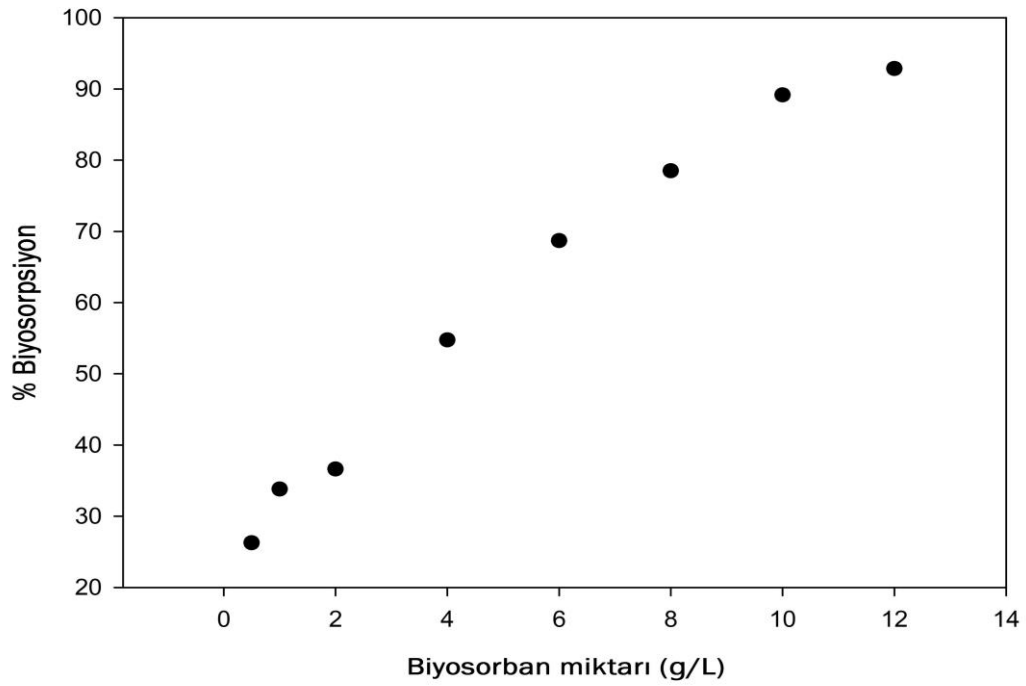
Şekil 3.7: Farklı pH Değerlerinde PHLC'nin MB Biyosorpsiyon Performansı (1g/L PHLC Miktarı, 50 mL Çözelti Hacmi, 0,1 g/L MB Çözeltisi, 1 Saat ve 25 °C Karıştırma Süresi ve Sıcaklığı)



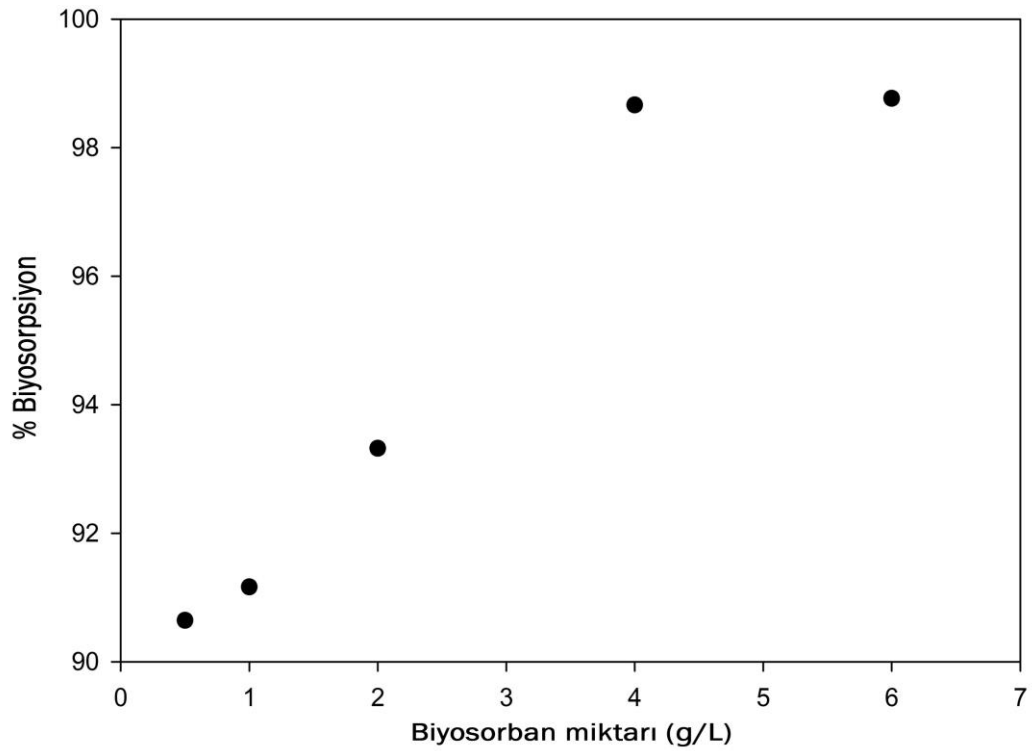
3.2.2. Biyosorban Miktarının Etkisi

Biyosorbent dozajının etkisi, PHLC biyokompozit miktarının Cu(II) için 0,5 ila 12 g/L ve MB için 0,5 ila 6 g/L arasında değiştirilmesiyle incelenmiştir. Deneyler sırasında, hem Cu(II) hem de MB için adsorbat konsantrasyonu, bir saatlik temas süresinde ve 25 °C'de 100 mg/L'de sabit tutulmuştur. Çözeltilerin pH'ları, optimum değerlerine, Cu(II) için pH 5'e ve MB için 10'a ayarlanmıştır. Cu(II) ve MB için elde edilen sonuçlar sırasıyla Şekil 3.8 ve Şekil 3.9'da gösterilmiştir. Şekil 3.8'de Cu(II) için biyosorbent dozu arttıkça biyosorpsiyon verimi %26,25'ten %92,85'e değişmiştir ve Şekil 3.9'de MB için artış %90,64'ten %98,66'ya çıkmıştır. Çalışmada optimum PHLC miktarı Cu(II) için 10 g/L, MB için 4 g/L olarak belirlenmiştir. PHLC miktarının belirtilenden daha fazla artırılmasının biyosorpsiyon etkinliği üzerinde önemli bir etkisi olmamıştır. Sonuç olarak biyokompozit miktarı arttıkça aktif sorpsiyon bölgelerinin artışına bağlı olarak biyosorpsiyon potansiyeli başlangıçta artmış ancak sabit bir miktardan sonra aktif bağlanma bölgelerinin doygunluk göstermesi sebebiyle biyosorpsiyon kapasitesinde daha fazla artış olmamıştır. Ayrıca, büyük miktarlarda biyosorbent ile çalışma, azalan yüzey alanı ile sonuçlanan partikül kümelenmeleri nedeniyle bağlama kapasitesinde azalmaya neden olmaktadır (Birniwa vd., 2022; Fito, Abrham ve Angassa, 2020; Nethaji, Sivasamy ve Mandal, 2013).

Şekil 3.8 : Farklı Miktarlarda PHLC 'nin Cu(II) Biyosorpsiyon Kapasitesi (pH 5 , 50 mL Çözelti Hacmi, 0,1 g/L Cu(II) Çözeltisi, 1 Saat ve 25 °C Temas Süresi ve Sıcaklığı)



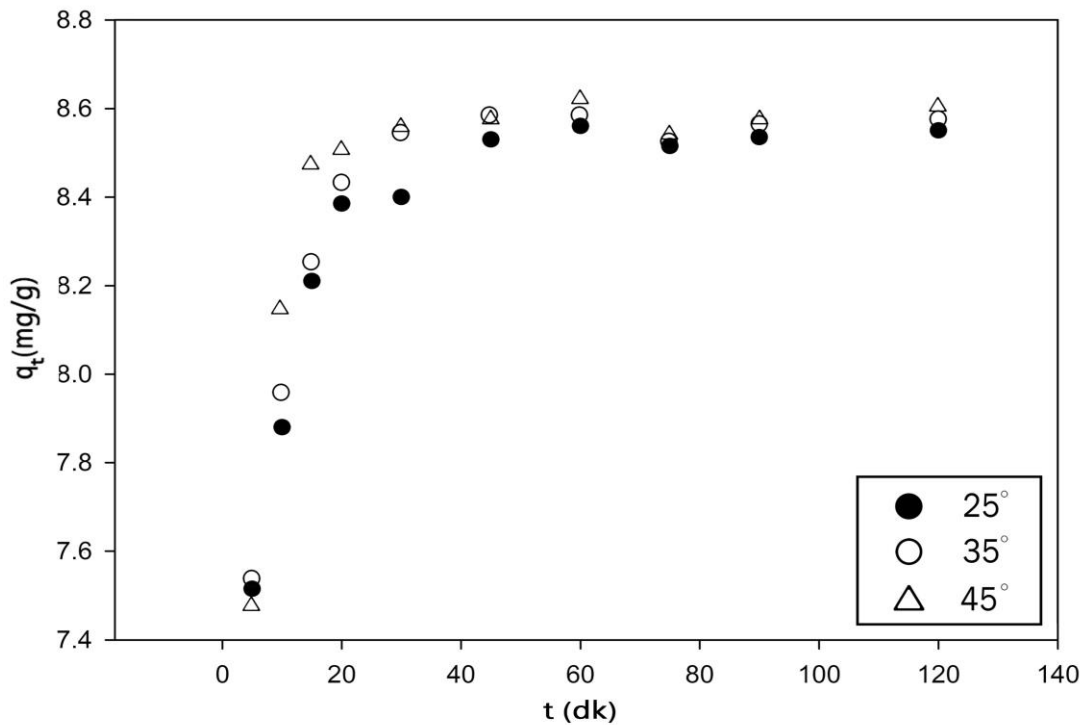
Şekil 03.9 : Farklı Miktarlarda PHLC 'nin MB Biyosorpsiyon Kapasitesi (pH 10 , 50 mL Çözelti Hacmi, 0,1 g/L MB Çözeltisi, 1 Saat ve 25 °C Temas Süresi ve Sıcaklığı)



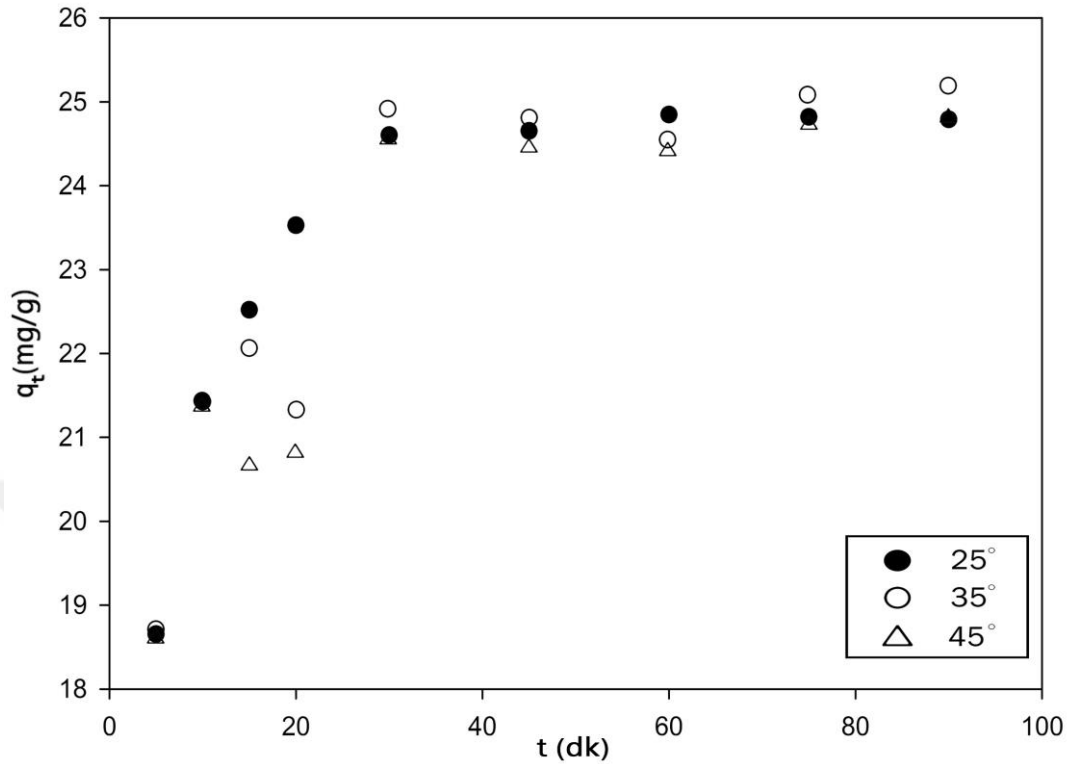
3.2.3. Temas Süresi ve Sıcaklığın Etkisi

Cu(II) iyonlarının ve MB boyasının PHLC üzerine biyosorpsiyonu için optimum temas süresinin belirlenmesi amacıyla, Cu(II) için 5-120 dakika ve MB için 5-90 dakika arasında değişen farklı zaman dilimlerinde ve farklı sıcaklıklarda (25-35-45 °C) çalışma yapılmıştır. Bulgular Şekil 7'de gösterilmiştir. Deneyle, 100 mg/L'lik sabit metal ve boya konsantrasyonu ile gerçekleştirilmiştir. PHLC konsantrasyonları Cu(II) iyonları ve MB için sırasıyla 10 g/L ve 4 g/L alınmıştır. Çalışılan tüm sıcaklıklarda dengeye Cu(II) için 60 dakikada (Şekil 3.10) ve MB için 30 dakikada (Şekil 3.11) ulaşılmıştır. Prosesin başlangıcında biyosorpsiyon kapasitesi, PHLC yüzeyindeki aktif bağlanma bölgelerinin fazlalığından dolayı hızlı bir şekilde artış gösterirken belirli bir süreden sonra sabit kalmıştır çünkü temas süresi arttıkça PHLC üzerinde biyosorbe edilen ve çözeltide kalan iyonlar veya moleküller arasındaki itme kuvvetleri nedeniyle Cu(II) iyonlarının ve MB'nin boş kalan bağlanma bölgelerine yerleşmesi zorlaşmıştır (Bilgi, Ugraskan ve Isik, 2023; Hammo vd., 2021). Ayrıca, sıcaklığın artmasıyla birlikte her iki kirletici için de dengedeki biyosorpsiyon veriminin hemen hemen sabit kaldığı bulunmuştur. Bu durum sıcaklığın PHLC'nin Cu(II) ve MB biyosorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisinin çok önemli olmadığını göstermektedir (Arıcı, 2022; Tekke ve Özmal, 2022).

Şekil 03.10: PHLC'nin Cu(II) Biyosorpsiyon Kapasitesine Temas Süresi ve Sıcaklığın Etkisi (pH 5, 10 g/L PHLC Miktarı , 50 mL Çözelti Hacmi, 0,1 g/L Cu(II) Çözeltisi)



Şekil 03.11: PHLC'nin MB Biyosorpsiyon Kapasitesine Temas Süresi ve Sıcaklığın Etkisi (pH 10, 4 g/L PHLC Miktarı , 50 mL Çözelti Hacmi, 0,1 g/L MB Çözeltisi)



3.2.4. Biyosorpsiyon Kinetiği

Biyosorpsiyonun meydana geldiği mekanizmayı açıklayabilmek için, biyosorpsiyon kinetiği araştırılmaktadır. En yaygın kullanılan modeller yalancı birinci dereceden kinetik model, yalancı ikinci dereceden kinetik model ve tanecik içi difüzyon kinetik modelidir (Tosun Satir, Ozdemir ve Gungunes, 2021). Çalışmada, PHLC üzerine Cu(II) ve MB biyosorpsiyonunda elde edilen kinetik sonuçlar bu modellere uygulanarak değerlendirilmiştir.

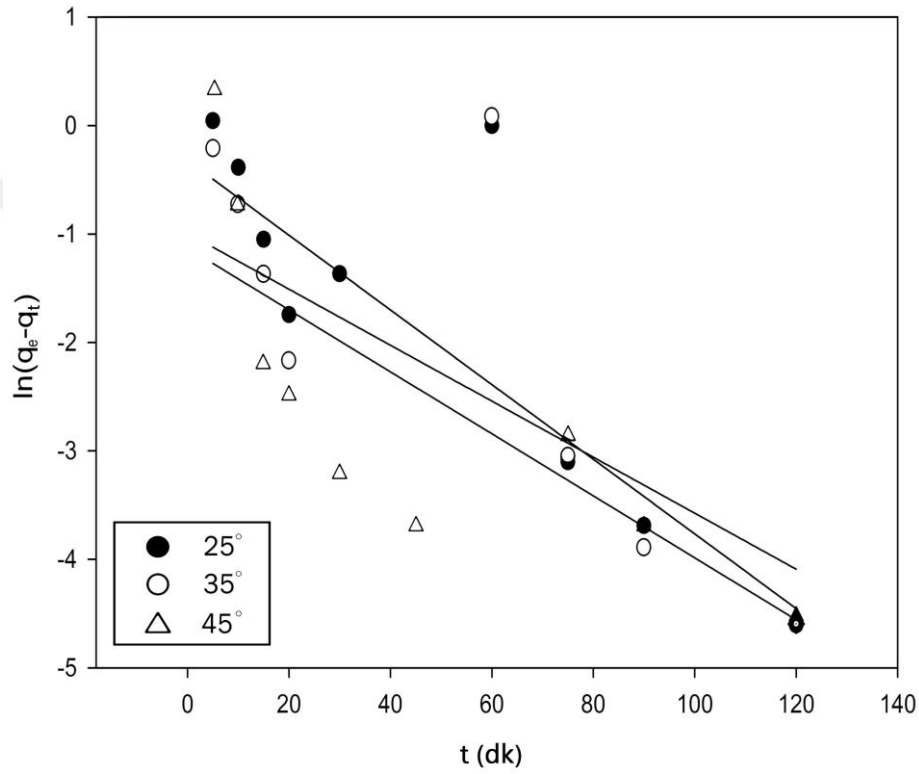
Tablo 3.1: PHLC üzerine Farklı Sıcaklıklarda Cu(II) Biyosorpsiyonu İçin Yalancı-Birinci Dereceden Kinetik Modeline İlişkin Parametreler

Cu	$k_1(\text{dk}^{-1})$	$q_e(\text{mg/g})$	r^2
25°C	0,03471	0,880	0,711
35°C	0,03126	0,607	0,621
45°C	0,02477	0,158	0,618

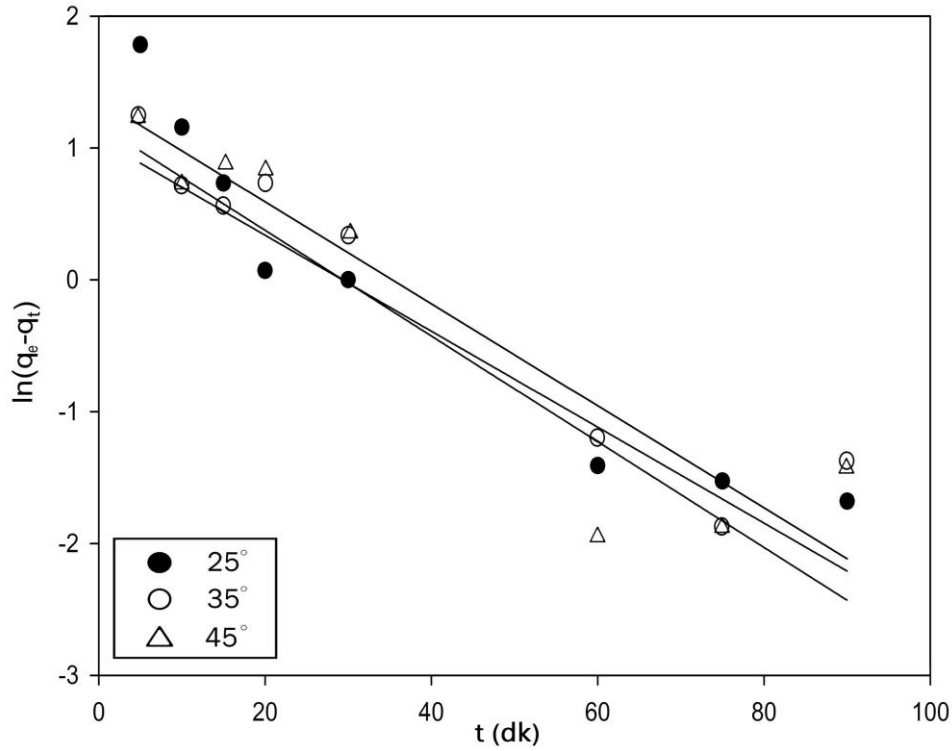
Tablo 3.2: PHLC üzerine Farklı Sıcaklıklarda MB Biyosorpsiyonu İçin Yalancı-Birinci Dereceden Kinetik Modeline İlişkin Parametreler

MB	$k_1(\text{dk}^{-1})$	$q_e(\text{mg/g})$	r^2
25°C	0,0387	3,919	0,907
35°C	0,0418	2,901	0,918
45°C	0,0464	3,251	0,863

Şekil 03.12: PHLC Üzerine Farklı Sıcaklıklarda Cu(II) Biyosorpsiyonu İçin Yalancı-Birinci Dereceden Kinetik Modele Ait Grafik



Şekil 3.13: PHLC Üzerine Farklı Sıcaklıklarda MB Biyosorpsiyonu İçin Yalancı-Birinci Dereceden Kinetik Modele Ait Grafik



PHLC üzerine Cu(II) iyonlarının ve MB'nun biyosorpsiyonunda elde edilen veriler yalancı-birinci dereceden kinetik modele uygulandığında, elde edilen model parametreleri Tablo 3.1 ve Tablo 3.2'de verilirken, grafikleri de sırasıyla Şekil 3.12 ve Şekil 3.13'de gösterilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, hem Cu(II) hem de MB için bulunan r^2 değerlerinin düşük olduğu görülmüş böylece Cu(II) ve MB'nun PHLC üzerine biyosorpsiyon kinetiğinin yalancı-birinci dereceden kinetik modelle uyumlu olmadığı sonucuna varılmıştır.

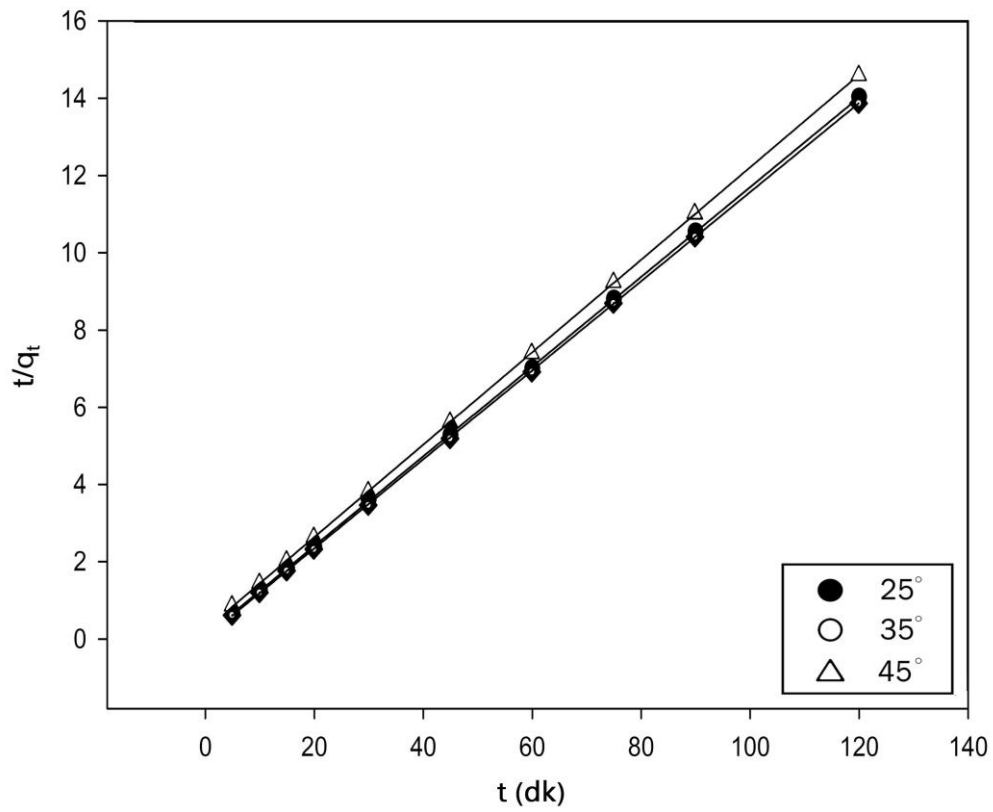
Tablo 3.3: PHLC Üzerine Farklı Sıcaklıklarda Cu(II) Biyosorpsiyonu İçin Yalancı-İkinci Dereceden Kinetik Modeline İlişkin Parametreler

Cu	k_2 (g/mg.dk)	q_2 (mg/g)	r^2
25°C	0,1609	8,605	0,999
35°C	0,3080	8,673	0,999
45°C	0,5831	9,416	0,999

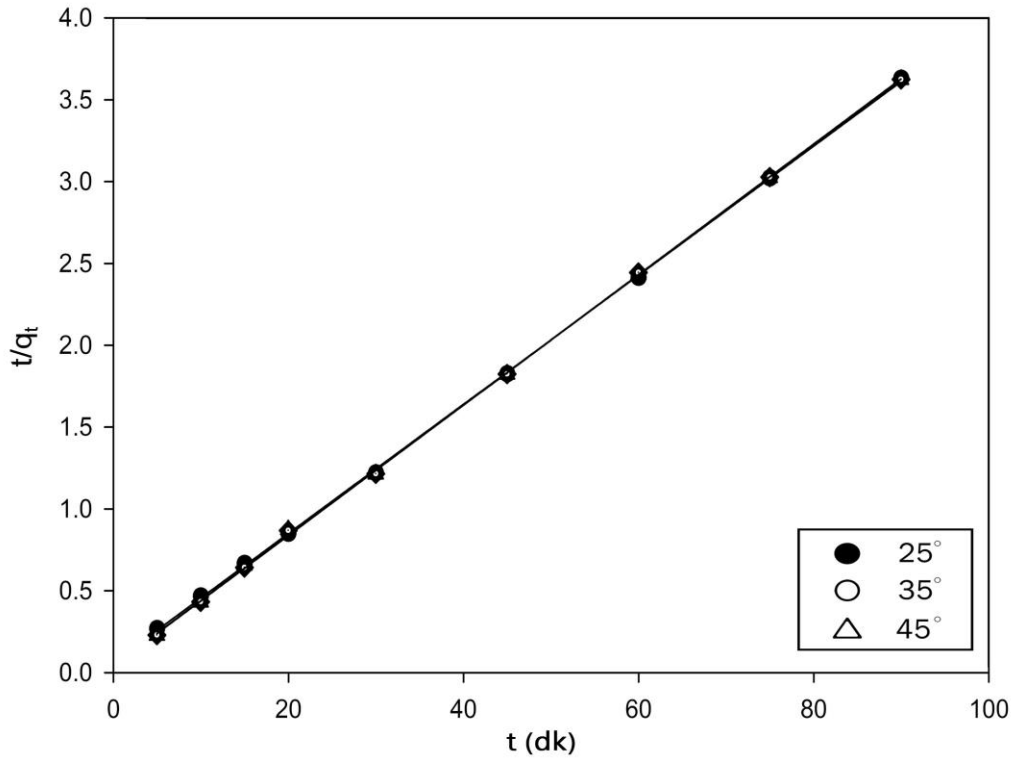
Tablo 3.4: PHLC Üzerine Farklı Sıcaklıklarda MB Biyosorpsiyonu İçin Yalancı-İkinci Dereceden Kinetik Modeline İlişkin Parametreler

MB	$k_2(\text{g/mg.dk})$	$q_2(\text{mg/g})$	r^2
25°C	0,0251	25,354	0,999
35°C	0,0404	25,081	0,999
45°C	0,0354	25,144	0,999

Şekil 3.14: PHLC Üzerine Farklı Sıcaklıklarda Cu(II) Biyosorpsiyonu İçin Yalancı-İkinci Dereceden Kinetik Modele Ait Grafik



Şekil 03.15: PHLC Üzerine Farklı Sıcaklıklarda MB Biyosorpsiyonu İçin Yalancı-İkinci Dereceden Kinetik Modele Ait Grafik



PHLC üzerine Cu(II) iyonlarının ve MB'nun biyosorpsiyonunda elde edilen veriler yalancı-ikinci dereceden kinetik modele uygulandığında, elde edilen model parametreleri Tablo 3.3 ve Tablo 3.4'de verilirken, grafikleri de sırasıyla Şekil 3.14 ve Şekil 3.15'de gösterilmiştir. Elde edilen değerler incelendiğinde, hem Cu(II) hem de MB'nun PHLC üzerine biyosorpsiyonunun 0,9999 korelasyon katsayıları ile yalancı-ikinci dereceden kinetik modele uyduğu gözlenmektedir. Her sıcaklıkta elde edilen deneysel denge kapasiteleri, 25, 35 ve 45 °C'de Cu(II) iyonları için sırasıyla 8,56, 8,65 ve 9,41 mg/g ve MB için 24,61, 24,70 ve 24,71 mg/g olarak bulunmuştur. Tablolara (3.3 ve 3.4) bakıldığında, yalancı-ikinci dereceden kinetik model için hesaplanan denge kapasite değerlerinin, Cu(II) ve MB'nun her biri için elde edilen deneysel verilerle en tutarlı değerler olduğu bulunmuştur (Akar vd., 2009; Eltaweil vd., 2021). Ayrıca sıcaklık arttıkça hız sabitlerinde gözlenen artışlar, PHLC üzerine Cu(II) iyonlarının ve MB'nun biyosorpsiyonunun hız kontrollü bir süreç olduğunu göstermektedir.

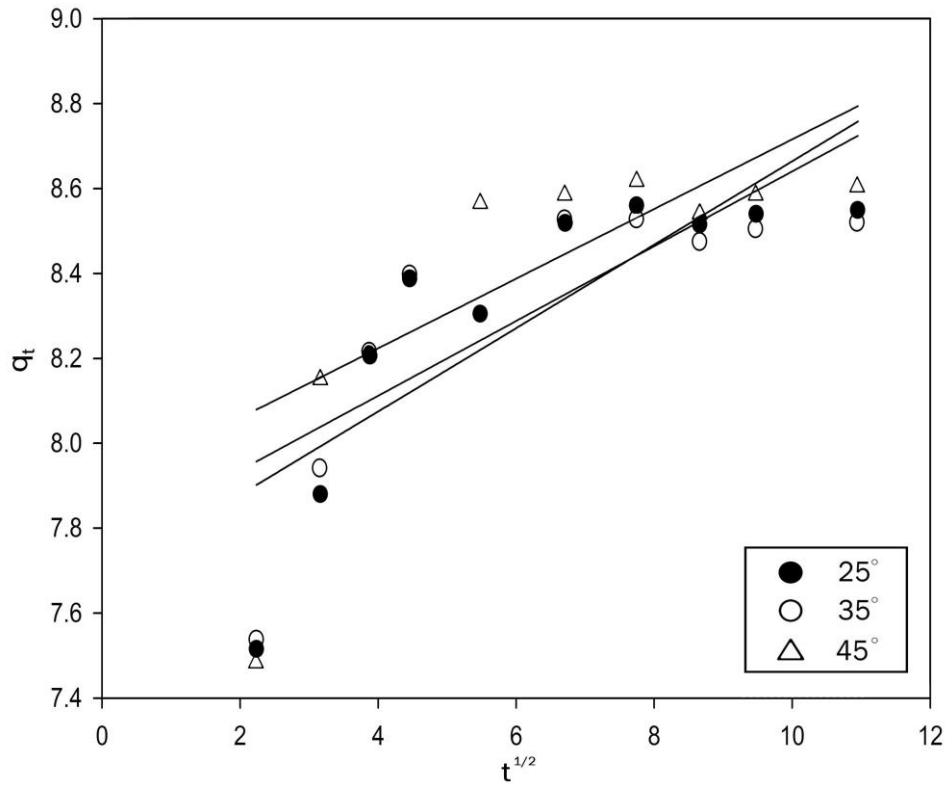
Tablo 3.5: PHLC Üzerine Farklı Sıcaklıklarda Cu(II) Biyosorpsiyonu İçin Tanecik İçi Difüzyon Kinetik Modeline İlişkin Parametreler

Cu	C(mg/g)	$K_p(\text{mg/g.dk}^{1/2})$	r^2
25°C	7,682	0,0983	0,670
35°C	8,034	0,0683	0,646
45°C	8,944	0,0515	0,620

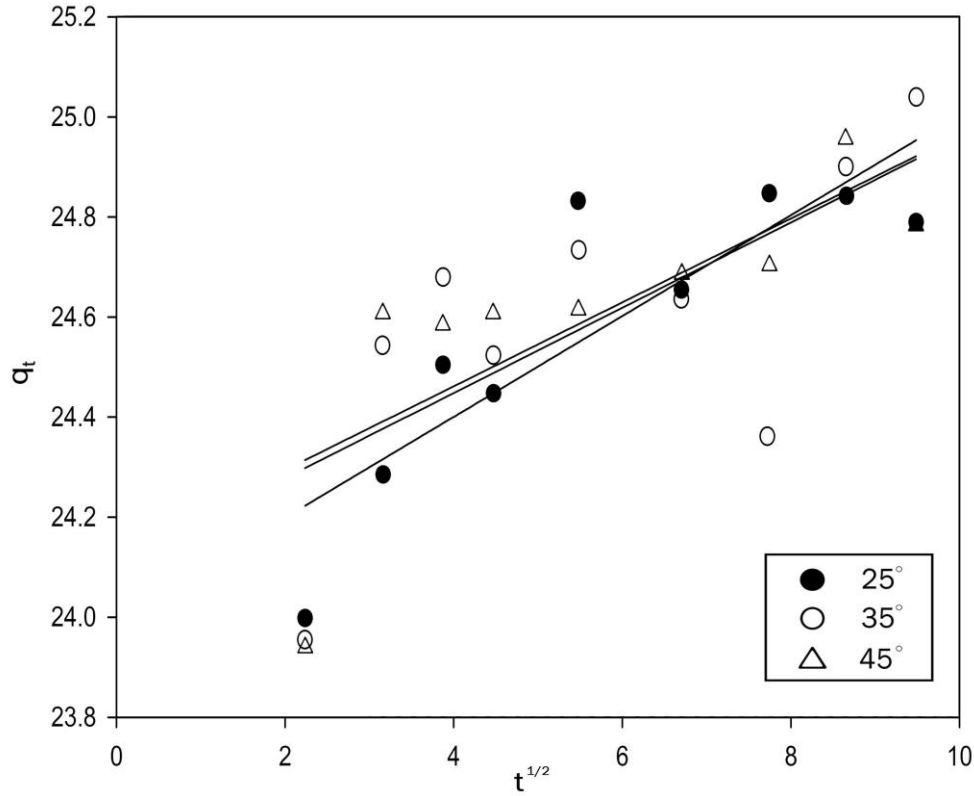
Tablo 03.6: PHLC Üzerine Farklı Sıcaklıklarda MB Biyosorpsiyonu İçin Tanecik İçi Difüzyon Kinetik Modeline İlişkin Parametreler

MB	C(mg/g)	$K_p(\text{mg/g.dk}^{1/2})$	r^2
25°C	24,00	0,100	0,747
35°C	24,43	0,036	0,471
45°C	24,23	0,059	0,591

Şekil 03.16: PHLC Üzerine Farklı Sıcaklıklarda Cu(II) Biyosorpsiyonu İçin Tanecik İçi Difüzyon Kinetik Modeline Ait Grafik



Şekil 03.17: PHLC Üzerine Farklı Sıcaklıklarda MB Biyosorpsiyonu İçin Tanecik İçi Difüzyon Kinetik Modeline Ait Grafik



Tablolar (3.5 ve 3.6) ve şekiller (3.16 ve 3.17) incelendiğinde, biyosorbat ve PHLC ara yüzeyinde meydana gelen tabakanın kalınlığını ifade eden C değerinin de deneysel olarak elde edilen kapasite değerleri ile kısmen örtüştüğü gözlenmektedir. Ancak r^2 değerlerinin 0,471-0,747 aralığında oldukça düşük olduğu görülmektedir. Aynı zamanda biyosorpsiyon sürecine bu modelin uygun olduğunu söyleyebilmek için, modele ait grafiklerde (Şekil 3.16 ve 3.17) elde edilen doğruların orijinden geçmesi gerekmektedir ancak doğrular orijinden geçmemektedir. Bu durumda tanecik içi difüzyonun hızı kontrol eden tek basamak olmadığını, aynı zamanda diğer kinetik modellerinde eş zamanlı olarak hız kontrolünde yer aldığını söylemek mümkün olur (Akar vd., 2009; Khangwichian vd., 2022).

3.2.5. Biyosorpsiyon İzotermi

İzoterm, biyosorbatın biyosorbent ile etkileşimini tanımladıkları için sorpsiyon sürecinin mekanizmasını anlamak için çok önemlidir (Obele, Ejimofor ve Atuanya, 2021). Adsorpsiyon izotermelerini açıklamak için birçok matematiksel denklem vardır, bunlardan bazıları ampiriktir ve deneysel verilerle ilişkilendirilmelidir, diğerleri

ise adsorpsiyonun basitleştirilmiş fiziksel tanımına bağlıdır (Musah vd., 2022). İzoterm modelleri bize biyosorbentin kapasitesi ve meydana gelen biyosorpsiyonun türü ve enerjisi hakkında bilgi verir. Cu(II) ve MB'nin PHLC üzerine biyosorpsiyonunda elde edilen verilere Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modelleri uygulanmıştır.

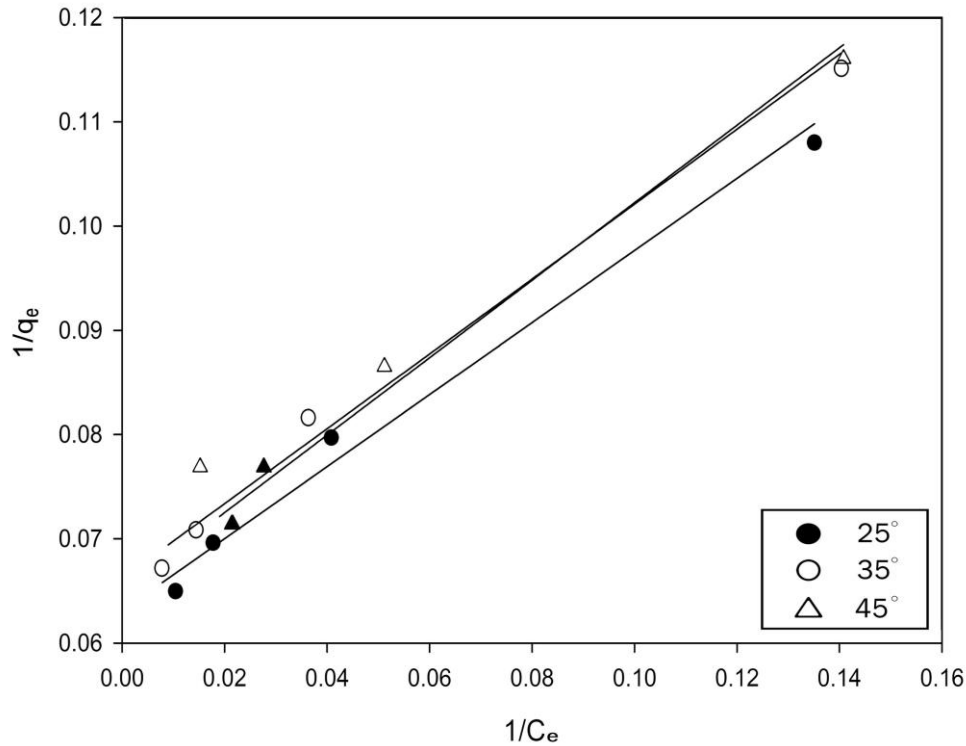
Tablo 3.7: PHLC Üzerine Cu(II) Biyosorpsiyonu İçin Farklı Sıcaklıklardaki Langmuir İzoterm Modeline İlişkin Parametreler

Cu	$k_L(L/g)$	$q_{max}(mg/g)$	r^2
25°C	0,190	15,738	0,990
35°C	0,275	15,368	0,992
45°C	0,231	16,428	0,990

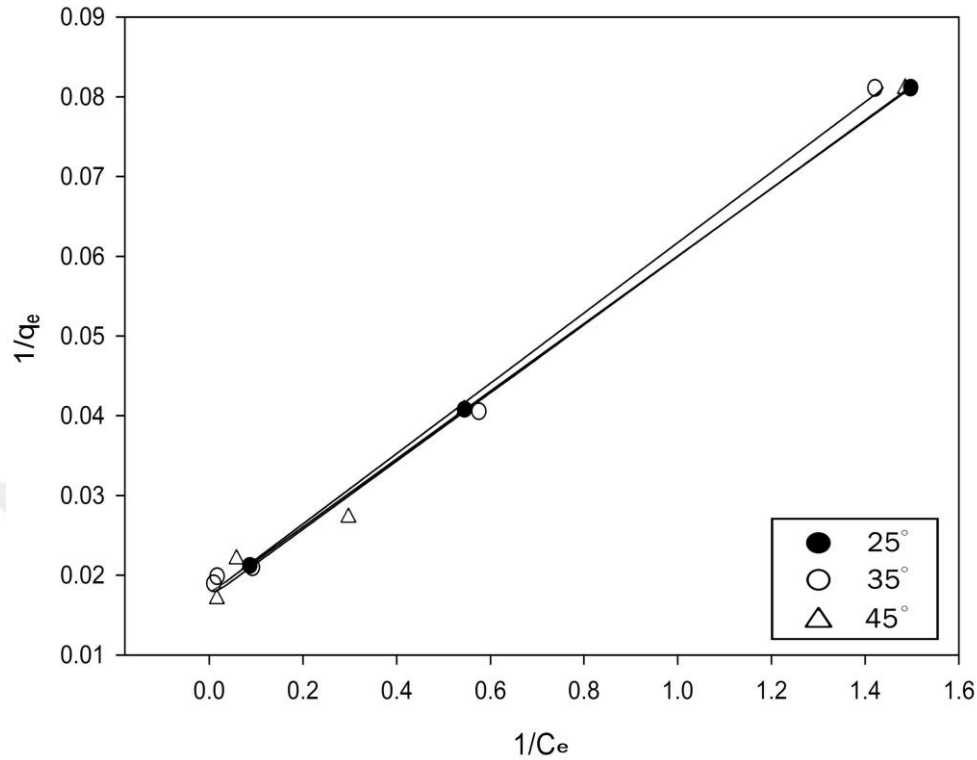
Tablo 3.8: PHLC Üzerine MB Biyosorpsiyonu İçin Farklı Sıcaklıklardaki Langmuir İzoterm Modeline İlişkin Parametreler

MB	$k_L(L/g)$	$q_{max}(mg/g)$	r^2
25°C	0,4378	54,614	0,999
35°C	0,3995	56,753	0,997
45°C	0,4020	58,139	0,995

Şekil 3.18: PHLC Üzerine Cu(II) Biyosorpsiyonu İçin Farklı Sıcaklıklardaki Langmuir İzoterm Modeline Ait Grafik



Şekil 03.19: PHLC Üzerine MB Biyosorpsiyonu İçin Farklı Sıcaklıklardaki Langmuir İzoterm Modeline Ait Grafik



Tablolar (3.7 ve 3.8) ve Şekiller (3.18 ve 3.19), Langmuir izoterm modelinin üç farklı sıcaklıkta elde edilen parametre değerlerini ve grafiklerini göstermektedir. Biyokompozitin maksimum tek tabakalı biyosorpsiyon kapasitesini ifade eden (q_{max}), Cu(II) ve MB için 45 °C'de sırasıyla 16,428 ve 58,139 mg/g olarak bulunmuştur.

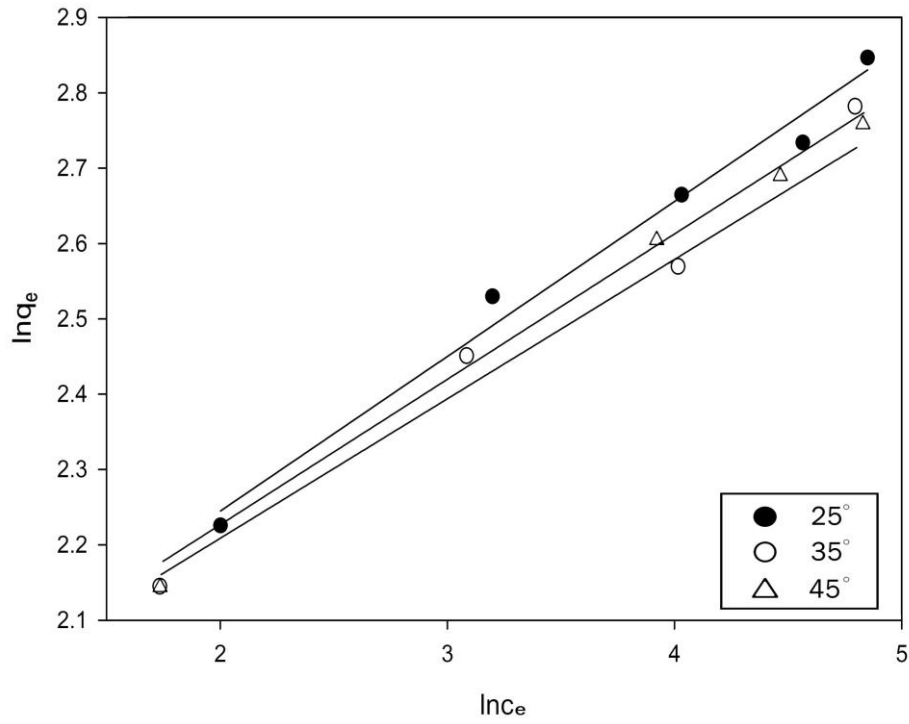
Tablo 3.9: PHLC Üzerine Cu(II) Biyosorpsiyonu İçin Farklı Sıcaklıklardaki Freundlich İzoterm Modeline İlişkin Parametreler

Cu	$k_F(L/g)$	n	r^2
25°C	6,2588	4,863	0,984
35°C	6,6925	4,975	0,988
45°C	6,6725	4,985	0,997

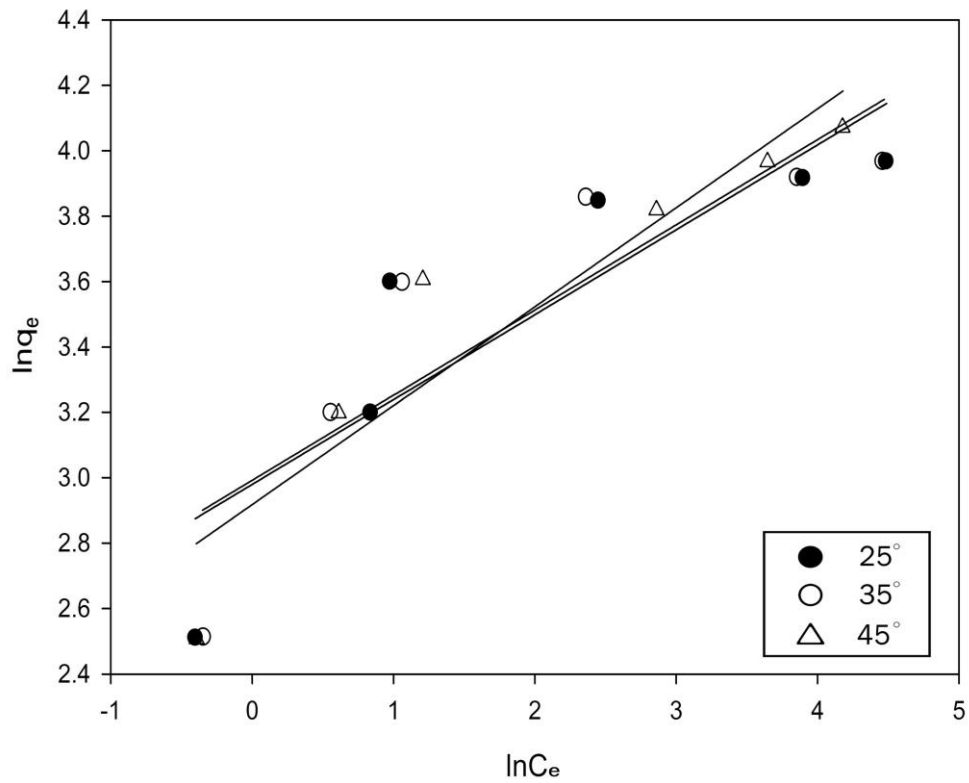
Tablo 3.10: PHLC Üzerine MB Biyosorpsiyonu İçin Farklı Sıcaklıklardaki Freundlich İzoterm Modeline İlişkin Parametreler

MB	$k_F(L/g)$	n	r^2
25°C	19,687	3,852	0,769
35°C	19,925	3,838	0,768
45°C	18,504	3,304	0,878

Şekil 03.20: PHLC Üzerine Cu(II) Biyosorpsiyonu İçin Farklı Sıcaklıklardaki Freundlich İzoterm Modeline Ait Grafik



Şekil 03.21: PHLC Üzerine MB Biyosorpsiyonu İçin Farklı Sıcaklıklardaki Freundlich İzoterm Modeline Ait Grafik



Tablo 3.9, 3.10 ve Şekil 3.20, 3.21 Freundlich izoterm modelinin üç farklı sıcaklıktaki parametre değerlerini ve grafiklerini vermektedir. Cu(II) ve MB'nu her ikisi için de tüm sıcaklıklarda n değerleri 1'den büyük bulunmuştur.

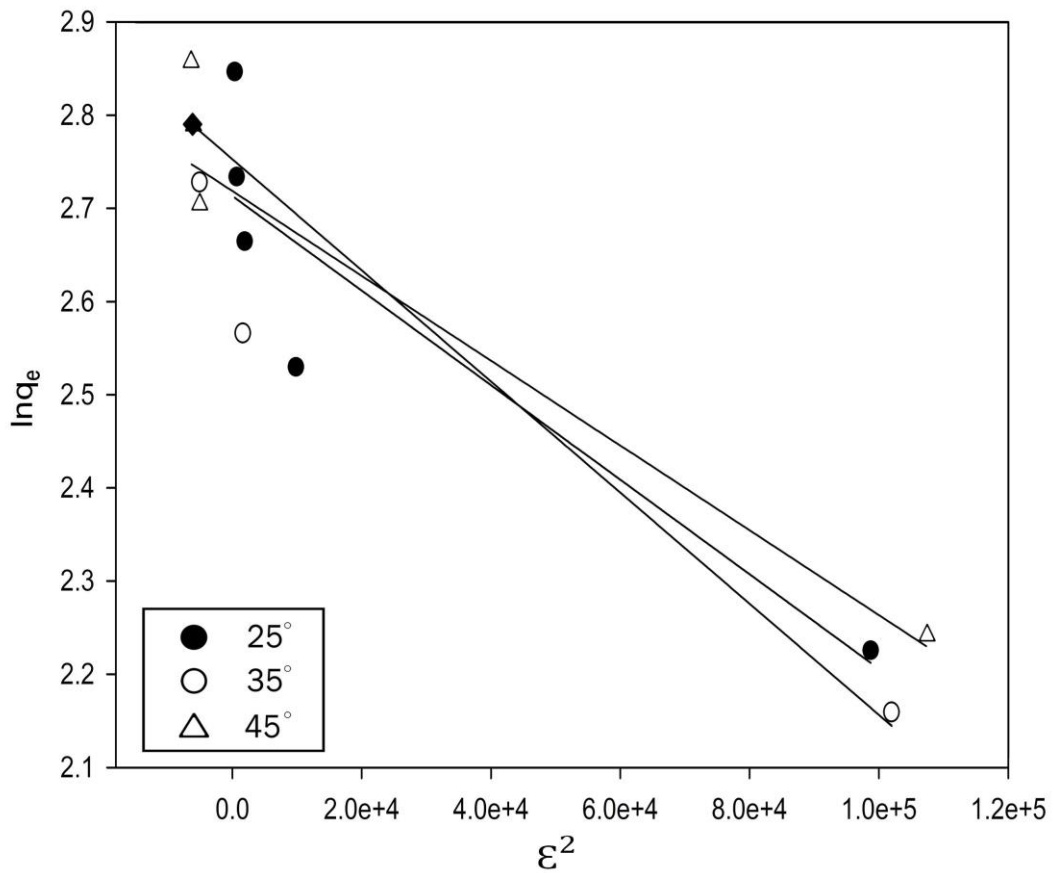
Tablo 3.11: PHLC Üzerine Cu(II) Biyosorpsiyonu İçin Farklı Sıcaklıklardaki D-R İzoterm Modeline İlişkin Parametreler

Cu	β (mol ² /kJ ²)	q_m (mg/g)	E(kJ/mol)	r^2
25°C	$4,527 \times 10^{-6}$	14,354	0,332	0,910
35°C	$2,470 \times 10^{-6}$	14,325	0,449	0,928
45°C	$3,035 \times 10^{-6}$	16,248	0,405	0,953

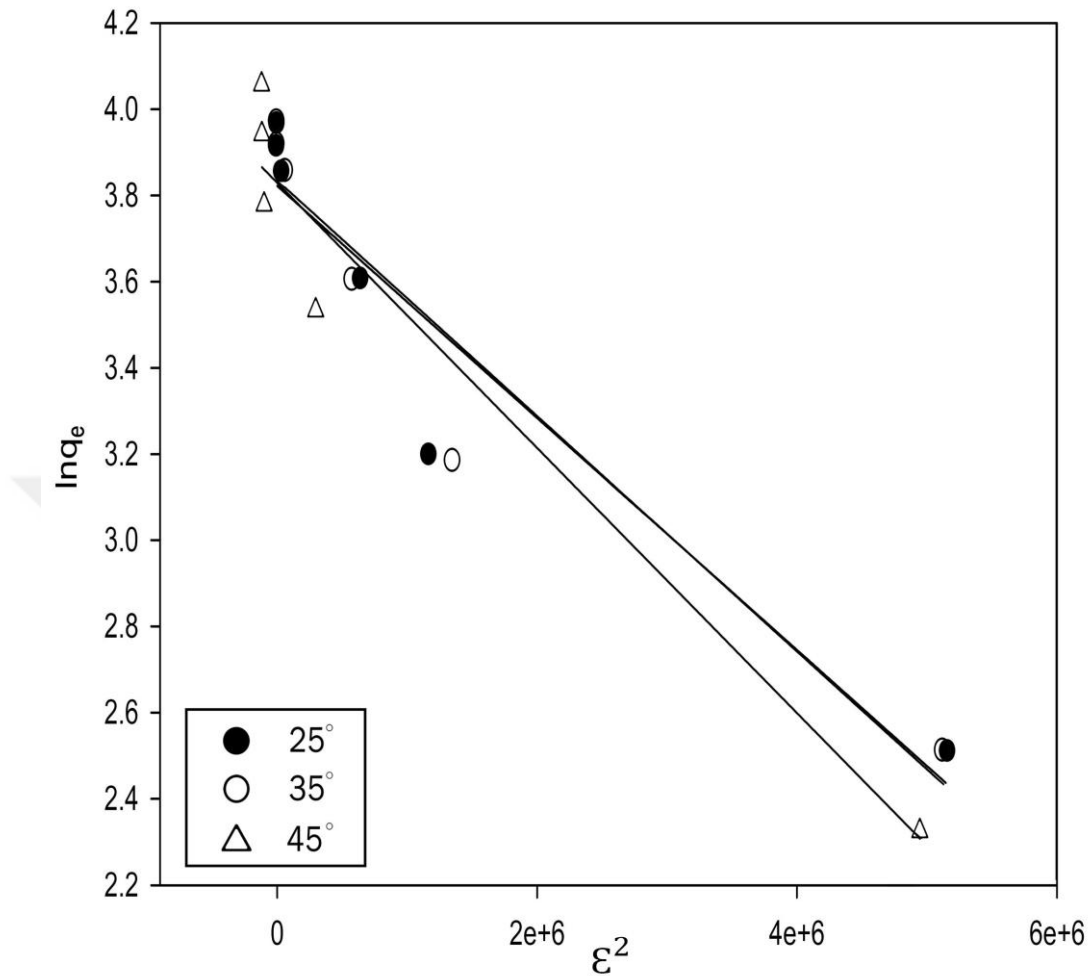
Tablo 03.12: PHLC Üzerine MB Biyosorpsiyonu İçin Farklı Sıcaklıklardaki D-R İzoterm Modeline İlişkin Parametreler

MB	β (mol ² /kJ ²)	q_m (mg/g)	E(kJ/mol)	r^2
25°C	$2,692 \times 10^{-7}$	45,741	1,362	0,915
35°C	$2,733 \times 10^{-7}$	46,339	1,352	0,931
45°C	$2,418 \times 10^{-7}$	49,402	1,437	0,953

Şekil 03.22: PHLC Üzerine Cu(II) Biyosorpsiyonu İçin Farklı Sıcaklıklardaki D-R İzoterm Modeline Ait Grafik



Şekil 03.23: PHLC Üzerine MB Biyosorpsiyonu İçin Farklı Sıcaklıklardaki D-R İzoterm Modeline Ait Grafik



D-R izoterm modelinin üç farklı sıcaklıktaki parametre değerleri ve grafikleri sırasıyla Tablo 3.11, 3.12 ve Şekil 3.22, 3.23'de verilmektedir. Cu(II) ve MB için E değerleri 8 kJ/mol değerinin altında bulunmuştur.

Uygulanan tüm izoterm modellerinden elde edilen parametreler incelendiğinde, Cu(II) ve MB'nin PHLC üzerine biyosorpsiyonunun, 0.990'dan büyük r^2 değerleri ile Langmuir izoterm modeline uyduğu gözlenmektedir. Biyokompozitin maksimum tek tabakalı biyosorpsiyon kapasitesini ifade eden (q_{max}), Cu(II) ve MB için 45 °C'de sırasıyla 16,428 ve 58,139 mg/g olarak bulunmuştur. Ayrıca Freundlich izoterminden elde edilen n değerlerinin 1'den büyük olması, her iki kirleticinin de PHLC üzerine biyosorpsiyonun uygunluğunu göstermektedir. Aynı zamanda E değerlerinin 8 kJ/mol'ün altında olması sebebiyle, Cu(II) ve MB'nun PHLC üzerine biyosorpsiyonunun fiziksel biyosorpsiyon olduğu söylenebilir (Khangwichian vd., 2022; Sayin, Akar ve Akar, 2021).

3.3. ATIKSU NUMUNESİ UYGULAMALARI

Cu(II) ve MB'nun PHLC üzerine biyosorpsiyonunda sentetik çözeltilerle yapılan deneylerde elde edilen maksimum verimler sırasıyla %92,6 ve %98,6 olarak bulunmuşken, bölüm 2.6'da anlatıldığı gibi hazırlanan atıksu numunesinden biyosorpsiyon verimleri %74,4 ve %98,8 olarak tespit edilmiştir. MB sorpsiyonunun diğer birçok metalik katyon, anyon ve organik bileşiklerin varlığından etkilenmediği ancak matriks etkisinden dolayı Cu(II) iyonları gideriminde önemli bir azalma gözlemlendiği açıktır. Sonuç olarak PHLC'nin MB biyosorpsiyonu için daha seçici olduğu söylenebilir.



SONUÇ

Bu çalışma sonucunda *Peganum harmala* L. ve kitosan biyokompozitinin sulu çözeltilerden Cu(II) iyonlarını ve MB boyar maddesini gideriminde etkin bir şekilde kullanılabileceği görülmüştür. PHLC'nin düşük maliyeti, kolay erişilebilirliği ve yüksek etkinliği ile avantajlı bir biyokütle olduğu düşünülmektedir. Biyosorpsiyon deneyleri hem metal hem de boya için farklı pH değerlerinde gerçekleştirilmiştir. Cu(II) ve MB'yu uzaklaştırmak için en uygun pH değerlerinin sırasıyla pH 5 ve pH 10 olduğu bulunmuştur. Optimum biyosorbent dozları Cu(II) için 10 g/L, MB için 4 g/L olarak belirlenmiştir. Çeşitli sıcaklıklarda kinetik ve izoterm çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Çalışılan tüm sıcaklıklarda, çözeltide kalan ve PHLC'de biyosorbe edilen kirleticiler arasındaki dengeye Cu(II) için 60 dakikada ve MB için 30 dakikada ulaşılmıştır. Biyosorpsiyon kinetiği, hem Cu(II) iyonları hem de MB boyası için yalancı ikinci dereceden kinetik modele uygunluk göstermiştir. Aynı zamanda sıcaklığın biyosorpsiyon işlemi üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı deneyler ile tespit edilmiştir. Denge verilerine dayanarak, Langmuir izoterm modelinin 0,990'dan büyük korelasyon katsayısı değerleri ile her iki kirleticinin biyosorpsiyonunda da en uygun model olduğu bulunmuştur. Cu(II) ve MB için 45 °C'de tek tabaka biyosorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 16,428 ve 58,139 mg/g olarak tespit edilmiştir. D-R izotermelerinden elde edilen E değerleri, biyosorpsiyon işleminin hem Cu(II) hem de MB için fiziksel olduğunu göstermiştir. Diğer iyonların varlığında PHLC'nin biyosorpsiyon yeteneğini görmek için, bir atıksu örneği hazırlanarak gerçek numune uygulaması yapılmıştır. Biyokompozitin atıksu örneğinden MB biyosorpsiyon performansı, sentetik çözeltideki ile aynı olmasına rağmen, Cu(II) giderim yüzdeleri matriks etkisinden dolayı kabul edilebilir düzeyde bir farklılık göstermiştir. Bu çalışmanın sonuçları, PHLC biyokompozitinin Cu(II) iyonlarını ve MB boyasını gidermek için etkili ve alternatif bir biyosorbent olarak kullanılabileceğini göstermiştir.

KAYNAKÇA

- Abbas, S., vd. (2014). Biosorption of Heavy Metals: A Review. *Journal of Chemical Science and Technology.*, 3(4), 74-102.
- Abegunde, S. M., vd. (2020). A review on the influence of chemical modification on the performance of adsorbents. *Resources, Environment and Sustainability.*, 1(100001), 1-9. doi:<https://doi.org/10.1016/j.resenv.2020.100001>
- Adewuyi, A. (2020). Chemically Modified Biosorbents and Their Role in the Removal of Emerging Pharmaceutical Waste in the Water System. *Water*, 12(6:1551), 2-31. doi:<https://doi.org/10.3390/w12061551>
- Agarwal, S., vd. (2017). Peganum harmala L. Seeds adsorbent for the rapid removal of noxious brilliant green dyes from aqueous phase. *Journal of Molecular Liquids.*, 231, 296-305. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2017.01.097>.
- Ahmed, S., vd. (2022). Heavy metal toxicity, sources, and remediation techniques for contaminated water and soil. *Environmental Technology and Innovation*, 25(102114), 1-27. doi:<https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.102114>
- Akar, T., vd. (2009). Assessment of cationic dye biosorption characteristics of untreated and non-conventional biomass: *Pyracantha coccinea* berries. *Journal of Hazardous Materials.*, 168, 1302-1309. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.03.011.
- Alcaraz, L., vd. (2020). Removal of Copper Ions in Wastewater by Adsorption onto a Green Adsorbent from Winemaking Wastes. *Bioresources.*, 15(1), 1112-1133. doi:10.20944/preprints201909.0185.v1.
- Al-Tohamy, R., vd. (2022). A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety. *Ecotoxicology and Environmental Safety.*, 231(113160), 1-17. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.113160>
- Amar, I., vd. (2022). Biosorption Removal of Methylene Blue Dye from Aqueous Solutions using Phosphoric Acid-Treated Balanites Aegyptiaca Seed Husks Powder. *Biointerface Research in Applied Chemistry.*, 12(6), 7845-7862. doi:<https://doi.org/10.33263/BRIAC126.78457862>

- Aragaw, T. A., & Bogale, F. M. (2021). Biomass-Based Adsorbents for Removal of Dyes From Wastewater: A Review. *Frontiers in Environmental Science.*, 9(764958), 1-24. doi:10.3389/fenvs.2021.764958
- Argun, Y., vd. (2017). Biosorption Method and biosorbents for dye removal from industrial wastewater: A Review. *International Journal of Advanced Research.*, 5(8), 707-714. doi:http://dx.doi.org/10.21474/IJAR01/5110
- Arici, T. (2022). Highly reusable plant-based biosorbent for the selective methylene blue biosorption from dye mixture in aqueous media. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 19, 1849-1860. doi:https://doi.org/10.1007/s13762-021-03238-w
- Ay, Ç., vd. (2012). Characterization of Punica granatum L. peels and quantitatively determination of its biosorption behavior towards lead(II) ions and Acid Blue 40. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces.*, 100, 197-204. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfb.2012.05.013
- Ayele , A., vd. (2021). Phycoremediation of Synthetic Dyes: An Effective and Eco-Friendly Algal Technology for the Dye Abatement. *Hindawi Journal of Chemistry*(9923643), 1-14. doi:https://doi.org/10.1155/2021/9923643
- Azanaw, A., vd. (2022). Textile effluent treatment methods and eco-friendly resolution of textile wastewater. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 6, 1-13. doi:https://doi.org/10.1016/j.cscee.2022.100230
- Badaro, E., vd. (2014). Vital Dyes in Ophthalmology: a Chemical Perspective. *Informa Healthcare*, 1(10), 1-10. doi:10.3109/02713683.2013.865759
- Badawi, A., Abd Elkodous, M., & Ali, G. (2021). Recent advances in dye and metal ion removal using efficient adsorbents and novel nano-based materials: an overview. *Royal Society of Chemistry.*, 11, 36528–36553. doi:10.1039/d1ra06892j
- Bamisaye, A., vd. (2023). Antimicrobial study and biosorption of Pb²⁺ ions onto chitosan-walnut composites: mechanistic studies and neuro-fuzzy modeling approach. *Biomass Conversion and Biorefnery.*, 1-19. doi:https://doi.org/10.1007/s13399-023-03804-x

- Benkhaya, S., El Harfi S, & El Harfi A. (2017). Classifications, properties and applications of textile dyes: A review. *Applied Journal of Environmental Engineering Science.*, 3(3), 311-320.
- Berradi, M., vd. (2019). Textile finishing dyes and their impact on aquatic environs. *Heliyon*, 5(e02711), 1-11. doi:<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02711>
- Bhattacharjee, C., Dutta, S., & Saxena, V. (2020). A review on biosorptive removal of dyes and heavy metals from wastewater using watermelon rind as biosorbent. *Environmental Advances*, 2(100007), 1-13. doi:<https://doi.org/10.1016/j.envadv.2020.100007>
- Bilgi, M., Ugraskan, V., & Isik, B. (2023). Biosorption studies of methylene blue dye using NaOH-treated *Aspergillus niger*-filled sodium alginate microbeads. *Chemical Engineering Communications.*, 210(9), 1405-1419. doi:<https://doi.org/10.1080/00986445.2022.2103685>.
- Birniwa, A., vd. (2022). Adsorption Behavior of Methylene Blue Cationic Dye in Aqueous Solution Using Polypyrrole-Polyethylenimine Nano-Adsorbent. *Polymers.*, 14(3362), 1-20. doi:<https://doi.org/10.3390/polym14163362>.
- Bouras, H., vd. (2021). Biosorption characteristics of methylene blue dye by two fungal biomasses. *International Journal of Environmental Studies*, 78(3), 365-381. doi:<https://doi.org/10.1080/00207233.2020.1745573>
- Cebeci, M., & Torun, T. (2017). Treatment of Textile Wastewater Using Nanofiltration. *European Scientific Journal.*, 1857- 7431, 169-175.
- Çelekli, A., Al-Nuaimi, A. I., & Bozkurt, H. (2019). Adsorption kinetic and isotherms of Reactive Red 120 on *Moringa oleifera* seed as an eco-friendly process. *Journal of Molecular Structure.*, 1195, 168-178. doi:<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.05.106>.
- Chen, W., Chen, Y., & Lee, C. (2022). Modified Activated Carbon for Copper Ion Removal from Aqueous Solution. *Processes*, 10(1), 1-16. doi:<https://doi.org/10.3390/pr10010150>.
- Chham, A.-i., vd. (2018). The use of insoluble mater of Moroccan oil shale for removal of dyes from aqueous solution. *Chemistry International*, 4(1), 67-77.

- Daphedar, A., vd. (2022). Decolorization of various dyes by microorganisms and green-synthesized nanoparticles: current and future perspective. *Environmental Science and Pollution Research.*, 1-16. doi:<https://doi.org/10.1007/s11356-022-21196-9>.
- Datta, S., Sengupta, D., & Saha, I. (2020). Bacterial metabolites for removal of toxic dyes and heavy metals. *Methods for bioremediation of water and wastewater pollution.*, 85-116. doi:10.1007/978-3-030-48985-4_4.
- El-Araby, H. A., vd. (2017). Sesame Husk as Adsorbent for Copper(II) Ions Removal from Aqueous Solution. *Journal of Geoscience and Environment Protection.*, 5(9), 109-152. doi:10.4236/gep.2017.57011.
- El-Araby, H. A., Ibrahim, M. A., & Mangood, A. H. (2019). Removal of Copper(II) and Cadmium(II) Ions from Aqueous Solution by Adsorption on Modified Almond Shells. *International Journal of Engineering and Technology*, 19(05), 1-39.
- Elgarahy, A., vd. (2021). A critical review of biosorption of dyes, heavy metals and metalloids from wastewater as an efficient and green process. *Cleaner Engineering and Technology*, 4, 1-15. doi:<https://doi.org/10.1016/j.clet.2021.100209>.
- El-Mouden, A., vd. (2022). Date Stone Functionalized with 3-Aminopropyltriethoxysilane as a Potential Biosorbent for Heavy Metal Ions Removal from Aqueous Solution. *Chemistry Africa*, 5, 745-759. doi:<https://doi.org/10.1007/s42250-022-00350-3>.
- Eltaweil, A., vd. (2021). Highly Efficient Removal for Methylene Blue and Cu²⁺ onto UiO-66 Metal–Organic Framework/Carboxylated Graphene Oxide Incorporated Sodium Alginate Beads. *American Chemical Society Omega.*, 6, 23528–23541. doi:<https://doi.org/10.1021/acsomega.1c03479>.
- Fito, J., Abrham, S., & Angassa, K. (2020). Adsorption of Methylene Blue from Textile Industrial Wastewater onto Activated Carbon of Parthenium hysterophorus. . *International Journal of Environmental Research.*, 14, 501-511. doi:<https://doi.org/10.1007/s41742-020-00273-2>.
- Freundlich, H. (1906). Freundlich's Adsorption Isotherm. *The Journal of Physical Chemistry*, 57(384).

- Giwa, A., & Ogunribido, A. (2012). The Applications of Membrane Operations in the Textile Industry: A Review. *British Journal of Applied Science and Technology*, 2(3), 296-310.
- Gunatilake, S. K. (2015). Methods of Removing Heavy Metals from Industrial Wastewater. *Journal of Multidisciplinary Engineering Science Studies*, 1(1), 12-18.
- Hammo, M., vd. (2021). Efficacy of green waste-derived biochar for lead removal from aqueous systems: Characterization, equilibrium, kinetic and application. *Journal of Environmental Management*, 289(112490). doi:10.1016/j.jenvman.2021.112490.
- Henary, M., & Mojzych, M. (2008). Stability and Reactivity of Polymethine Dyes in Solution. *Top Heterocycl Chemistry*, 14, 221-238. doi:10.1007/7081_2008_111
- Hina, H., Nafees, M., & Ahmad, T. (2021). Treatment of industrial wastewater with gamma irradiation for removal of organic load in terms of biological and chemical oxygen demand. *Heliyon*, 7, 1-6. doi:https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e05972.
- HO, Y.-S., & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34(5), 451-465. doi:10.1016/S0032-9592(98)00112-5.
- Ikhsan, S., vd. (2017). A review of oilfield wastewater treatment using membrane filtration over conventional technology. *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, 21(3), 643-658. doi:https://doi.org/10.17576/mjas-2017-2103-14.
- Jawad, A., vd. (2021). High surface area and mesoporous activated carbon from KOH activated dragon fruit peels for methylene blue dye adsorption: Optimization and mechanism study. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 32, 281-290. doi:https://doi.org/10.1016/j.cjche.2020.09.070.
- Kavitha, D., & Namasivayam, B. (2007). Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon. . *ScienceDirect - Bioresource Technology*, 89, 14-21. doi:https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.12.008.
- Khan, I., vd. (2022). Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation. *Water*, 14(242), 1-30. doi:https://doi.org/10.3390/w14020242

- Khangwichian, W., vd. (2022). Adsorption of cationic dye on activated carbon from hydrolyzed *Dipterocarpus alatus* leaves: Waste from biodiesel production. *Engineering and Applied Science Research*, 49(5), 531-544. doi:10.14456/easr.2022.52.
- Kılıç, Z. (2021). Water Pollution: Causes, Negative Effects and Prevention Methods. *Istanbul Sabahattin Zaim University Journal of the Institute of Science and Technology.*, 3(2), 129-132. doi:https://doi.org/10.47769/izufbed.862679.
- Kırbaç, K. E. (2010). Endüstriyel Atıksularda Boya Maddelerinin Elektrokoagülasyonla Uzaklaştırılması. *Masters Thesis*. Sakarya: Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Kırıcı, S., Kayıran, S. D., & Tokuz, G. (2018). *Doğu Akdeniz Bölgesinde Üzerlik (Peganum harmala L.) Bitkisinin Tütsü Olarak Kullanımı*. Türkiye: Lokman Hekim Dergisi.
- Kıroğlu, M. (2018). *Levent boyama kalitesinin iyileştirilmesi yöntemleri*. (Yayımlanmamış Yüksek Lisans Tezi). Bartın Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı, Bartın.
- Kovacova, Z., Demcak, S., & Baluntova, M. (2019). Removal of copper, zinc and iron from water solutions by spruce sawdust adsorption. *Ekonomia I Środowisko.*, 3(70), 64-74. doi:https://doi.org/10.34659/2019/3/35.
- Kumar, A., Choudhary, P., & Verma, P. (2012). A comparative study on the treatment methods of textile dye effluents. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 4(1), 763-772.
- Kumar, A., Kumar, V., & Singh, J. (2019). Role of Fungi in the Removal of Heavy Metals and Dyes from Wastewater by Biosorption Processes. *Recent Advancement in White Biotechnology Through Fungi*, 3, 397-418. doi:10.1007/978-3-030-25506-0_16.
- Kurniawan, T., vd. (2023). Heavy Metal Removal from Aqueous Solutions Using Biomaterials and/or Functional Composites: Recent Advances and the Way Forward in Wastewater Treatment Using Digitalization. *Journal of Composites Science.*, 7(84), 1-15. doi:https://doi.org/10.3390/jcs7020084.

- Kurniawati, D., vd. (2021). Effect of Contact Time Adsorption of Rhodamine B, Methyl Orange and Methylene Blue Colours on Langsat Shell with Batch Methods. *Journal of Physics: Conference Series.*, 1788(012008), 1-6. doi:10.1088/1742-6596/1788/1/012008.
- Lagergren, S. (1898). Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe.
- Langmuir, I. (1917). The constitution and fundamental properties of solids and liquids. *Liquids Journal of the American Chemical Society.*, 39(9), 1848–1906. doi:10.1021/ja02254a006.
- Lellis, B., vd. (2019). Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms. *Biotechnology Research and Innovation.*, 3(2), 275-290. doi:https://doi.org/10.1016/j.biori.2019.09.001.
- Li, L., vd. (2020). Preparation of graphene oxide/chitosan complex and its adsorption properties for heavy metal ions. *Green Processing and Synthesis.*, 9, 294-303. doi:https://doi.org/10.1515/gps-2020-0030.
- Li, X., vd. (2023). Application of Heterogeneous Catalytic Ozonation in Wastewater Treatment: An Overview. *Catalysts*, 13(342), 1-28. doi:https://doi.org/10.3390/catal13020342.
- Lin, L., Yang, H., & Xu, X. (2022). Effects of Water Pollution on Human Health and Disease Heterogeneity: A Review. *Frontiers in Environmental Science*, 10(880246), 1-16. doi:10.3389/fenvs.2022.880246.
- Mabungela, N., vd. (2022). The Adsorption of Copper, Lead Metal Ions, and Methylene Blue Dye from Aqueous Solution by Pure and Treated Fennel Seeds. *Hindawi, Adsorption Science and Technology.*, 1-21. doi:https://doi.org/10.1155/2022/5787690.
- Malik, A. F., & Hamidon, N. (2021). Copper Removal from Synthetic Water by Using Rice Husk Activated Carbon. *Journal Of Advanced Industrial Technology And Application.*, 2(1), 36-42.
- Mani, S., & Bharagava, R. N. (2018). Textile Industry Wastewater Environmental and Health Hazards and Treatment Approaches. *Recent Advances in Environmental Management.*, 47-69.

- Mathivanan, M., vd. (2021). Ipomoea carnea: a novel biosorbent for the removal of methylene blue (MB) from aqueous dye solution: kinetic, equilibrium and statistical approach. *International Journal of Phytoremediation*, 23(9), 982-1000. doi:<https://doi.org/10.1080/15226514.2020.1871322>.
- MathuMitha, C., vd. (2021). A Review on the Effect of Heavy Metal Contamination and its Impact on the Environment. *International Journal of Zoological Investigations.*, 7(2), 762-771. doi:<https://doi.org/10.33745/ijzi.2021.v07i02.061>
- Misra, D. (1969). Adsorption on heterogeneous surfaces: A dubinin-radushkevich equation. *Surface Science*, 18(2), 367-372. doi:10.1016/0039-6028(69)90179-4
- Mitra, S., vd. (2022). Impact of heavy metals on the environment and human health: Novel therapeutic insights to counter the toxicity. *Journal of King Saud University – Science.*, 34(101865), 1-21. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jksus.2022.101865>.
- Moghaddam, S., Moghaddam, M., & Arami, M. (2010). Coagulation/flocculation process for dye removal using sludge from water treatment plant: Optimization through response surface methodology. *Journal of Hazardous Materials.*, 175, 651-657. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.10.058.
- Mokif, L. A. (2019). Removal Methods of Synthetic Dyes from Industrial Wastewater: A review. *Mesopotamia Environmental Journal.*, 5(1), 23-40. doi:<http://dx.doi.org/10.31759/mej.2019.5.1.0040>.
- Musah, M., vd. (2022). Adsorption Kinetics and Isotherm Models: A review. *Caliphate Journal of Science ve Technology (CaJoST).*, 1, 20-26. doi:<https://dx.doi.org/10.4314/cajost.v4i1.3>.
- Nechita, P. (2017). Applications of chitosan in wastewater treatment. *Intech.*, 1, 209-228. doi:<http://dx.doi.org/10.5772/65289>.
- Nethaji, S., Sivasamy, A., & Mandal, A. (2013). Adsorption isotherms, kinetics and mechanism for the adsorption of cationic and anionic dyes onto carbonaceous particles prepared from Juglans regia shell biomass. *International Journal of Environmental Science and Technology.*, 10, 231-242. doi:10.1007/s13762-012-0112-0.
- Nujkić, M., vd. (2022). Mullein leaf as potential biosorbent for copper(II) ions removal from synthetic solutions: optimization, kinetic and isotherm. *International*

Journal of Environmental Science and Technology. 1-12.
doi:<https://doi.org/10.1007/s13762-022-04541-w>.

Obele, C., Ejimofor, M., & Atuanya, C. (2021). Cassava stem cellulose (CSC) Nanocrystal for optimal methylene Blue Bio sorption with response surface design. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry.*, 4(100067), 1-12.
doi:<https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2021.100067>.

Özdil, S. (2012). *Semi Gemini, gemini, monomerik surfaktantlar ve C.I.Reactive Red 239 ile etkileşimleri* (Yayımlanmamış Doktora Tezi). Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne.

Özmal, F., Kale, M., & Ay, Ç. (2022). Use of Paliurus spina-christi Mill. as a novel biosorbent: efficient biosorption of Pb(II) and Cd(II) ions from aqueous solution. *Desalination and Water Treatment.*, 249, 246-258.

Paçacı, T. (2017). *Aktive edilmiş doğal adsorbanlar ile sulu çözeltilerden boyar maddelerin giderilmesi* (Yayımlanmamış Yüksek Lisans Tezi). Bozok Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yozgat.

Pavithra, K., vd. (2019). Removal of colorants from wastewater: A review on sources and treatment strategies. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry.*, 75, 1-19.
doi:<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.02.011>.

Peng, Q., vd. (2021). Effect of Modified Peanut Shell on the Removal of Cu(II) in Aqueous Solution. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science.*, 621(1), 2-6. doi:10.1088/1755-1315/621/1/012116.

Qasem, N., Mohammed, R., & Lawal, D. (2021). Removal of heavy metal ions from wastewater: a comprehensive and critical review. *Nature partner journals*, 36, 1-15.

Raghuwanshi, J. S., & Lal, N. (2018). Removal of Cu(II) from aqueous solution using tea waste as an adsorbent: A Comprehensive Review. *International Research Journal of Engineering and Technology (IRJET).*, 05(09), 266-272.

Rápó, E., ve Tonk, S. (2021). Factors Affecting Synthetic Dye Adsorption; Desorption Studies: A Review of Results from the Last Five Years (2017–2021). *Molecules.*, 26(5419), 1-31. doi:<https://doi.org/10.3390/molecules26175419>.

- Rashid, R., vd. (2021). A state-of-the-art review on wastewater treatment techniques: the effectiveness of adsorption method. *Environmental Science and Pollution Research.*, 28, 9050–9066 . doi:<https://doi.org/10.1007/s11356-021-12395-x>.
- Raval, N., Shah, P., & Shah, N. (2017). Malachite green “a cationic dye” and its removal from aqueous solution by adsorption. *Applied Water Science.*, 7, 3407–3445. doi:[10.1007/s13201-016-0512-2](https://doi.org/10.1007/s13201-016-0512-2).
- Redha, A. A. (2020). Removal of heavy metals from aqueous media by biosorption. *Arab Journal of Basic and Applied Sciences.*, 27(1), 183–193. doi:<https://doi.org/10.1080/25765299.2020.1756177>.
- Rezaei, H. (2016). Biosorption of chromium by using *Spirulina* sp. *King Saud University Arabian Journal of Chemistry*, 9, 846-853. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.11.008>.
- Sami, A., vd. (2017). Synthesis and Application of Chitosan-Starch Based Nanocomposite in Wastewater Treatment for the Removal of Anionic Commercial Dyes. *Pakistan Journal of Zoology*, 49(1), 21-26. doi:<http://dx.doi.org/10.17582/journal.pjz/2017.49.1.21.26>.
- Sandu, T., vd. (2022). Polymer Membranes as Innovative Means of Quality Restoring for Wastewater Bearing Heavy Metals. *Membranes*, 12(1179), 1-27. doi:<https://doi.org/10.3390/membranes12121179>.
- Sardar, M., vd. (2021). Remediation of Dyes from Industrial Wastewater Using Low-Cost Adsorbents. *Environmental Chemistry for a Sustainable World.*, 49, 377-403. doi:https://doi.org/10.1007/978-3-030-47400-3_15.
- Sargin, İ., Arslan, G., & Kaya, M. (2016). Efficiency of chitosan–algal biomass composite microbeads at heavy metal removal. *Reactive and Functional Polymers.*, 98, 38-47. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2015.11.007>.
- Sarikaya, A. (2021). Biosorption of Hexavalent Chromium Metal Ions by *Lentinula Edodes* Biomass: Kinetic, Isothermal, and Thermodynamic Parameters. *Acta Chimica Slovenica.*, 68, 587-593.
- Sayin, F., Akar, S., & Akar, T. (2021). From green biowaste to water treatment applications: Utilization of modified new biochar for the efficient removal of

- ciprofloxacin. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 14(100522), 1-13. doi:<https://doi.org/10.1016/j.scp.2021.100522>.
- Sezer, K. (2015). *Investigation of the adsorption of single and binary mixtures of cadmium(II) and nickel(II) ions in wastewaters on chitosan, clay and chitosan-clay composite in batch and continuous systems* (Yayımlanmamış Doktora Tezi). Hacettepe Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Ankara.
- Shao, Z., vd. (2021). Novel green chitosan-pectin gel beads for the removal of Cu(II), Cd(II), Hg(II) and Pb(II) from aqueous solution. *International Journal of Biological Macromolecules*, 176, 217-225. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.02.037>.
- Sharma J, J., Sharma S, S., & Soni, V. (2021). Classification and impact of synthetic textile dyes on Aquatic Flora:A review. *Regional Studies in Marine Science*, 45(101802), 1-17. doi:<https://doi.org/10.1016/j.rsma.2021.101802>.
- Sheikh , Z., vd. (2021). Potential application of Allium Cepa seeds as a novel biosorbent for efficient biosorption of heavy metals ions from aqueous solution. *Chemosphere*, 279(130545), 1-10. doi:<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130545>.
- Shukor, H., vd. (2022). Biosorption Study of Methylene Blue (MB) and Brilliant Red Remazol (BRR) by Coconut Dregs. *Hindawi International Journal of Chemical Engineering*, 1-11. doi:<https://doi.org/10.1155/2022/8153617>.
- Silva, B., Zanutto, A., & Pietrobelli, J. (2019). Biosorption of reactive yellow dye by malt bagasse. *Adsorption Science ve Technology*, 37(3-4), 236-259. doi:<https://doi.org/10.1177/0263617418823995>.
- Silva, F., vd. (2019). Biosorption of Methylene Blue Dye Using Natural Biosorbents Made from Weeds. *Materials*, 12(15), 1-16. doi:10.3390/ma12152486.
- Singh, K., vd. (2017). Removal of Copper Ion from Synthetic Wastewater using Aloe Vera as an Adsorbent. *European Journal of Advances in Engineering and Technology*, 4(4), 249-254.
- Singh, R., vd. (2020). Evaluation of Methylene Blue Sorption onto Low-Cost Biosorbents: Equilibrium, Kinetics, and Thermodynamics. *Hindawi Journal of Chemistry*, 1-11. doi:<https://doi.org/10.1155/2020/8318049>

- Siqueira, T., vd. (2020). Sugarcane Bagasse as an Efficient Biosorbent for Methylene Blue Removal: Kinetics, Isotherms and Thermodynamics. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17(526), 1-13. doi:10.3390/ijerph17020526
- Sujata, R., & Bharagava, R. (2016). Microbial degradation and decolorization of dyes from textile industry wastewater. *Bioremediation of Industrial Pollutants*, 53-90.
- Tekke, F., & Özmal, F. (2022). Biosorption of copper (II) from aqueous solutions by raw and chemically modified *Thymus pannonicus* in batch and fixed-bed systems. *Chemistry and Ecology*, 38(5), 451-470. doi:10.1080/02757540.2022.2084085.
- Thangavelu, L., & Veeraragavan, G. (2022). A Survey on Nanotechnology-Based Bioremediation of Wastewater. *Hindawi Bioinorganic Chemistry and Applications*, 1-12. doi:https://doi.org/10.1155/2022/5063177
- Tosun Satir, I., Ozdemir, N., & Gungunes, C. D. (2021). Bone meal and chitosan biocomposite: a new biosorbent for the removal of Victoria Blue R from wastewater. *Chemical Engineering Communications*, 209(9), 1231-1245. doi:https://doi.org/10.1080/00986445.2021.1957850
- Tripathi, M., vd. (2023). Microbial biosorbent for remediation of dyes and heavy metals pollution: A green strategy for sustainable environment. *Frontiers in Microbiology*, 14, 1-9. doi:https://doi.org/10.3389/fmicb.2023.1168954
- Tripathi, M., vd. (2023). Microbial biosorbent for remediation of dyes and heavy metals pollution: A green strategy for sustainable environment. *Frontiers in Microbiology*, 14, 1-9. doi:https://doi.org/10.3389/fmicb.2023.1168954
- Türkmen, D., vd. (2022). Heavy Metal Ions Removal From Wastewater Using Cryogels: A Review. *Frontiers in Sustainability*, 3(765592), 1-17. doi:https://doi.org/10.3389/frsus.2022.765592
- Weber, W., & Morris, J. (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution. *ournal of the Sanitary Engineering Division*, 89(2), 31-60. doi:10.1061/JSEDAI.0000430
- Wu, J., Dong, J., & Wang, J. (2022). Adsorptive removal of Cu(II) from aqueous solution by fermented sweet sorghum residues as a novel biosorbent. *Journal of Molecular Liquids*, 367(120362), 1-11. doi:https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.120362

- Yadav, S., vd. (2021). Adsorptive potential of modified plant-based adsorbents for sequestration of dyes and heavy metals from wastewater - A review. *Journal of Water Process Engineering.*, 42(102148), 1-16. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102148>
- Yam, K., Chong, W., & Chung, Y. (2020). Modified sugarcane bagasse as effective biosorbent for copper ions removal. *In IOP Conference Series: Earth and Environmental Science.*, 463(012086), 1-7. doi:10.1088/1755-1315/463/1/012086.
- Yeow, P. K., Wong, S. W., & Hadibarata, T. (2021). Removal of Azo and Anthraquinone Dye by Plant Biomass as Adsorbent – A Review. *Biointerface Research in Applied Chemistry.*, 11(1), 8218 - 8232. doi:<https://doi.org/10.33263/BRIAC11.82188232>.
- Yücel, A. (2021). Endüstriyel atıksularda bulunan çoklu boyar maddelerin elektrokoagülasyonla giderilmesi (Yayımlanmamış Yüksek Lisans Tezi). Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Yunusa, U., Usman, B., & Ibrahim, M. B. (2021). Cationic dyes removal from wastewater by adsorptive method: A systematic in-depth review. *Algerian Journal of Chemical Engineering*, 2, 6-40. doi:<http://dx.doi.org/10.5281/zenodo.5101197>.
- Zaimee, M., Sarjadi, M. S., & Rahman, M. L. (2021). Heavy Metals Removal from Water by Efficient Adsorbents. *Water*, 13(2659), 1-22. doi:<https://doi.org/10.3390/w13192659>
- Zhu, Q., vd. (2023). Adsorption of copper on iminodisuccinic acid modified attapulgate. *Environmental Engineering Research*, 28(4), 1-11. doi:<https://doi.org/10.4491/eer.2022.343>.

DİZİN

-A-

Adsorban Miktarı, 45
 Adsorpsiyon, 35, 38, 45, 46, 47, 48, 51, 75
 Ağır metal, 22
 Algler, 39

-B-

Bakır, xiv, 18, 23, 57, 58, 59, 62, 67, 68, 69
 Bakteriler, 40
 Bitkiler, 41
 Biyokompozitler, 42
 Biyosorbanların Modifikasyonu, 41
 Biyosorpsiyon, v, xv, 19, 22, 38, 44, 47, 48, 49, 50, 51, 58, 59, 62, 64, 66, 68, 69, 77, 80, 81, 82
 Boyarmaddeler, 18, 19, 24, 25, 26, 27

-D-

D-R, v, 49, 58, 76, 79, 80, 82

-F-

Freundlich, v, xv, 48, 49, 51, 58, 76, 79, 80
 FTIR, 30, 51, 57, 61, 62

-K-

Kitosan, 43, 57

-L-

Lagergren, 47
 Langmuir, v, xv, 48, 51, 58, 76, 77, 78, 79, 80, 82

-M-

Mantarlar, 40
 Metilen mavisi, v, vii, 18, 29, 51, 57, 68, 73

-P-

pH, v, xv, 37, 44, 45, 51, 57, 58, 59, 61, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 82
 pHPZC, 58, 61, 64

-S-

SEM, 51, 57, 63
 Sentetik, 59
 Sıcaklık, 46
 Sınıflandırma, 24, 25, 27
 Su kirliliği, 21

-T-

Tanecik, 47

-Ü-

Üzerlik Otu, 50