

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mahir DEMİR

**DENİZ VE TATLI SU MAKROFİTLERİ ÜZERİNE ETİDYUM
BROMÜR'ÜN ADSORPSİYONU VE ADSORPSİYON KİNETİĞİNİN
BELİRLENMESİ**

BİYOTEKNOLOJİ ANABİLİM DALI

ADANA, 2014

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DENİZ VE TATLI SU MAKROFİTLERİ ÜZERİNE ETİDYUM
BROMÜR'ÜN ADSORPSİYONU VE ADSORPSİYON KİNETİĞİNİN
BELİRLENMESİ**

Mahir DEMİR

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BİYOTEKNOLOJİ ANABİLİM DALI

Bu Tez 05/08/2014 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından
Oybirliği/Oyçokluğu ile Kabul Edilmiştir.

.....
Doç. Dr. Osman GÜLNAZ
DANIŞMAN

.....
Prof. Dr. Sadık DİNÇER
ÜYE

.....
Doç. Dr. Fatih MATYAR
ÜYE

Bu Tez Enstitümüz Biyoteknoloji Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

Kod No:

**Prof. Dr. Mustafa GÖK
Enstitü Müdürü**

**Bu Çalışma Ç. Ü. Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.
Proje No: FBE2013YL2**

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DENİZ VE TATLI SU MAKROFİTLERİ ÜZERİNE ETİDYUM
BROMÜR'ÜN ADSORPSİYONU VE ADSORPSİYON KİNETİĞİNİN
BELİRLENMESİ

Mahir DEMİR

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİYOTEKNOLOJİ ANABİLİM DALI

Danışman : Doç. Dr. Osman GÜLNAZ
Yıl: 2014, Sayfa: 89
Jüri : Prof. Dr. Sadık DİNÇER
: Doç. Dr. Fatih MATYAR

Bu çalışmada Etidyum bromürün, *Potamogeton crispus* ve *Enteromorpha* spp. kullanılarak adsorpsiyonu çalışılmıştır. Çalışmada pH'ın etkisi belirlenmiş ve her iki adsorbent için optimum pH 3 olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyona sıcaklığın etkisi 20, 30, 40°C sıcaklıkta belirlenmiştir. Sıcaklık arttıkça adsorpsiyonun arttığı gözlemlenmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi *Potamogeton crispus* için sırasıyla, 0.21, 0.215 ve 0.235mMg⁻¹, *Enteromorpha* spp. için sırasıyla, 0.195, 0.224 ve 0.246mMg⁻¹ olarak bulunmuştur. Sonuçlar doğrultusunda izoterm modelinin Langmuir izoterm modeline uygun olduğu gözlemlenmiştir.

Zamana bağlı olarak yapılan adsorpsiyon deneylerinde, *P. crispus* için denge adsorpsiyon zamanı 70 dakika, *Enteromorpha* spp. için denge adsorpsiyon zamanı ise 50 dakika olarak belirlenmiştir. Kinetik modelleme sonucu adsorpsiyonun, pseudo-second order ve intraparticle difüzyon modeline uygun olduğu belirlenmiştir. Bu durum, adsorpsiyonun kompleks mekanizmalar tarafından yürütüldüğünü göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Etidyum bromür, Adsorpsiyon, *Potamogeton crispus*,
Enteromorpha spp., Kinetik modelleme

ABSTRACT

MSc THESIS

ADSORPTION OF ETHIDIUM BROMIDE ON SEA AND FRESH WATER AQUATIC MACROPHYTE AND KINETIC MODELLING

Mahir DEMİR

ÇUKUROVA UNIVERSITY

INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

DEPARTMENT OF BIOTECHNOLOGY

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Osman GÜLNAZ

Year: 2014, Pages: 89

Jury : Prof. Dr. Sadık DİNÇER

: Assoc. Prof. Dr. Fatih MATYAR

In this study, adsorption of Ethidium bromide on to *Potamogeton crispus* and *Enteromorpha* spp. was studied. Effect of pH on adsorption was determined and optimum adsorption was observed at pH 3 for both adsorbent. Effect of temperature were determined at 20, 30 and 40°C. The increasing of the temperature increased of the adsorption capacity of EtBr. The maximum adsorption capacity of the *Potamogeton crispus* was determined as 0.21, 0.215 and 0.235mMg⁻¹ and 0.195, 0.224 and 0.246mMg⁻¹ for *Enteromorpha* spp. Langmuir adsorption isotherm modelling is the fit experimental results.

Equilibrium adsorption time was determines as 70 and 50 min for *P. crispus* and *Enteromorpha* spp. respectively. Pseudo-second order kinetic modelling and intraparticle diffusion kinetic modelling was suitable for description of the adsorption mechanisms. This result shows that adsorption mechanisms controlled by complex mechanisms.

Key Words: Ethidium bromide, Adsorption, *Potamogeton crispus*, *Enteromorpha* spp., Kinetic modelling

TEŞEKKÜR

Çalıőmalarım sırasında beni yönlendiren ve destekleyen danışman hocam sayın Doç. Dr. Osman GÜLNAZ baőta olmak üzere, hiçbir zaman yardımlarını esirgemeyen sayın Prof. Dr. Sadık DİNÇER hocama, ayrıca laboratuvar çalıőmalarını birlikte yürüttüğüm Fatıma Masume USLU ve uzman biyolog Hojjat GHOLAMI' ye teşekkür ederim.

Ayrıca, hayatımın her safhasında ve tezimi tamamlama sürecinde yardımlarıyla her zaman yanımda olan ve beni destekleyen, babam Mehmet DEMİR ve annem Safiye DEMİR baőta olmak üzere, kardeőlerim Mustafa DEMİR ve Nesrin DEMİR ZEYREK'e teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ	I
ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR	III
İÇİNDEKİLER	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	X
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	XIV
1. GİRİŞ	1
1.1. Çevre Kirliliği.....	2
1.2. Su Kirliliği.....	3
1.3. Atık Su Arıtma Yöntemleri	4
1.3.1. Biyolojik Yöntemler	5
1.3.1.1. Aerobik Arıtma.....	5
1.3.1.2. Anaerobik Arıtma	6
1.3.2. Kimyasal Yöntemler.....	7
1.3.2.1. Ozonlama	7
1.3.2.2. Fotokimyasal Yöntem	8
1.3.2.3. Elektrokimyasal Yöntem.....	8
1.3.2.4. Sodyum Hipoklorit.....	9
1.3.2.5. Kimyasal Koagülasyon.....	9
1.3.3. Fiziksel Yöntemler	10
1.3.3.1. Membran Filtrasyonu	10
1.3.3.2. İyon Değişimi	11
1.3.3.3. Adsorpsiyon.....	12
1.4. Adsorpsiyon Mekanizması	13
1.4.1. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler.....	16
1.4.1.1. Adsorbentin Partikül Çapı	16
1.4.1.2. Adsorbent Miktarı.....	17
1.4.1.3. pH'ın Adsorpsiyon Üzerine Etkisi	17
1.4.1.4. Sıcaklık	18

1.4.1.5. Karıştırma Hızı	18
1.5. Adsorpsiyon İzotermi	18
1.5.1. Langmuir İzotermi	19
1.5.2. Freundlich İzotermi	20
1.6. Adsorpsiyon Kinetiği	21
1.7. Etidyum Bromür	23
1.7.1. Kullanım Alanları	25
1.7.2. Atık Etidyum Bromür'ün Temizlenmesi ve Bertaraf Edilmesi.....	26
1.7.3. Alternatif Boyalar	27
1.8. Sucul Makrofitler	27
1.8.1. <i>Potamogeton crispus</i>	28
1.8.2. <i>Enteromorpha</i> spp	30
1.9. Çalışmanın Amacı	32
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	35
3. MATERYAL VE METOD	39
3.1. Materyal.....	39
3.1.1. Çalışmada Kullanılan Sucul Makrofitler	39
3.1.2. Çalışmada Kullanılan Boyar Madde	39
3.2. Metod.....	40
3.2.1. Bitkilerin Hazırlanması.....	40
3.2.2. Boya Çözeltilerinin Hazırlanması ve Kalibrasyon Eğrisi.....	41
3.2.3. Adsorpsiyon Çalışmaları	42
3.2.3.1. Adsorpsiyon Üzerine pH Etkisi	42
3.2.3.2. Boya Konsantrasyonunun Adsorpsiyon Üzerine Etkisi.....	42
3.2.3.3. Biyomas Partikül Çapının Adsorpsiyon Üzerine Etkisi.....	43
3.2.4. İzoterm Çalışmaları	43
3.2.5. Çalışmada Kullanılan Boyar Maddelerin ve Adsorpsiyon Sonrasında Oluşan Atıkların Bertaraf Edilmesi	43
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	45
4.1. Adsorpsiyon Üzerine pH Etkisi.....	45
4.2. Sıcaklığın Adsorpsiyon Üzerine Etkisi	47
4.3. Adsorpsiyon İzotermi	49

4.4. Zamanın ve Boya Konsantrasyonunun Adsorpsiyon Üzerine Etkisi	61
4.5. Zamanın ve Partikül Çapının Adsorpsiyon Üzerine Etkisi	63
4.6. Kinetik Modelleme	67
4.6.1. Boya Konsantrasyonunun Adsorpsiyon Kinetiği Üzerine Etkisi	68
4.6.2. Partikül Çapının Adsorpsiyon Kinetiği Üzerine Etkisi	70
4.6.3. İntraparticle Difüzyon Kinetik Modeli	73
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	77
KAYNAKLAR	79
ÖZGEÇMİŞ	89

ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Çizelge 1.1. Etidyum bromürün kimyasal özellikleri.....	24
Çizelge 4.1. <i>Potamogeton crispus</i> bitkisinin Langmuir izoterm parametreleri ve maksimum EtBr adsorpsiyon değerleri	52
Çizelge 4.2. <i>Potamogeton crispus</i> bitkisinin Freundlich izoterm parametreleri ve maksimum EtBr adsorpsiyon değerleri.....	54
Çizelge 4.3. <i>Enteromorpha</i> spp. bitkisinin Langmuir izoterm parametreleri ve maksimum EtBr adsorpsiyon değerleri.....	58
Çizelge 4.4. <i>Enteromorpha</i> spp. bitkisinin Freundlich izoterm parametreleri ve maksimum EtBr adsorpsiyon değerleri	60
Çizelge 4.5. <i>Potamogeton crispus</i> bitkisi ile etidyum bromür uzaklaştırılmasında hesaplanan pseudo-second order parametreleri	69
Çizelge 4.6. <i>Enteromorpha</i> spp. bitkisi ile etidyum bromür uzaklaştırılmasında hesaplanan pseudo-second order parametreleri	70
Çizelge 4.7. <i>Potamogeton crispus</i> bitkisinin partikül çapı pseudo-second order verileri.....	71
Çizelge 4.8. <i>Enteromorpha</i> spp. bitkisinin partikül çapı pseudo-second order verileri	72
Çizelge 4.9. <i>Potamogeton crispus</i> bitkisi intraparticle difüzyon parametreleri.....	74
Çizelge 4.10. <i>Enteromorpha</i> spp. bitkisi intraparticle difüzyon parametreleri	75

ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 1.1. Etidyum Bromür'ün Kimyasal Şekli.....	24
Şekil 1.2. <i>Potamogeton crispus</i>	29
Şekil 1.3. <i>Enteromorpha</i> spp.	32
Şekil 3.1. Etidyum bromür çözeltisi	39
Şekil 3.2. <i>Potamogeton crispus</i> bitkisinin farklı partikül çaplarına ait kurutulmuş örnekleri	40
Şekil 3.3. <i>Enteromorpha</i> spp. bitkisinin farklı partikül çaplarına ait kurutulmuş örnekleri	40
Şekil 3.4. EtBr'ün adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan kalibrasyon eğrisi	41
Şekil 3.5. EtBr'ün adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan UV spektrumu.....	42
Şekil 4.1. <i>Potamogeton crispus</i> üzerine pH'ın etkisi	45
Şekil 4.2. <i>Enteromorpha</i> spp. üzerine pH'ın etkisi	46
Şekil 4.3. <i>Potamogeton crispus</i> üzerine sıcaklığın etkisi.....	48
Şekil 4.4. <i>Enteromorpha</i> spp. üzerine sıcaklığın etkisi.....	48
Şekil 4.5. <i>Potamogeton crispus</i> bitkisinin 20 derece Langmuir izoterm sonuçları	49
Şekil 4.6. <i>Potamogeton crispus</i> bitkisinin 30 derece Langmuir izoterm sonuçları	50
Şekil 4.7. <i>Potamogeton crispus</i> bitkisinin 40 derece Langmuir izoterm sonuçları	51
Şekil 4.8. <i>Potamogeton crispus</i> bitkisinin 20 derece Freundlich izoterm sonuçları	53
Şekil 4.9. <i>Potamogeton crispus</i> bitkisinin 30 derece Freundlich izoterm sonuçları	53
Şekil 4.10. <i>Potamogeton crispus</i> bitkisinin 40 derece Freundlich izoterm sonuçları	54
Şekil 4.11. <i>Enteromorpha</i> spp. bitkisinin 20 derece Langmuir izoterm sonuçları	55
Şekil 4.12. <i>Enteromorpha</i> spp. bitkisinin 30 derece Langmuir izoterm sonuçları	56

Şekil 4.13. <i>Enteromorpha</i> spp. bitkisinin 40 derece Langmuir izoterm sonuçları	57
Şekil 4.14. <i>Enteromorpha</i> spp. bitkisinin 20 derece Freundlich izoterm sonuçları	59
Şekil 4.15. <i>Enteromorpha</i> spp. bitkisinin 30 derece Freundlich izoterm sonuçları	59
Şekil 4.16. <i>Enteromorpha</i> spp. bitkisinin 40 derece Freundlich izoterm sonuçları	60
Şekil 4.17. <i>Potamogeton crispus</i> bitkisi için boya konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerine etkisi	62
Şekil 4.18. <i>Enteromorpha</i> spp. bitkisi için boya konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerine etkisi	63
Şekil 4.19. <i>Potamogeton crispus</i> bitkisinin adsorpsiyon öncesi ve adsorpsiyon sonrası örnekleri	64
Şekil 4.20. <i>Potamogeton crispus</i> bitkisinin zamana bağlı boya giderimi	64
Şekil 4.21. <i>Potamogeton crispus</i> bitkisinin partikül çapının zamana bağlı olarak adsorpsiyon üzerine etkisi	65
Şekil 4.22. <i>Enteromorpha</i> spp. bitkisinin adsorpsiyon öncesi (solda) ve adsorpsiyon sonrası (sağda) örnekleri	65
Şekil 4.23. <i>Enteromorpha</i> spp. bitkisinin zamana bağlı boya giderimi	66
Şekil 4.24. <i>Enteromorpha</i> spp. bitkisinin partikül çapının zamana bağlı olarak adsorpsiyon üzerine etkisi	66
Şekil 4.25. <i>Potamogeton crispus</i> -etidyum bromür boyar maddesi için farklı başlangıç konsantrasyonları ile elde edilmiş adsorpsiyon değerlerinin pseudo-second order kinetik değerleri	68
Şekil 4.26. <i>Enteromorpha</i> spp.-etidyum bromür boyar maddesi için farklı başlangıç konsantrasyonları ile elde edilmiş adsorpsiyon değerlerinin pseudo-second order kinetik değerleri	69
Şekil 4.27. <i>Potamogeton crispus</i> bitkisinin partikül çapı pseudo-second order verileri	71
Şekil 4.28. <i>Enteromorpha</i> spp. bitkisinin partikül çapı pseudo-second order verileri	72

Şekil 4.29. <i>Potamogeton crispus</i> bitkisi intraparticle difüzyon verileri.....	73
Şekil 4.30. <i>Enteromorpha</i> spp. bitkisi intraparticle difüzyon verileri.....	75

SİMGELER VE KISALTMALAR

C_0	: Boyar maddenin başlangıç konsantrasyonu
C_e	: Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu
EtBr	: Etidyum Bromür
g	: Gram
K_f	: Freundlich İzoterminde adsorpsiyon kapasitesini gösteren sabit
KOI	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
L	: Litre
M	: Molarite
ml	: Mililitre
mM	: Mili molar
n	: Freundlich İzoterminde adsorpsiyon şiddetini gösteren sabit
NaOCl	: Sodyum Hipoklorit
NH ₂	: Amino grubu
nm:	: Nanometre
q_e	: Adsorbentin birim ağırlığı başına tuttuğu madde miktarı
Q_{max}	: Maksimum adsorpsiyon kapasitesi
R^2	: Korelasyon Katsayısı
rpm	: Dakikadaki karıştırma hızı
TiO ₂	: Titanyumdioksit

1. GİRİŞ

Artan dünya nüfusunun ihtiyaçlarını karşılamak üzere gelişen endüstriyel prosesler sonucu, hem ucuz hem de talebin karşılanması için bol miktarda bulunabilecek ham maddelerin ürüne dönüştürülmesi, son zamanlarda çevre problemi olarak karşımıza çıkmaktadır. Bunun yanı sıra, bilinçsiz tüketimin aşırı derecede artması, insanoğlunun doğaya verdiği zararın boyutu gün geçtikçe artmaktadır.

Son yıllarda geliştirilen teknolojiler, insan yaşamına birçok noktada kolaylık sağlamaktadır. Bu gelişmelere bağlı olarak yaşadığımız çevreyi yaşanabilir hale getirmek ve daha sağlıklı bireyler yetiştirebilmek amacıyla geliştirilen bu teknolojilerin doğaya verilen zararların boyutunu artırdığı, su, hava ve toprak kirliliğine yol açtığı, bitki, hayvan ve diğer canlılar üzerinde olumsuz etkilere neden olduğu bilinmektedir.

Çevremizde karşımıza çıkan kirleticiler arasında genel olarak fenolikler, alkoller, aldehytlar, steroller, poliaromatik hidrokarbonlar, pestisitler, dioksinler, alkilfenolik bileşikler, ilaçlar, boyalar, deterjanlar ve ağır metaller gibi sayısı gün geçtikçe artan birçok kimyasal bulunmaktadır. Çevresel kimyasallar olarak adlandırılan bu grupta yer alan birçok kimyasal mutajenik, karsinojenik veya toksik özellikte olabilmektedir. Bu kimyasallardan en çok sucul organizmalar etkilenmekte olup, besin zinciri yolu ile bu etki üreticilerden tüketicilere doğru zamanla geçmektedir (Gülnaz ve ark., 2006). Sayıları giderek artan çevresel kimyasalların yok edilmesi veya detoksifiye edilmesi karasal ve sucul hayatın devamlılığı için çözülmesi gereken önemli bir çevre sorunu haline gelmiştir.

Atık sulardan boyar maddelerin uzaklaştırılmasında kimyasal koagülasyon, flokülasyon, ileri oksidasyon gibi yöntemler kullanılmakta ancak bu proseslerin birçoğu tek başına yeterli olamamakta iken parçalanma sonucunda karsinojenik ve mutajenik ara ürünler ortaya çıkmaktadır (Gülnaz ve ark., 2006). Bunun yanında, adsorpsiyon prosesi ise boyar madde uzaklaştırmada etkili yöntemlerden biridir.

1.1. Çevre Kirliliği

Çevre; insan, hayvan, bitki ve diğer canlı organizmaların birlikte yaşadıkları bir ortamdır. Çevre kirliliği ise; yeryüzünde yaşayan bütün canlıların sağlığını tehdit eden, çevre içerisindeki cansızlar ve diğer maddeler üzerinde yapısal ve kalıcı etkiler oluşturan ve bazı niteliklerini bozan yabancı ve zararlı maddelerin, hava, su ve toprağa karışması sonucunda meydana gelen kirlilik olarak bilinmektedir.

Hızlı sanayileşme ve teknolojinin gelişmesiyle beraber çevrenin hızla kirlenmesi ve bu durumun oluşturabileceği sınırsız tehlikenin boyutu, ancak son çeyrek yüzyılda yeterince anlaşılabilmiştir. Buna paralel olarak, yapılan araştırmalar sonucu, dünyadaki mevcut çevre kirliliğinin %50'sinin, son 35 yılda meydana geldiği belirtilmektedir (Tayyar ve Üstün, 2010). Artan nüfusla birlikte, plansız sanayileşme ve şehirleşme, katı atıklar, savaşlar, zirai uygulamalar ve gaz halindeki kirleticiler, su, toprak ve atmosfer ortamında birikerek çevre kirliliğine sebep olmaktadır. (Sencar ve ark., 1993; Haktanır, 1989; Gürbüz, 1992).

Toprak kirliliğinin çevre üzerine etkisi oldukça önem arz etmektedir. Evsel atıklardan yemek, sebze, kağıt, kumaş ve plastik atıkları, işletmeler ve endüstri atıkları, mezbaha, ahır ve kesimhane gibi yerlerin atıkları özellikle kentlerde ve canlıların yaşadığı bölgelere yakın yerlerdeki topraklarda kirlilik yaratmaktadır. Ayrıca zirai amaçla kullanılan gübreler, pestisitler, herbisitler ve tarım ilaçları toprağın kirlenmesinde başrol oynamaktadırlar (Şimsek, 1991).

Hava kirliliği, insan sağlığı üzerinde ciddi zararlı etkilere sebep olmaktadır. Örneğin; karbon monoksitin kandaki hemoglobin ile birleşerek oksijen taşınmasını engellediği, kükürt dioksitin üst solunum yollarında tahriş edici etkisi olduğu, ozonun bitkilerde ürün kayıplarına neden olduğu ve orman ekosistemini olumsuz etkilediği, kurşunun ise kan hücrelerinin gelişmesini ve olgunlaşmasını engellediği bilinmektedir. Ayrıca hava kirliliğinin insan sağlığına etkileri arasında, kronik bronşit vakalarında artış ve solunum yolları epitel dokusunda kalınlaşmaya sebep olabildiği bulunmaktadır (Anonymous, 2009).

Bu etmenlerin dışında eğitim seviyesinin de çevre kirliliğine etkisi gözden kaçırılmamalıdır. Eğitime paralel olarak gelişmiş ülkelerdeki hastalık oranları, su,

hava ve toprak kirlilik düzeyleri, atık toplama ünitelerinin sayısı, yenilenebilir enerji alanındaki tesislerin adeti gibi parametreler az gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerle kıyaslandığında, gelişmiş ülkelerin çevre kirliliği konusunu daha iyi ele aldığı görülmektedir. Özellikle sanayi alanında gelişmiş ülkelerde çevre kirliliği sorunu ilk sıralarda yer almakta, dolayısıyla alternatif enerji ve enerji verimliliği alanlarında yapılan çalışmaların sayısı artırılmaktadır (Çukurçayır ve Sağır, 2010).

1.2. Su Kirliliği

Su, bütün canlılar için yaşam kaynağıdır. Canlı yaşamının vazgeçilmezi olan su kaynaklarının kirletilmesi sonucu ise, doğada birçok sorun ortaya çıkmaktadır.

Su kirliliği terimi, su kaynaklarının kalitesini düşürerek, kullanımı bozacak düzeyde organik, inorganik, biyolojik ve radyoaktif kirleticiler içermesi olarak tanımlanmaktadır (Uslu, 2001). Genel olarak su kirliliğine neden olan etmenler, sanayileşme, şehirleşme, nüfus artışı, zirai mücadele ilaçları, kimyasal gübreler olarak sınıflandırılabilir. Bu etmenlerden sanayileşmenin, çevre ve dolayısıyla doğal su kaynakları üzerindeki olumsuz etkisi, diğer tüm etmenlerden çok daha fazladır. Ülkemizde bulunan sanayi kuruluşlarının doğal sulara bilinçsizce deşarj ettiği sıvı atıklar, yine su kirliliğine bağlı olarak toprak, bitki ve diğer canlılar üzerinde tahribata neden olmaktadır. Bu tahribata paralel olarak sanayi kuruluşları, çevre ve doğal suların kirletilmesi konusunda önemli ölçüde yer tutmaktadır (Türküm, 1998).

Su kirliliği, içerisinde toksik, mutajenik, kanserojenik ve daha birçok zararlı bileşen barındıran atık suların, yetersiz arıtılması, ardından da havzalara tekrar boşaltılması sonucunda da meydana gelebilmektedir. Yerleşim bölgelerindeki insan faaliyetleri ya da endüstriyel prosesler sonucunda ortaya çıkan atık suların, kirlilik düzeyleri azaltılmadan yani atık yük miktarları aşağı seviyelere çekilmeden doğal sulara verilmesi sonucunda su kalitesi önemli seviyede düşmektedir.

Tüm bu faaliyetler sonucu su kaynaklarındaki sentetik ve organik kimyasal madde seviyesi olağanüstü bir şekilde artış göstermiştir. İçme suyu kaynaklarında, pestisitler, herbisitler, deterjanlar, polisiklik aromatik hidrokarbonlar, nitrozaminler,

fenolik bileşikler, trihalometanlar ve diğer kirleticiler gibi yüzlerce sentetik organik kimyasal tespit edilmiştir (Dabrowski, 2001).

Dünyada su kaynakları hızla azalmaktadır. Bu kaynaklar arasında içilebilir kalitedeki su kaynakları ise tükenme noktasına gelmiştir. Öte yandan yeterli düzeyde arıtılmadan doğal ortamlara verilen atık sular, miktarı her geçen gün azalmakta olan doğal su kaynaklarının kirletilmesine sebep olmaktadır. Doğal su kaynaklarının insan yaşamı için vazgeçilmez olan önemi göz önünde bulundurularak, atık sular, uygun arıtma işlemlerinden sonra istenilen kirlilik yük değerlerini sağlaması durumunda birçok alanda tekrar kullanılabilir. Bu nedenle doğal suların kirletilmemesi ve atık suların yeterli düzeyde arıtıldıktan sonra havzalara verilmesi gerekmektedir. Su kirliliğini önlemek için:

- Endüstriyel kuruluşlarda atık bertaraf ünitelerinin kurulması,
- Tarımsal faaliyetlerin bilinçli bir şekilde yapılması,
- Her türlü atık suyun belirlenmiş yerlere dökülmesi,
- Atık suların arıtılıp tekrardan doğal su kaynaklarına verilmesi,
- Bilinçli gübre kullanımı,
- Bozunur deterjan kullanımı,
- Yağların kanalizasyona verilmemesi,
- İlaçların bilinçli tüketilmesi ve doğaya bırakılmaması,
- Arıtma teknolojilerinin geliştirilmesi,
- Kirlenmeye sebebiyet veren kişilerin uyarılması,
- Toplumun bu konuda bilinçlendirilmesi gerekmektedir.

1.3. Atık Su Arıtma Yöntemleri

Evsel, endüstriyel, tarımsal ve diğer kullanımlar sonucunda, kirlenmiş veya özellikleri kısmen ya da tamamen değişmiş sulara atık su denmektedir. Bu sular insan ve hayvan dışkı ve idrarı ile banyo, lavabo, mutfak, fabrika ve tarım alanları, laboratuvar gibi ortamlarda kullanım sonucu kirlenen sulardan ibarettir.

Su kirliliği, fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemlerle belirlenebilir. Doğal yollardan meydana gelen su kirliliği etmenleri arasında ise, yanardağ patlamaları, sularda aşırı alg üremesi, depremler, seller ve rüzgarlar sayılabilir.

1.3.1. Biyolojik Yöntemler

Biyolojik arıtmanın ana prensibi mikroorganizmaların enzimleri tarafından atık sularda çözünen ve çözünmeyen organik maddeleri özümleyerek kolay ayrışabilen çamurlar haline getirmeleridir (Tutuş, 1998). Biyolojik arıtma, doğal su kaynaklarını kirleten boyar madde, kağıt, çöp gibi atık maddelerle kirletilmiş suların, alıcı ortama bırakılmadan önce belirlenmiş bir bölgede toplanarak, mikrobiyolojik ve biyokimyasal yöntemler aracılığıyla parçalanması işlemlerini içermektedir.

Biyolojik arıtma, endüstriyel proseslerden alıcı sistemlere transfer olan organikler için en önemli giderim prosesidir (Şengül ve ark, 2003). Atık suların doğal kaynaklara deşarj edilmeden önce belirli bir bölgede toplanması ve biyokimyasal parçalanmanın daha etkin, hızlı ve kontrollü bir şekilde yapılması, bu yöntemin kullanılmasını daha yaygın hale getirmektedir.

Son yıllarda üzerinde durulan konular arasındaki atık sulardan boya giderimi çalışmaları sonucunda, atık sulardan birçok boya türünü giderebilme yeteneğine sahip mikroorganizma tespit edilmiştir. Tespit edilen bu mikroorganizmalar sonucunda daha etkin, kullanışlı ve komplike biyoteknolojik metodlar ortaya çıkarılmıştır. Biyolojik arıtım, kimyasal ve fiziksel arıtıma göre daha az çamur üretir, maliyeti daha düşüktür, alıcı ortamlar için zararlı yan ürünler oluşturmaz. Bu nedenle tekstil endüstrisi atık suların arıtılmasında ideal bir arıtıma yöntemidir. Biyolojik arıtım aerobik veya anaerobik şartlarda gerçekleştirilir (Kocaer ve Alkan, 2002).

1.3.1.1. Aerobik Arıtma

Aerobik arıtmada kullanılan en yaygın yöntem aktif çamur sistemidir. Aktif çamur sisteminde, mikroorganizmalar organik maddeleri ya oksitlerler ya da biyokütleyle çevirirler. Arıtma veriminin optimum düzeyde olabilmesi için, oluşan

biyokütlenin bir kısmı çöktürme kademesinde çamur fazlası olarak atılmakta, kalan kısmı ise havalandırma ünitesine geri gönderilmektedir. Bu kısımdaki arıtma, havalandırma sonucu organik maddelerin, askıda yaşamını sürdüren mikroorganizmalar tarafından parçalanması sürecine dayanır.

Aerobik sistemlerde renk giderim mekanizması, oksidasyon yerine boyar maddelerin bakteri üzerine adsorpsiyonuna dayandığından, aerobik arıtma etkili bir yöntem değildir (Pagga ve Brown, 1986). Ayrıca anaerobik parçalanmanın ardından aerobik ünite ile daha iyi kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), toksik madde ve diğer kirleticilerin giderimini sağlamak mümkündür (Fitzgerald ve Bishop, 1995; Başbüyük ve Forster, 1997).

1.3.1.2. Anaerobik Arıtma

Anaerobik arıtma, oksijensiz ortamda gerçekleşen ve organik maddelerin oksijensiz ortamda karbondioksit, su ve metana dönüştürüldüğü biyolojik bir süreçtir.

Anaerobik arıtımında ilk olarak asidojenik bakteriler rol almaktadır. Asidojenik bakteriler, karbonhidratlar, yağlar ve proteinler gibi kompleks organik molekülleri parçalayarak, moleküler ağırlığı daha düşük ve daha basit olan ara ürünlere dönüştürürler. Asetojenik bakteriler, bu ara ürünleri kullanarak karbondioksit, hidrojen ve asetat meydana getirirler. Daha sonra ise, metanojenik bakteriler ortamdaki karbondioksit ve asetatı metan gazına dönüştürürler, bir başka deyişle metana kadar indirgerler. Yaygın dilde biyogaz olarak bilinen metan gazı sayesinde anaerobik testlerdeki parçalanma dereceleri belirlenebilmektedir.

Anaerobik prosesler sonucunda ortaya çıkan biyogaz üretimi, büyük bir avantaj olarak karşımıza çıkmaktadır. Oluşan biyogaz, ısı ve güç kaynağı olarak yeniden kullanılabilir ve enerji maliyetini düşürür. Birçok atık su çeşidi için uygulanabilmesi, enerji gerektirmemesi, hatta fazladan enerji üretebilmesi, basit teknolojiyle çalışabilmesi ve maliyetinin düşük olması gibi avantajlara sahiptir (O'Neill ve ark., 2000).

1.3.2. Kimyasal Yöntemler

Atık suların kimyasal yöntemlerle arıtılması uzun yıllardan beri en çok rağbet gören yöntem olmuştur. Bunun en büyük nedeni, şüphesiz atık su kalitesinde meydana gelen değişikliklerin kullanılan kimyasalda veya uygulanan dozda yapılan değişikliklerle kolayca tolere edilebilir olmasıdır (Socha, 1991). Kimyasal yöntemler; ozonlama, fotokimyasal yöntem, elektrokimyasal yöntem, sodyum hipoklorit (NaOCl) ve kimyasal koagülasyon olarak sıralanabilir.

1.3.2.1. Ozonlama

Ozonlama ile dikkate değer boyutlarda renk giderimi, klorlu hidrokarbonların, fenollerin, pestisitlerin ve aromatik hidrokarbonların parçalanması sağlanabilmektedir. Gaz fazında olduğu için çevreye atık su veya çamur bırakmaz. Boyaların kromofor gruplarının oluşturduğu toksik özellikleri azaltır. Kimyasal oksijen ihtiyacını düşürür. Yarı ömrünün çok kısa ve maliyetinin yüksek olması ozonlamanın en büyük dezavantajıdır (Robinson ve ark., 2001).

Yüksek kararsızlığına bağlı olarak oldukça iyi bir yükseltgen olan ozon, aynı zamanda atık sularda bulunan yüzey aktif maddeler ve taşıyıcılar gibi kirleticilerin giderilmesine de yardımcı olmaktadır. Boya içeren atık sulara uygulanan dozaj, toplam renge bağlıdır ve giderilecek KOİ bir kalıntı ya da çamur oluşumuna veya toksik ara ürünlerin oluşumuna neden olmaz. Boya banyosu çıkış sularının ozonlandıktan sonra tekrar kullanılabilmesi, tesis için kimyasal madde ve su tasarrufu sağlamakta, atık su arıtma tesisinin yükünü azalmaktadır (Perkins ve ark., 1995).

Boyalardaki kromofor grupları genellikle konjuge çift bağlı organik bileşiklerdir. Bu bağlar kırılarak daha küçük moleküller oluşturabilir ve renkte azalmaya neden olabilir. Bu küçük moleküller atık suyun kanserojenik ya da toksik özelliklerini artırabilmektedir. Bu durumun önlenmesinde ozonlama, ilave bir arıtım metodu olarak uygulanabilmektedir.

1.3.2.2. Fotokimyasal Yöntem

Bu yöntemle, Hidrojen peroksit (H_2O_2) veya Titanyum dioksit (TiO_2) varlığında, ultraviyole (UV) radyasyonu ile organik moleküller karbondioksit ve suya kadar parçalanırlar. Parçalanma sonucunda yüksek miktarda hidroksil (OH) radikalleri oluşur. Bu hidroksil radikalleri organik atıkları okside ederler (Kocaer ve Alkan, 2002). Yani, UV ışığı Hidrojen peroksiti aktif hale getirerek iki hidroksil radikaline parçalanmasını sağlar. Böylece organik maddelerin kimyasal oksidasyonu gerçekleşir.

Boyar maddenin giderim hızı, UV radyasyonunun şiddetine, pH'a, boyar maddenin yapısına ve boya banyosunun bileşimine bağlıdır (Robinson ve ark., 2001). Genellikle yüksek pH'larda, UV radyasyon şiddeti yükseldiğinde, ortamda Hidrojen peroksit kullanıldığında bu işlem ile etkili bir renk giderimi söz konusu olmaktadır (Slokar ve Marechal, 1998).

Boya içeren atık suların fotokimyasal yöntemler kullanılarak arıtılmasının en önemli avantajı, reaksiyon sonucu atık çamur oluşmaması ve kötü kokulara neden olan organik maddelerin önemli ölçüde bertaraf edilmesidir.

1.3.2.3. Elektrokimyasal Yöntem

Elektrokimyasal bir reaksiyonda yük, elektrot ile iletken sıvı içindeki reaktif maddeler arasındaki ara yüzeyde transfer olur. Elektrokimyasal bir reaktör bir anot, bir katot, bir iletken elektrolit ve güç kaynağından oluşmaktadır. Katotta yük reaksiyona giren türlere geçerek oksidasyon durumunda azalmaya neden olur. Anotta ise yük reaktif türlerden elektroda geçerek oksidasyonu artırır. Oksidasyon sırasındaki değişimler türlerin kimyasal özelliklerinin ve formlarının değişmesine neden olur.

Boyar madde gideriminde etkili bir şekilde kullanılabilirliği açısından yöntem bazı önemli avantajlara sahiptir. Kimyasal madde tüketimi çok azdır veya yoktur ve çamur oluşumu söz konusu değildir. Oldukça etkili ve ekonomik bir boya giderimi sağlar, renk gideriminde ve dirençli kirleticilerin parçalanmasında yüksek verim

gösterir. Organik bileşiklerin elektrokimyasal yöntemlerle arıtımında söz konusu bileşikler anot üzerinde su ve karbondioksit okside olmaktadır. Yöntemin en büyük dezavantajı tehlikeli bileşiklerin oluşma olasılığıdır. Yüksek akım hızının renk gideriminde doğrudan bir azalmaya neden olması diğer bir dezavantajdır. Kullanılan elektrik maliyeti diğer yöntemlerdeki kimyasal madde giderleriyle kıyaslanabilir niteliktedir (Kavcı, 2007).

1.3.2.4. Sodyum Hipoklorit (NaOCl)

Renkli atık suların kimyasal oksidasyonu klorlu bileşiklerle de mümkündür. Klor, boyalardaki amino (NH₂) gruplarına etki eder ve azo bağlarını koparır. Klor konsantrasyonundaki artışla birlikte renk giderimi de artar. Sodyum hipoklorit ile renk giderimi asit ve direkt boyalar için tatmin edici sonuçlar vermektedir. Reaktif boyaların arıtımı için ise uygun değildir. Metal kompleks boya çözeltileri arıtmadan sonra kısmen renkli kalırken, dispers boya çözeltilerinde Sodyum hipoklorit ile renk giderimi gerçekleşmez (Slokar ve Marechal, 1998).

1.3.2.5. Kimyasal Koagülasyon

Boyar maddelerin kimyasal arıtım yöntemlerinden biri de kimyasal flokleştirme ve çöktürme yöntemidir. Bu yöntemde flokleştirme ve çökeltme, kimyasal maddeler yardımıyla sağlanır. Koagülasyon-flokleştirme, biyolojik sistemlerle kombineli olarak veya tek başına kullanılır. Koagülasyon prosesinde kompleksleştirme reaksiyonları önemli bir yere sahiptir (Doğar, 2000).

Alüminyum (Al) veya Demir (Fe) gibi metal iyonlarının kompleks oluşturma mekanizmasıyla boyar maddelerin renk gideriminde etkili oldukları bilinmektedir. Ayrıca ortama negatif yüklü bir polimerik koagülant eklenmesiyle etkin bir renk giderimi sağlanabilmektedir (Hsu ve ark., 1998). Atık suya katılan kimyasal maddeler yardımıyla meydana gelen flokleştirme ile çözünmüş maddeler ve kolloidler giderilir.

En çok kullanılan kimyasallar arasında Alüminyum sülfat ($Al_2(SO_4)_3$), Demir(III) klorür ($FeCl_3$), Demir sülfat ($FeSO_4$) ve kireç sayılabilir (Kocaer ve Alkan, 2002). Uygulama esnasında, kimyasal koagülasyonun tek başına veya diğer yöntemlerle birlikte kullanıldığında polielektrolit kullanımının etkinliğini arttırdığı, fakat son oluşan atıkta bazı zararlı maddelerin ortaya çıktığı belirtilmektedir. Kontrolsüz ve aşırı dozda kimyasal kullanılan bu yöntemde, kimyasal çöktürmede kullanılan koagülantlar nedeniyle çıkış suyunda fazla miktarda atık çamur oluşması gibi bir dezavantaj bulunmaktadır (Lin ve Liu, 1994).

1.3.3. Fiziksel Yöntemler

Sudaki ekosistemlerde biyolojik bozunmayı belirlemek için az sayıda metod bulunmaktadır. Bu metodların uygulanmasında zaman önemli bir parametredir. Bazı organik maddeler için oldukça uzun süreler bile biyolojik parçalanmayı gerçekleştirmek için yeterli olamamaktadır. Bu tür maddeler için biyolojik yöntemlerin dışındaki diğer metodlara başvurulması gerekmektedir ve bu durumda en önemli alternatif yöntemlerden birisi adsorpsiyon metodudur (Doğar, 2000; Lin, 1993).

Atık sulardan renk giderimi için kullanılan fiziksel yöntemler; membran filtrasyonu, iyon değişimi ve adsorpsiyonu kapsamaktadır (Liu ve Tang, 2000).

1.3.3.1. Membran Filtrasyonu

Membran filtrasyonu yöntemiyle, boyanın sürekli olarak arıtılması, konsantre edilmesi ve en önemlisi atık sudan ayrılması mümkün olmaktadır. Diğer yöntemlere göre en önemli üstünlüğü sistemin sıcaklığa, beklenmedik bir kimyasal çevreye ve mikrobiyal aktiviteye karşı dirençli olmasıdır.

Ters osmoz membranları çoğu iyonik türler için %90'nın üzerinde verim gösterir ve işlem sonucunda yüksek kalitede bir akışkanlık sağlanmaktadır. Proseste yer alan boyalar ve yardımcı kimyasallar tek bir basamakta giderilmiş olur. Ancak yüksek ozmotik basınç farklılığı ters osmoz uygulamalarını sınırlandırmaktadır.

Bunun yanında, nanofiltrasyon membranlar negatif yüzeysel yüke sahip oldukları için iyon seçicidirler. Yani, çok değerlikli anyonlar tek değerlikli anyonlara göre daha sıkı tutulurlar. Membranların bu özelliklerine bağlı olarak boyalı atık sularda bulunan bir kısım yardımcı kimyasal membrandan geçebilmektedir (Machenbach, 1998).

Yapılan çalışmalar, membran filtrasyonu ile çıkış suyunda düşük konsantrasyonda boyarmadde içeren tekstil endüstrilerinde suyun tesise geri kazandırılmasının mümkün olduğunu göstermektedir (Rozzi ve ark., 1999). Ancak yöntem, suyun yeniden kullanımı açısından önemli bir parametre olan çözünmüş katı madde içeriğini düşürmez. Membran teknolojileri, ayırmadan sonra kalan konsantrasyonun bertaraf problemlerine neden olması, sermaye giderlerinin yüksek olması, membranın tıkanma olasılığı ve yenilenme gerekliliği gibi dezavantajlara sahiptir (Dalkıran, 2011; Copper, 1993).

1.3.3.2. İyon Değişimi

İyon değişimi yönteminde, atık su, mevcut değişim bölgeleri doygunluğa erişene kadar iyon değiştirici reçineler üzerinden geçirilmektedir. Böylece, boyar madde içeren atık sulardaki hem katyonik hem de anyonik boyalar uzaklaştırılabilmektedir. İyon değişimi yöntemiyle renk giderimi sağlanabilmesine rağmen, ekonomik nedenlerden dolayı bu yöntemler yaygın olarak uygulanamamaktadır (Kuo, 1992). Boya içeren atık suların arıtılmasında iyon değiştiricilerin henüz yeterince yaygın olarak kullanılmamasının ana nedeni, iyon değiştiricilerle arıtılarak olumlu sonuç alınan boya çeşitlerinin yetersiz sayıda oluşudur.

Yöntemin avantajları, rejenerasyonla adsorbent kaybının bulunmaması, çözücünün kullanıldıktan sonra iyileştirilebilmesi ve çözünebilir boyaların etkin şekilde giderilebilmesidir (Dalkıran, 2011; Copper, 1993). Dezavantajı ise, kuşkusuz yöntemin maliyetidir. Organik çözücüler oldukça pahalıdır. Ayrıca iyon değişimi metodu dispers boyalar için pek etkili değildir (Robinson, 2001).

1.3.3.3. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon teknikleri ucuz ve etkili metodlar içerdiklerinden, son yıllarda oldukça fazla ilgi görmektedir. Adsorpsiyon, atık sulardan boyar madde, pestisit, fenol gibi çeşitli çözünebilir organik maddelerin bertaraf edilmesinde, renk ve boyar madde gibi kirleticilerin giderilmesinde ve biyolojik oksijen ihtiyacı kontrolünde etkili ve ekonomik yönden ucuz bir proses olarak karşımıza çıkmaktadır. Bunun yanında, içme suyundan doğal renk, koku, tat unsurlarını gidermek amacıyla da uygulanabilmektedir.

Organik, inorganik ve boyar madde kirliliklerinin adsorpsiyon tekniği ile giderilmesi üzerine yapılan çalışmalar oldukça yaygınlaşmıştır. Adsorpsiyon tam bir boyar madde giderimi sağlamada diğer metodlardan daha avantajlıdır (Malik, 2003).

Aktif karbon yöntemi en sık kullanılan adsorpsiyon yöntemlerinden biridir. Su arıtımından kimyasal geri kazanmaya kadar geniş kullanım alanı olan aktif karbon, endüstriyel adsorpsiyon proseslerinde kullanılan büyük yüzey alanına sahip poröz bir maddedir ve karbon kökenli bir çok farklı materyalin (kömür, odun, linyit, hindistan cevizi kabuğu) yüksek sıcaklıklarda, oksitleyici gazlar ile karbona yüksek por yapısı kazandırılması ile elde edilir (Droste, 1997). Atık su içerisinde bulunan ve parçalanamayan pek çok organik kirleticinin uzaklaştırılmasında etkili olduğu görülmüştür.

Aktif karbonla renk giderimi özellikle asidik, bazik ve dispers boyalar için etkiliyken, reaktif ve direkt boyalar için daha az bir renk giderimi söz konusudur (Kocaer ve Alkan, 2002). Aktif karbon yöntemi pahalıdır ancak aktive edilerek tekrar kullanılabilir. Biyolojik artırcıların etki etmediği kimyasallar için kullanılmaktadır. Aktif karbon rejenerasyon gerektirmekte ve uygulama sırasında kayıplar yaşanmaktadır. Bu durumda fazla karbon kullanılması gerekebilir ve bu da maliyet açısından önemli bir dezavantajdır (Robinson ve ark., 2001; Crini, 2005).

Birçok araştırmacı aktif karbona alternatif olabilecek yeni adsorbent materyaller denemişlerdir. Bu konuda uçucu kül (Banerjee ve ark., 1997), kil (Gupta ve ark., 1992), aktif çamur (Kapdan ve Kargı, 2000), pomza (Aksu ve ark., 2011), pirinç kabukları (Özdeş ve ark., 2009), bentonit (Başbuğ, 2008) vb. gibi birçok adsorbent

materyal çalışılmıştır. Bunların ucuz ve elde edilebilir oluşu boyar madde giderimindeki kullanımını ekonomik açıdan cazip kılmaktadır (Robinson ve ark., 2001)

Algler, organik maddeler, mantarlar ve mikroorganizmalar ile yapılan atık sulardan ağır metal, boyar madde ve organik materyallerin giderimi çalışmalarında birçok olumlu sonuç elde edilmiştir. Fakat, adsorpsiyonla renk gideriminde yaygınlaştırılması ve geliştirilmesi için adsorpsiyon kapasitesi yüksek, elde edilmesi kolay, rejenerasyon gerektirmeyen, ucuz adsorbent maddelerin bulunması gerekmektedir (Yeh ve Thomas, 1995).

1.4. Adsorpsiyon Mekanizması

Adsorpsiyon, sıvı veya gaz fazında bulunan atom, iyon ya da moleküllerin katı bir yüzeye transfer olması şeklinde gerçekleşen bir prosestir. Katı (tutucu) maddeye adsorbent (adsorplayan), yüzeyde tutulan maddeye ise adsorbat (adsorplanan) adı verilir.

Adsorpsiyon olayı hem katı hem sıvı yüzeyinde meydana gelmekle birlikte, daha çok katı yüzeyinde olan adsorpsiyon olayları incelenmektedir (Erdik ve Sarıkaya, 1984). Adsorbent ile hareketli adsorbat molekülleri arasındaki etkileşim zayıf veya kuvvetli şekilde oluşabilmekte ve bu etkileşime göre de adsorpsiyon işlemi fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon olmak üzere üç farklı şekilde incelenebilmektedir.

Fiziksel adsorpsiyonda, katı madde (adsorbent) ile adsorplanan atom, iyon veya molekül arasında zayıf çekim özelliğine sahip van der Waals kuvvetleri etkilidir. Fiziksel adsorpsiyon tersinirdir, adsorbent ile adsorbat arasında elektron alışverişi gerçekleşmez. Özellikle ortama verilen gazın kritik sıcaklığına yakın bir sıcaklıkta oldukça etkilidir. Aktivasyon enerjisine gerek yoktur. Çözeltinin sıcaklığı arttıkça fiziksel adsorpsiyonun verimliliği azalır. Fiziksel adsorpsiyon tek tabakalı ya da çok tabakalı (multimoleküler) olabilir (Sarıkaya, 2000). Fiziksel adsorpsiyonda, adsorpsiyon sisteminin serbest enerji ve entropisindeki azalma bu işlemin ekzotermik olarak gerçekleştiğini ifade etmektedir.

Kimyasal adsorpsiyonda, adsorplanan atom, iyon ya da molekül ile adsorbent arasında güçlü kimyasal bağ oluşmaktadır. Bu kimyasal bağlar genellikle kovalent bağlardır. Kimyasal adsorpsiyon, fiziksel adsorpsiyonun aksine genellikle belirli bir kritik sıcaklığın üzerindeki sıcaklıkta, belirli bir gazın bazı katı yüzeyler üzerinde yer alması şeklinde özel bir proses olarak karşımıza çıkmaktadır. Yüksek sıcaklıkta gerçekleşebilir, genellikle tersinmezdir, adsorbent madde ile adsorbat arasında karşılıklı elektron alışverişi gerçekleşir ve tek tabakalıdır. Kimyasal adsorpsiyonun gerçekleşmesi için aktivasyon enerjisine ihtiyaç vardır ve çözeltinin sıcaklığı arttıkça adsorpsiyon verimliliği kısmen artmaktadır.

İyonik adsorpsiyon ise, katı yüzeyde (adsorbent) bulunan yüklü alanlara, iyonik özellikteki adsorbatların elektrostatik çekim kuvvetine bağlı olarak tutunması olayıdır. Böylece, negatif yüklenmiş adsorbent ile pozitif yüklenmiş adsorbat arasında zıt kuvvetlerin birbirini çekme özelliği düşünüldüğünde, adsorpsiyon verimliliğinin artacağı sonucuna varılabilir. Elektrik yükü fazla olan, bunun yanında çapı küçük olan iyonların adsorpsiyonu daha iyi gerçekleşmektedir.

Sıvı karışımların endüstriyel ayırımı, çevresel koruma proseslerinde oldukça büyük öneme sahiptir. Adsorpsiyon prosesi:

- Kütle fazındaki moleküler etkileşimler,
- Yüzey fazındaki moleküler etkileşimler,
- Kütle fazı ile yüzey fazı arasındaki etkileşimler,
- Sıvı ve çözeltideki ara yüzeylerin moleküler etkileşimleri olmak üzere 4 basamaktan oluşur.

Gaz karışımlarındaki ve çok bileşenli çözeltilerdeki adsorpsiyon durumunda ise, bu durumu açıklamak oldukça karmaşıktır (Goworek, 1989). Yakın tarihten bu yana aktif karbon oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu uygulama, karbonlanmış ahşap (kömür) formunda, milattan önce 3750'li yıllarda eski Mısır'da papirüs bitkisiyle ilk olarak tarif edilmiştir (Dabrowski, 1986).

Bir adsorbentte bulunması gereken özellikler şöyle sıralanabilir:

- Zehirsiz olmalı,
- Çevre için zararsız olmalı,
- Ucuz ve kolay elde edilebilir olmalı,
- Adsorbatlarla etkileşime girebilecek fonksiyonel gruplar taşınmalı,
- Birim kütle başına geniş yüzey alanına sahip olmalı,
- Suda çözünmemeli,
- Kolayca geri kazanılabilmeli,
- Bilimsel olarak kullanılması kabul edilmiş olmalıdır.

Adsorbent çeşitleri ise:

Karbon adsorbentleri: Aktif karbon, aktif karbon elyafları, moleküler karbon elekler, mezokarbon mikroboncukları, fullerenler, heterofullerenler, karbonlu nanomateriyallerdir (Breck ve ark., 1956).

Mineral adsorbentler: Silika jel, aktifleştirilmiş aliminyum, metal oksitler, metal hidroksitleri, zeolitler, kil mineralleri, dicit mineralleri, hetero yapıda gözenekli kil, inorganik nonomateriyallerdir (Barrer, 1978).

Diğer adsorbentler: Sentetik polimerler, karışık sorbentler, karma adsorbentlerdir (Neoh ve ark., 1992).

Adsorpsiyonun endüstriyel uygulamalarını şu başlıklar altında toplayabiliriz:

- İzomerler, hava, dökme kimyasallar, sıvı ve gaz karışımlarının ayrılması ve saflaştırılması,
- Endüstriyel sistemlere yerleştirilmeden önce, gaz ve sıvıların kurutulması,
- Sıvı ve gaz ortamındaki yabancı maddelerin uzaklaştırılması,
- Endüstriyel ve uçucu gazların kimyasal olarak geri kazanımı,
- Su arıtma (Dabrowski, 2001).

1.4.1. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyon işlemi, adsorbent ile adsorbat molekülleri arasındaki etkileşim sonucu meydana gelen ve yüzeyi ilgilendiren bir olay olduğu için adsorbent ve adsorbat moleküllerinin yapısı ve özelliği adsorpsiyonu etkiler. Adsorbentın partikül çapı, adsorbent miktarı, çözelti pH'sı, sıcaklık ve karıştırma hızı gibi birçok parametre adsorpsiyon üzerine etki etmektedir. Bunun yanında, adsorpsiyon olayında, adsorbentın kimyasal yapısı, tanecik boyutu ve gözenek yapısı oldukça önemlidir (Erdem ve ark., 2005).

1.4.1.1. Adsorbentın Partikül Çapı

Adsorpsiyon işlemlerinde porların önemi, büyük ölçüde porların boyutlarına bağlıdır. Adsorbat moleküllerinin mikro gözenek boyutları kıyaslanabilir olduğundan, adsorbentın bütün molekülleri veya atomları adsorbat türleriyle etkileşime girebilir. Bu özellik, mikroporlar ile daha büyük gözeneklere sahip olan mezopor ve makroporların adsorpsiyonu arasındaki temel farktır (Dubinin, 1975).

Mezoporlar, tıpkı makroporlar gibi, mikro gözenek hacmindeki adsorbat moleküllerinin taşınmasında önemli bir rol oynamaktadır. Makroporların yüzeyindeki adsorpsiyon mekanizması düz yüzeylerdekilere farklı değildir. Katı makroporların yüzey alanı oldukça küçük olduğundan, genellikle bu yüzeydeki adsorpsiyon ihmal edilir. Makroporlarda kapiler adsorbat yoğunlaşması gerçekleşmez. Adsorbentın partikül çapı, adsorbent madde ile adsorbat arasındaki ilişkiyi etkilemektedir. Partikül çapının küçülmesi adsorbent maddenin temas yüzey alanını arttırırken, partikül çapının büyümesi adsorbentın birim hacmindeki yüzey alanını azaltmaktadır.

Ayrıca, adsorbentın partikül çapının büyümesi ile adsorbentın partiküllerinin ana yapısındaki porlarında varlığının ortaya konması sonucu, adsorpsiyon prosesinde, partikül difüzyon etki mekanizması ortaya çıkmaktadır. Adsorpsiyon mekanizması genellikle üç aşamadan oluşur; birinci aşama; partikülün dış kısmını çevreleyen sıvı ile dış bölgesindeki sınır tabakası arasındaki kütle transferi, ikinci

aşama; yüzey bölgesindeki (iç veya dış) adsorpsiyon ve enerji; bağlanma prosesine (fiziksel veya kimyasal) dayanır. Bu aşamanın oldukça hızlı bir şekilde gerçekleştiği kabul edilir. Üçüncü aşama ise, adsorpsiyon bölgesine adsorbat moleküllerinin difüzyonu; sıvıyla dolmuş porların içerisindeki por difüzyon prosesiyle ya da katı bir yüzeye difüzyon mekanizmasıyla gerçekleşir (Dabrowski, 2001).

1.4.1.2. Adsorbent Miktarı

Adsorbent proseslerinde adsorbent miktarı, adsorplanacak maddenin sıvı çözeltilerden uzaklaştırılmasında oldukça etkili bir diğer parametredir (Gürten, 2008).

Adsorbent miktarının artışı, adsorbat madde ile ilişkiye girebilecek yüzey alanını arttırırken, çözeltideki adsorbent yoğunluğu da oldukça önemlidir. Bu nedenle, adsorbent miktarının artmasıyla çözeltideki konsantrasyonunun da etkisi adsorpsiyona etki eden bir diğer parametre olarak karşımıza çıkacaktır. Çözeltideki adsorbent yoğunluğu belirli bir değeri aşarsa, adsorbent ile adsorbat ilişkisi partiküllerin yüzey alanlarının birbirlerine etkilemelerinden dolayı, aktif yüzey alanında azalmalara neden olacağından, adsorplanacak madde miktarının, biyomas konsantrasyonu ile artması beklenirken azalacaktır (Weber ve Morris, 1964).

1.4.1.3. pH'ın Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

Çözelti pH'ı, adsorpsiyon sistemlerinde adsorbent ile adsorbatın pH etkinliğinde fiziko-kimyasal davranışlarını etkileyerek ve adsorbent izoelektrik noktasına bağlı olarak, çözeltide sahip olacağı yük değerlerini ortaya koyacaktır. Buna göre, adsorbent izoelektrik nokta (ZPC) değerlerinin altındaki pH koşullarında adsorbent pozitif yüklenecek, ZPC değerlerinin üstünde ise negatif yüklenecektir. Bu durumda adsorbent çözeltideki pozitif veya negatif yük davranışı adsorpsiyonda etkili olacaktır (Gülnaz, 2011).

1.4.1.4. Sıcaklık

Adsorpsiyon üzerine sıcaklığın etkisi, taneciklerin hareketleri ve adsorpsiyon mekanizmasının endotermik veya ekzotermik olma durumuna göre oldukça etki etmektedir. Eğer adsorpsiyon ekzotermik özellikteyse, ortam sıcaklığı azaldıkça adsorpsiyon kapasitesi artacaktır. Bunun aksine, adsorpsiyon endotermik ise sıcaklık artışı ile birlikte adsorpsiyon kapasitesi artacaktır (Bilir, 2009).

1.4.1.5. Karıştırma Hızı

Karıştırma hızı da adsorpsiyonu etkileyen önemli bir diğer fiziksel parametredir. Karıştırma hızının artırılmasıyla adsorbatların katı yüzeye tutunma olasılığı artış göstermektedir. Bunun yanında, karıştırma hızının artışı, taneciklerin çözeltideki adsorbent ile adsorbat arasında kuracakları fiziksel veya kimyasal bağlanmaları etkilemektedir. Çok düşük veya çok yüksek karıştırma hızlarında adsorpsiyon veriminde azalış gözlenirken, uygun karıştırma hızlarında adsorbent-adsorbat ilişkisi sağlanacaktır.

Düşük karıştırma hızına sahip bir ortamda adsorbent yüzeyinde sıvı film kalınlığı fazla miktarda olacak ve film difüzyon hızı adsorpsiyon kapasitesini düşürecek parametre olarak karşımıza çıkacaktır. Ancak optimum karıştırma sağlanacak olursa, film difüzyon hızından por difüzyon hızına doğru bir geçiş olacak ve dolayısıyla adsorpsiyon yüzdesi artacaktır. Çünkü por difüzyonu genellikle yüksek hızda karıştırılan mekanizmalarda adsorpsiyon hızı adına sınırlayıcı bir parametre olarak karşımıza çıkabilmektedir (Dabrowski, 2001).

1.5. Adsorpsiyon İzotermi

Sabit sıcaklıkta, adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge konsantrasyonu arasındaki (gaz adsorpsiyonu durumunda denge basıncı) bağıntıya adsorpsiyon izotermi adı verilir. Adsorpsiyon izotermi genellikle; adsorbentin

kapasitesi ve adsorpsiyon enerjisi, adsorpsiyonun ne türde olduğu gibi bir takım önemli bilgilerin elde edilmesini sağlar (Kertmen, 2006).

Genel olarak adsorpsiyon izotermi adsorbent, adsorbat ile nasıl etkileştiğini tarif eder ve bu yüzden de adsorbentlerin optimizasyonları için gereklidir. Adsorpsiyon, adsorbent yüzeyinde biriken madde konsantrasyonu ile çözültide kalan madde konsantrasyonu arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder. Adsorpsiyon izotermi genel olarak, bilinen miktardaki bir adsorbent ile farklı konsantrasyonlarda adsorbat çözültülerini dengeye ulaştırarak elde edilir. Ölçümler sabit sıcaklıkta yapılır. Deney sonunda çözültideki adsorbat konsantrasyonları adsorbent üzerindeki adsorbat konsantrasyonlarına karşı noktalanır.

Bir adsorpsiyonunun hangi izotermle daha iyi açıklandığının bulunması için deneysel olarak elde edilen veriler tüm izoterm denklemlerine uygulanıp grafiğe dökülür. Verilerin doğrusal bir grafik oluşturduğu korelasyon katsayısı R'nin, 1'e yakın olduğu izoterm çeşidi o adsorpsiyon için en uygun olanıdır.

Uygulamada en çok kullanılan izoterm modelleri; Langmuir, Freundlich modelleridir (Wong ve ark., 2004).

1.5.1. Langmuir İzotermi

Irving Langmuir, 1916 yılında, gazların katı yüzeye adsorpsiyonunu ifade eden bir izoterm denge sabiti geliştirmiş ve bu geliştirdiği modelde ilk kez tek tabakalı adsorpsiyondan bahsetmiştir (Langmuir, 1916). Bu model, günümüze kadar oldukça yaygın bir şekilde adsorpsiyon izotermi uygulamalarında kullanılmıştır. Bu mekanizmaya göre:

1. Adsorbent yüzeyi tek tabakalıdır yani, bütün adsorpsiyon bölgeleri birbirine denk durumdadır.
2. Adsorbat molekülleri arasında etkileşim yoktur.
3. Tüm adsorpsiyon işlemi aynı mekanizmayla oluşur.

4. Maksimum adsorpsiyon tek tabakalı formda gerçekleşir ve maksimum adsorpsiyon, adsorplayıcı yüzeyine bağlanan moleküllerin, doymuş bir tabaka oluşturduğu andaki adsorpsiyondur.

Langmuir izotermi nonlineer denklemi:

$$q_e = K_L \cdot C_e / (1 + a_L \cdot C_e)$$

Langmuir izotermi lineer denklemi:

$$C_e/q_e = 1 / K_L + (a_L / K_L) \cdot C_e$$

C_e/q_e değerinin, C_e değerine karşı değişiminin grafiğinin çizilmesiyle ortaya çıkan doğrunun eğimi a_L / K_L sabitinin değerini verirken, kesim noktası da $1 / K_L$ sabitinin değerini verecektir.

q_e : Adsorbent birim kütlede adsorplanan madde miktarı (mM/g adsorbent),

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mM/L),

a_L : Langmuir sabiti (L/mM),

K_L : Adsorbent adsorptivitesine bağlı olan sabit (L/g).

Q_{max} : Adsorbent maksimum adsorplama kapasitesi (mM/g).

1.5.2. Freundlich İzotermi

Freundlich, 1906 yılında ilk defa çok katlı izoterm modelinden bahsetmiştir. Bu modele göre; heterojen yüzeylerde adsorpsiyon, çok katlı olarak gerçekleşmektedir. Yani adsorbat molekülleri heterojen yüzeylerde birbiri üzerine katlanarak adsorpsiyon işlemini gerçekleştirmektedirler. Aynı zamanda bu model logaritmik olarak karşımıza çıkmaktadır (Freundlich, 1906).

Freundlich izoterm modelinin logaritmik denklemi:

$$q_e: K_f \cdot C_e^{1/n}$$

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözültide kalan boyar madde konsantrasyonu (mM/g)

q_e : Birim adsorbent üzerine adsorplanan madde miktarı (mM/g)

K_f : Adsorpsiyonun kesin bir işaretidir. Adsorbat ile adsorbent arasındaki ilişkinin gücünü gösterir.

n : Adsorpsiyon yoğunluğunun bir ifadesidir. Genellikle n değerlerinin 1-10 arasında olması iyi bir adsorpsiyon olduğunun bir göstergesidir. $1/n$ değeri, heterojenite faktörüdür ve 0-1 aralığında değerler alır. Yüzey ne kadar heterojense, $1/n$ değeri o kadar sıfıra yakın olur. Bu izotermin doğruluğu, heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermine göre daha iyidir.

Freundlich izoterm denkleminde eşitliğin her iki yanının da logaritmasını alarak lineer hale getirirsek:

$$\log q_e = \log K_f + (1/n) \cdot \log C_e$$

$\log q_e$ 'nin $\log C_e$ 'ye karşı değişiminin grafiğe dökülmesiyle K_f ve n sabitleri bulunur. Grafikten elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktası $\log K_f$ 'yi, eğimi de $1/n$ 'i vermektedir. Bulunan bu değerler de Freundlich izoterm sabitleri olarak adsorpsiyonun doğasını daha iyi anlayabilme konusunda bize yardımcı olurlar (Chiou ve Li, 2002).

1.6. Adsorpsiyon Kinetiği

Bilimsel bir olayın açıklanması ve bu açıklamaya bağlı olarak deneysel verilerden elde edilen bilgiler ışığında süreç dizayn etmek oldukça önemlidir. Bunun için de olayın hız belirleme basamağının bulunması önemli bir noktadır. Endüstride kullanılan adsorbentlerin, katı yüzeylerdeki zamana bağlı olarak adsorpsiyonu, adsorpsiyon kinetiği olarak bilinir. Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile etkin adsorbat-adsorbent temas süresi yani alıkoyma süresi bulunmuştur. Bu sayede

adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemli bir adım atılmıştır (Ho ve Mckay, 1999).

Adsorpsiyon kinetiği şu aşamaları izler:

1. Kütle fazındaki moleküllerin ara yüzeydeki boşluğa doğru difüzyonu; dış difüzyon olarak bilinir,
2. Moleküllerin porların içine difüzyonu; iç difüzyon olarak bilinir,
3. Moleküllerin yüzey fazına difüzyonu; yüzey difüzyonu olarak bilinir,
4. Temel adsorpsiyon–desorpsiyon prosesleri (Karger ve Ruthven, 1992).

Düşük sıcaklıklarda adsorbat molekülleri, porlara girmek için yetersiz kinetik enerjiye sahiptir. Etkin difüzyon gerçekleştiğinde, izoterm yüksek sıcaklığa ulaşarak dengeleme süresi azalır. Bu durumda, adsorbent yüzeyinin penetrasyon direnci belirleyici bir rol oynamaktadır. Gözeneksiz ve makro gözenekli katılar için bu durum iç difüzyon olabilir ve ihmal edilebilir. Bu durumda ise, adsorpsiyon kinetiği, dış difüzyon ve moleküler adsorpsiyon-desorpsiyon prosesleri tarafından belirlenmektedir (Bruch ve ark., 1997).

Adsorpsiyon hızını belirlemek için kullanılan eşitlikler şunlardır:

-Pseudo Second Order Modeli

Yalancı ikinci dereceden kinetik model Y.S. Ho tarafından geliştirilmiştir ve lineer denklemi aşağıdaki gibi ifade edilir (Ho ve Mackay, 1999).

$$t / q_t = 1 / (k_2 \cdot q_e^2) + (1 / q_e) t$$

k_2 = Pseudo-second order adsorpsiyon hız sabiti (g/mM.min)

q_e = Birim adsorbent üzerine adsorplanan madde miktarı (mM/g)

q_t = t zamanda adsorplanan boyar madde miktarı (mM/g)

t/q_t 'nin t'ye karşı grafiğinden k_2 değerleri hesaplanabilmektedir.

-Partikül İçi Difüzyon Modeli

Partikül içi difüzyon modeli Weber ve Morris tarafından geliştirilmiştir ve lineer denklemi aşağıdaki gibi ifade edilir (Weber ve Morris, 1963).

$$q_t = k \cdot t^{1/2} + C$$

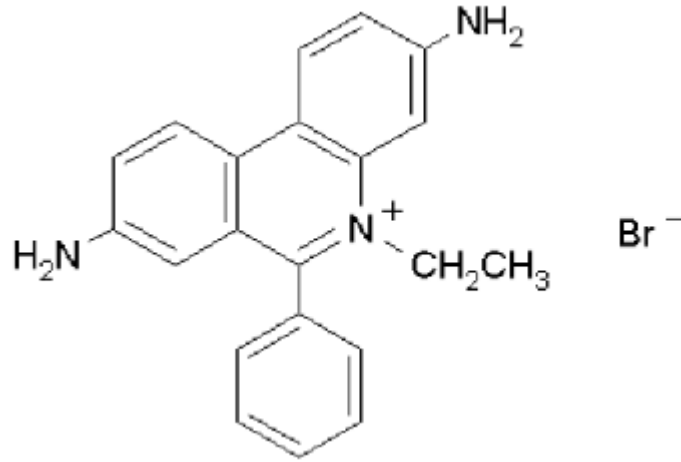
Buradaki; k (mM/g.dak²), partikül içi difüzyon hız sabitidir. C ise kayma noktasıdır ve adsorbent ile adsorbat arasında oluşan tabakanın kalınlığı hakkında bilgi verir. Hız sabiti k_i , q_t 'nin $t^{1/2}$ karşı çizilen grafiğinin eğiminden hesaplanır.

Difüzyonun yürütücü kuvveti, adsorpsiyon sürecinde oldukça önemlidir. Yürütücü kuvvetin büyüklüğü genelde çözeltideki boyar madde konsantrasyonu ile değişir. Konsantrasyon ne kadar artarsa, yürütücü kuvvet de o kadar artar, bu da difüzyon oranının artması anlamına gelir.

q_t 'nin $t^{1/2}$ 'ye karşı grafiğinde çoklu lineer korelasyonu gözlenebilir. Grafik doğrusunda gözlemlenen ilk keskin bölüm, film difüzyonunu veya enstantane adsorpsiyon bölümünü gösterir. İkinci bölüm, daha ileri bir adsorpsiyon bölümüdür yani parçacık içi difüzyonun hız kontrol derecesi olduğu bölümdür. Üçüncü bölüm ise final denge bölümüdür ve bu bölümde parçacık içi difüzyon, çözeltide çok az kalan madde konsantrasyonundan dolayı yavaşlamaya başlar (Chiu ve ark., 2004).

1.7. Etidyum Bromür

Etidyum bromür (3,8-Diamino-5-etil-6-fenilfenantridin bromür), (EtBr), kristal veya uçucu olmayan toz formunda, suda çözünebilen, kokusuz, koyu kırmızı renkte, akrinin cinsi bir boyadır. Birçok ışınır (flouresan) bileşik gibi etidyum bromür de aromatikdir. Moleküler yapısının çekirdeğini oluşturan çok halkalı kısım, fenantridin olarak bilinir, bunun bir diğer türevi akrinin adlı flüoresan boyadır.



Şekil 1.1 Etidyum bromürün kimyasal şekli

Etidyum bromür, moleküler biyoloji laboratuvarlarında nükleik asitleri flüoresan işaretlemeye kullanılan bir enterkalasyon ajanıdır. Bu molekül mor ötesi ışığa maruz kalınca turuncu renkte ışınır, DNA'ya bağlı olması halinde ise ışığın seviyesi 20 kat daha fazla olur. Jel elektroforezi gibi laboratuvar tekniklerinde DNA görüntülenmesinde etidyum bromürün bu özelliğinden yararlanır. Çözünürlüğü 40 gL^{-1} olup, moleküler biyoloji laboratuvarlarında agaroz jel elektroforezi çalışmalarında, jel boyama çözeltisi olarak kullanılmaktadır.

Çizelge 1.1 Etidyum bromürün kimyasal özellikleri

Kimyasal Adı	3,8-Diamino-5-etil-6-fenilfenantridin bromür
Kimyasal Formül	$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{BrN}_3$
Molekül Ağırlığı	394.294 g/mol
CAS Numarası	1239-45-8
Ergime Noktası	260 - 262 °C
Çözünürlük (20°C)	~ 40 g/l

Etidyum bromür, polisiklik aromatik bir bileşik olup, DNA'ya baz çiftlerinin arasına yerleşerek bağlanmaktadır. Bunun sonucunda ise, çoğu zaman, transkripsiyon, DNA ikileşmesi ve DNA tamir işlemlerinde aksamalar olmaktadır. Bu yüzden DNA enterkalatörleri etkili mutajenlerdir. Mutajen olmalarından dolayı

DNA enterkalatörlerinin kanserojen ve teratojen özelliklerinin olması muhtemeldir. Ancak bu yönde doğrudan bir kanıt yoktur.

Etidyum bromürün DNA'ya bağlandıktan sonraki yoğun ışınırlığının nedeni fenil grubunun sabitleşmesi değildir. Çünkü fenil halkasının enterkale olunan bazların düzlemine neredeyse dik durumda olduğu gösterilmiştir. Asıl nedenin, EtBr'ün arasına sıkıştığı bazlar arasındaki hidrofobik ortam olduğuna inanılmaktadır. Bu hidrofobik ortam içine giren etidyum katyonu kendisine ilişik olan tüm su moleküllerinden sıyrılmak zorunda kalır. Su, etkili bir ışınırlık söndürücüsü olduğu için, su moleküllerin ayrışması etidyumun daha çok ışınmasına neden olur. Etidyum bromürün, biyolojik deneylerin birçoğunda 300-520nm arasındaki dalga boylarında uyarıcı spektrum değeri vermektedir.

Etidyum bromür, yüksek konsantrasyonda gözleri, cildi ve üst solunum yollarını tahriş etmektedir. Yutulması, solunarak vücuda alınması veya deriden absorbe edilmesi durumunda toksik özellikler gösterebilmektedir. Kimyasal molekül yapısı oldukça büyük olup, hidrofobik özelliktedir. Bu sebepten dolayı deriden kolay geçemez. Kalıtsal olarak genetik hasara sebep olabilir. Sucul organizmalar için toksiktir. Tehlikeli bir atık olarak düzenlenmesine rağmen, eğer laboratuvarında düzgün bir şekilde kullanılmazsa mutajenik özellikleri sağlık yönünden tehlike ya da atığı imha etme endişesi oluşturabilir.

1.7.1. Kullanım Alanları

Etidyum bromür laboratuvarlardaki çoğu uygulamada (PCR ürünleri, restriksiyon enzim kesim ürünleri, vs.) çift iplikçikli nükleik asitleri tespit etmek için yaygın olarak kullanılır. EtBr ayrıca tek iplikçikli RNA'yı görüntülemek için de kullanılmaktadır. Çünkü RNA kendi üzerine katlanarak baz çiftleri oluşturmakta, EtBr de bu baz çiftleri arasına enterkale olmaktadır. Nükleik asitler genelde bir agaroz jeli içerisinde elektroforezle ayrıştırılır, daha sonra jel bir EtBr çözeltisi içinde bir süre bekletildiğinde EtBr nükleik asitlerle kompleks oluşturmaktadır.

Sitoloji alanında ise, bir hücre kültürü, mitoz bölünmeyi durdurucu bir ajana mağruz kaldığında, meydana gelen kromozom yoğunlaşmasını azaltmak için EtBr

kullanılır. Böylece elde edilen preparatta kromozom bantları daha yüksek bir çözünürlükle görülebilir ve kromozomların yapısal bütünlüğü mikroskop altında daha güvenli bir biçimde tespit edilebilir.

1.7.2. Atık Etidyum Bromür'ün Temizlenmesi ve Bertaraf Edilmesi

Etidyum bromür çözeltileri döküldüğünde dökülen yüzey emici pedlerle temizlenmeli, ardından sabun ve su kullanılarak yüzey dezenfekte edilmelidir. Dökülen kuru materyal ise, toz halindeki etidyum bromürden korunmak için ilk olarak nemli pedlerle dökülen bölgenin üzeri örtülmelidir. Daha sonra, sıkı kapatılabilir bir plastik torba veya kutuya alınıp tıbbi atık kutusuna konulmalıdır.

Etidyum bromür DNA'ya enterkale olup morötesi ışığa tutulunca turuncu renkte ışınır. Yüksek konsantrasyonlu EtBr ile çalışırken veya uzun süreli çalışmalarda, çift eldiven giymek ve özellikle dıştaki eldiveni EtBr bulaştıkça değiştirmek, boyaya maruz kalma riskini azaltır. Çoğu kimyasal maddeyle olduğu gibi, deri veya gözlerle temas halinde, 15 dakika boyunca suyla yıkanmalıdır. Solunması veya yutulması halinde derhal doktora gidilmelidir.

Etidyum bromür, kimyasal olarak yıkıma uğratılabilir veya yakılarak imha edilebilir. Belli bir seviyenin altında EtBr içeren çöpler normal şekilde atılır. Çamaşır suyu ile kimyasal olarak yıkama işlemi sonucunda ise kanserojenik yan ürünler oluşturabilmektedir. En güvenli ve etkili yıkım yöntemi Lunn Sansone yöntemidir (Lunn ve Sansone, 1987). EtBr, aktif kömür veya amberlit iyon tutucu rezinle de çözeltiden uzaklaştırılabilir. Bunu sağlayan çeşitli ticari ürünler de mevcuttur. Ancak bu ticari ürünler sürekli kullanım yapan laboratuvarlar için oldukça pahalı olup laboratuvar giderlerini artırmaktadır.

Etidyum bromür, tehlikeli atıklar sınıfında değerlendirilerek çalışılmalı ve atık olarak değerlendirilmesinde tehlikeli atık bertaraf kanunlarına göre davranılmalıdır. Çalışmalarda ve kullanıldığı zaman bulaşmış eldivenler, pipet uçları, deney tüpleri, kâğıt havlular da tehlikeli atık olarak değerlendirilmelidir.

Kimyasal degradasyon, havayla temizleme, karbon adsorpsiyonu ve biyolojik arıtma gibi birkaç geleneksel su arıtma prosesi bulunmasına rağmen, etidyum

bromürün, sudaki yüksek çözünürlüğü ve biyodegradasyona dirençli olması sebebiyle saydığımız bu prosesler etkisiz kalmaktadır. Bu bağlamda, araştırmalar sonunda daha güçlü alternatifler geliştirilmeye ihtiyaç duyulmuştur. Ancak şimdiye kadarki etidyum bromürün degradasyonu ile ilgili çalışmalar hala sonuçsuzdur. Son zamanlarda, nano boyutlu TiO₂ fotokatalizörü kullanılarak sulu çözeltilerden etidyum bromürün eliminasyonu incelenmiştir (Zhang ve ark., 2013).

1.7.3. Alternatif Boyalar

Laboratuvarlarda etidyum bromür kullanmanın alternatifleri vardır. Örneğin, bazı araştırmacılar SYBR temelli boyalar kullanırlar (Zipper ve ark., 2004). SYBR boyalarının EtBr'den daha az karsinojenik olduğu, boyamanın daha duyarlı ve yüksek kontrastlı olduğu bulunmuştur. Ancak bu boyaların Dimetil sülfoksit (DMSO) içinde çözülmesi gereklidir ve bu çözücü kolaylıkla deriye nüfuz eder (Huang ve Fu, 2005). Dolayısıyla, günümüzde etidyum bromüre alternatif olarak kullanılan boyalar var olsa da laboratuvar ve diğer bazı sektörlerde bu boyanın kullanımına halen devam edilmektedir.

1.8. Sucul Makrofitler

Sucul makrofitler, su bulunan alanlar ve su ile doymuş toprakta gelişen bitkilerdir. Sucul ortamın asıl üreticileri olan su bitkileri, bir hücreliden çok hücreliye kadar çeşitli şekilleri olan ve klorofil içeren canlılardır. Bu bitkiler, su bulunan ortamların doğal öğeleri olup, diğer sucul canlılar için korunma, beslenme ve üreme ortamı sağlayarak, oksijen üreterek, zehirli bileşikleri ve besin maddelerini alıp, suyun arıtımını gerçekleştirerek, kıyıları ve su tabanındaki aşınma ve taşınmayı önleyerek ve insanların çeşitli amaçlarla yararlandıkları ürünleri üreterek yarar sağlarlar. Sucul ortamdaki bitkisel organizmalar güneş ışığının ulaşabildiği kıyılarda ve derinliğin az olduğu kısımlarda daha yoğundur. Makrofitler özellikle kıyı zonunda dağılım gösterirler.

Su bitkileri, kirliliğin biyolojik yöntemlerle saptanmasında belirleyici indikatörlerdir. Fotosentez olayı ile ilk üretimi (primer prodüksiyon) gerçekleştiren deniz bitkileri, gıda zincirinin ilk halkasını oluşturduklarından, deniz ekosisteminde çok önemli rolleri bulunmaktadır.

Denizin önemli canlı kaynaklarından olan alglerden, gıda, tarım, kozmetik, tıp, eczacılık ve değişik endüstri dallarında faydalanılmaktadır. Endüstri alanında, bazı kırmızı alglerden elde edilen agar-agar, özellikle mobilyacılıkta yapıştırıcı, dericilikte parlaklık ve sağlamlık verici, film endüstrisinde jelatin inceltici ve sıcaklığa dayanıklılığını arttırıcı olarak kullanılır. Ayrıca diş macunlarının hazırlanmasında, matbaacılıkta baskıda, dişçilikte kalıp almada agar-agardan çok fazla yararlanılmaktadır.

Makroalglerin metalleri tutma kapasitesinin yüksek olması, bunların çevrelerindeki ağır metal yüklerinin belirlenmesinde biyoindikatör tür olarak kullanılabilceğini göstermiştir. Böylece, birçok araştırmacı ağır metal düzeylerinin belirlenmesi için, çalışmalarında makroalglerin kullanımı üzerine yoğunlaşmıştır (Alp ve ark., 2012).

1.8.1. *Potamogeton crispus*

Potamogeton cinsi dünya genelinde yaklaşık olarak 100 tür içerir (EFloras, 2009) ve ilk kez 1754 yılında Linnaeus tarafından tanımlanmıştır. Yeşil bir alg türü olan bu bitki, kıvrıkcık su sümbülü olarak bilinir. Tatlı su makrofitidir. Çok yıllık otsu gövdeye sahiptir. Su altında köklenmiş olup, tatlı su gölleri, göletler, nehirler ve akıntılarda yaşarlar. Hafif tuzlu sularda da bulunabilirler (Catling ve Dobson, 1985).

Çiçek sapı hariç bitkinin diğer kısımları tamamen su altında büyür. Çiçek durumları dallanmamış ve su yüzeyindedir. Çiçekleri küçük, 4 loblu taç yaprak benzeridir ve 7 cm'ye kadar olan çiçek sapları üzerine 1-3 cm uzunluğundaki çiçek uçları yerleşmiştir (EFloras, 2009; USACE-ERDC, 2002).

Yapraklar, tipik olarak su altında, 1.2-9 cm uzunluğunda, 4-10 mm genişliğinde ve düzleşmiş gövde üzerine spiral olarak yerleşmiştir. Yaprak kenarları ince serrattir. Renkleri yeşilden kahverengiye, yaprak ayaları şeritsiden, dar

dikdörtgensel biçime kadar değişir ve sapsız, uç bölümleri kütten, keskin sivri uçlu, taban bölümleri kütten yuvarlağa kadar değişebilir, 3-5 damarlı ve dalgalıdır.

Yavaş akan sular ve göllerde gelişirler. Diğer *Potamogeton* türlerinden farklı olarak, kış tomurcukları yaprak koltuklarından doğar. Kozalaklı biçimli kış tomurcukları, yaz sonlarında oluşur ve su tabanına dökülür (Altınayar, 1988).

Potamogeton crispus, su altı makrofitlerinin kozmopolitik cinsleri ve onları en iyi temsil eden türlerin en önemlilerinden biridir. Bu durum, dünyadaki sucul ekosistemlerin yapısı ve fonksiyonu için son derece önemlidir (Haynes, 1975).

Potamogeton crispus doğal bölgelerinde oldukça yaygın biçimde, genel olarak Avrupa, Asya, Afrika ve Avustralya'yı içine aldığı kaydedilmiştir (Bolduan ve ark., 1994). Kuzey Amerika, Yeni Zelanda ve Güney Amerika'nın ılıman bölgelerinde doğal olmayan ve yayılan şekilde olduğu kabul edilir (Kaplan ve Fehrer, 2004). Yarı sıcak kuşakta yılda hektar başına 0,5 ton *Potamogeton crispus* üremektedir (Altınayar, 1988).



Şekil 1.2 *Potamogeton crispus*

Taksonomi

Potamogeton crispus makrofitinin sınıflandırılması aşağıda verilmiştir.

Alem: Plantae
Şube: Tracheophyta
Sınıf: Magnoliopsida
Takım: Alismatales
Familiya: Potamogetonaceae
Cins: Potamogeton
Tür: *Potamogeton crispus*

1.8.2. *Enteromorpha* spp.

Tek yıllık, denizlerde, tuzlu ve acı sularda yaşayan, yaz mevsimlerinde yetişen yeşil alg türüdür. *Enteromorpha* spp., Ulva'ya benzer yeşil alg cinsidir, ancak Ulva'nın düz bir bıçak benzeri yapı oluşturabilen şeklinin aksine, *Enteromorpha* spp. formları, ince, düzleşmiş, boru şekilli, şeritler halindedir ve duvarları tek bir hücre tabakası kalınlığındadır.

Hücreleri türden türe değiştiğinden birçok boyutta ve şekilde olabilmektedir. Ve her hücre bir adet kloroplast içermektedir. *Enteromorpha* spp. için kullanılan bazı ortak adlar; yeşil ip marulu, yeşil konfeti veya deniz saçıdır. Besin değeri yüksek, en fazla 25.4 cm'ye kadar büyüeyebilen, ışık seven, birçok habitatta bulunabilen, hızlı büyüeyebilen bir alg türüdür. Maksimum 2 metre derinlikte yaşayabilmektedir. Eksi 21 derece sıcaklıkta fonksiyonlarını devam ettirmekle birlikte, optimum büyüme sıcaklığı 17 derecedir.

Enteromorpha spp.'nın yaşam evresi eşeysiz ve eşeyli üreme arasında değişmektedir. Bu iki yaşam evresi morfolojik olarak çok benzerdir. Dişi ve erkek gametler, bazen birbirlerine çok benzer olduklarından, onları birbirinden ayırt etmek oldukça güçtür. Ancak gametlerin zoospor oluşturduktan sonraki yaprak şekilleri bize ipucu verebilir. Bitki, üretken (fertil) hale geldikten sonra turuncu-sarı renkte

yapraklara sahip olan birey erkek, sarı-yeşil renkte yapraklara sahip birey ise dişidir (Budd, 2004).

Enteromorpha spp. dünya çapında, çok çeşitli çevre şartlarında yaşayabilen bir bitkidir. Genellikle gelgit zonlarının yüksek olduğu bölgelerde, sıklıkla tatlı sulara yakın yerlerde bulunurken, gelgitler boyunca ve yüksek tuzluluğa sahip bölgelerde de bulunabilir. Tatlı su ve tuzlu sulardaki tuz oranlarını tolere edebildiği gibi, tuz mineralleri ve tuz kaynaklarında da yaşayabilmektedir. Ayrıca çamur, kaya, ve hatta ahşap, beton veya metal yüzeylerinde büyüebilmektedir. *Enteromorpha* spp. türleri yıl boyunca sahil şeritlerinde bulunabilir ve Akdeniz'de, yaklaşık yirmi türü bulunmaktadır (Gibson ve ark., 2001).

Taksonomi

Enteromorpha spp. makrofitinin sınıflandırılması aşağıda verilmiştir.

Alem: Plantae

Şube: Chlorophyta

Sınıf: Ulvophyceae

Takım: Ulvales

Familya: Ulvaceae

Tür: *Enteromorpha* spp.



Şekil 1.3 *Enteromorpha* spp.

Yeşil makro algler içerisinde *Ulva sp.* ve *Enteromorpha* spp. türlerinin biyoindikatör olarak kullanılabilmesi konusunda literatürlerde birçok araştırmaya rastlamak mümkündür (Haritonidis ve Malea, 1999; Villares ve ark., 2001).

1.9. Çalışmanın Amacı

Etidyum bromür toksik, mutajenik, karsinojenik bir boyadır. Moleküler biyoloji laboratuvarlarında yaygın olarak kullanılan bu boyanın bertaraf edilmesi, çevre kirliliği açısından büyük önem taşımaktadır.

Bu çalışmada, tatlı su makrofiti *Potamogeton crispus* ve tuzlu su makrofiti *Enteromorpha* spp. üzerine, etidyum bromür adsorpsiyonu ve adsorpsiyon kinetiğinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

Çalışmada, aktif karbon, zeolit, silika jel gibi adsorbentler yerine bitkisel biyokütle kullanılmasının nedeni, etidyum bromürün DNA'ya ve hücrel bileşenlere bağlanma özelliğinin yüksek olmasından dolayı, yukarıda bahsedilen diğer adsorbentlerden daha avantajlı ve yüksek adsorpsiyon yeteneği olabileceği düşünülmüş ve etidyum bromürün uzaklaştırılmasında etkili bir adsorbent materyal olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır.

Çalışmada, adsorpsiyon izotermi, pH, sıcaklık, kinetik modelleme gibi mühendislik uygulamalarında kullanılacak matematiksel eşitlikler ortaya çıkarılarak, endüstride kullanılabilirliği ortaya konulmuştur.

Etidyum bromürün bitkisel biyomasa adsorpsiyonu ile ilgili henüz hiçbir literatür olmadığı literatür araştırmalarından belirlenmiş olup, bu çalışma, bu alanda ilk defa çalışıldığı için bu yönü ile özgün bir araştırmadır.

2.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Kaul ve arkadaşları (1995), altı adet sucul bitki türünün; *Elodea canadensis* Michx., *Myriophyllum spicatum* L., *Nitellopsis obtusa* (Desv.) J. Gr., *Potamogeton lucens* L., *Potamogeton pectinatus* L., ve *Potamogeton perfoliatus* L. yüzey alanıyla biyokütle arasındaki ilişkiyi matematiksel olarak geliştirmişlerdir. Çıkan sonuçlara göre; *E. canadensis* için 1255 cm^2 , *M. spicatum* için 1205 cm^2 , *N. Obtusa* için 560 cm^2 , *P. lucens* için 653 cm^2 , *P. pectinatus* için 500 cm^2 ve *P. Perfoliatus* için 762 cm^2 dir. Yüzey alanı bitkinin 1 gram kuru ağırlığı için hesaplanmıştır. En düşük yüzey alanı; *N. obtusa* ve *P. pectinatus* iken, en yüksek yüzey alanı; *E. canadensis* ve *M. spicatum*'dur.

Gallagher ve arkadaşları (1997), çözeltideki Remazol Brilliant Red'i adsorplamak üzere, pirinç mantarı türü olan *Rhizopus oryzae* biyomasını kullanmışlar ve biyomasın infrared analizi ile *R. oryzae*'nin Remazol Brilliant Red'i fiziksel yolla %87'ye kadar adsorbe ettiğini göstermişlerdir. Adsorpsiyonun hem Freundlich hem de Langmuir izoterm modeline uyduğunu göstermişlerdir.

Lee ve arkadaşları (1999), Bakır (Cu), Kurşun (Pb), Kadmiyum (Cd) ve Nikel (Ni)'in tek yada çift bileşenlerini içeren atık sularda, sucul bitki *Najas graminea*'yı kullanmışlardır. Kadmiyum'un maksimum adsorpsiyon yoğunluğu Kurşun'un 100 mg/l 'sinin varlığında %50 civarında azalmıştır. Kurşun, Kadmiyum'dan daha güçlü bir adsorpsiyon eğilimi göstermiştir. Çok sayıda katyon/anyonla birlikte atık sulardan metallerin gideriminde etkisi kanıtlanan *Najas graminea* ile Bakır da arıtmışlardır.

Schneider ve arkadaşları (1999), tatlı su bitkisi *Potamogeton lucens*'in inaktif biyokütlesi ile Bakır (Cu(II))'in biosorpsiyonunda maden sektöründe kullanılan kimyasalların etkisini araştırmışlardır. Sonuçlar biyokütle üzerindeki iyon değişimi ile bakır adsorpsiyonunun Bakır/Demir, Bakır/Kalsiyum, veya Bakır/Sodyum'un eşit molardaki konsantrasyonlarından etkilenmediğini göstermiştir. *Potamogeton lucens* biyokütlesi ile adsorpsiyonun çözeltide serbest ağır metal türleri olduğu zaman cilalama fazında atık su arıtımı için uygun olduğu görülmüştür.

Gupta ve arkadaşları (2001), yeşil alg *Spirogyra* türleri ile sulu çözeltilerden Krom (Cr(VI))'un adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Sonuçlar filamentli alg *Spirogyra*

türlerinin biyokütlesi ile çözeltiden Krom(VI)'un adsorpsiyonunu göstermiştir. Maksimum Cr(VI) giderimi, başlangıç konsantrasyonu 5 mg/l'de, 120 dakika içinde ve pH 2'de 14.7×10^3 mg metal/kg biokütle kuru ağırlık olarak bulunmuştur.

Sternberg ve arkadaşları (2002), kesikli, yarı kesikli ve akışlı reaktörlerde bir alg türü olan *Clodophora* kullanılarak Kadmiyum (Cd) giderimini araştırmışlardır. Kesikli ve yarı kesikli testler Cd'un %80-94 giderimini sağlarken, akışlı reaktör içinde Cd'un sadece % 12.7 ($\pm 6,4$)'ü giderilmiştir.

Keskinkan ve arkadaşları (2003), su altında yetişen sucul bitki *Myriophyllum spicatum*'un ağır metal adsorpsiyon özelliklerini incelemişlerdir. *Myriophyllum spicatum*'un adsorpsiyon özellikleri, Kurşun (Pb), Çinko (Zn) ve Bakır (Cu) için araştırılmış ve sonuçlar diğer su altında yetişen sucul bitkilerle karşılaştırılmıştır. Çözeltiden Kurşun, Çinko ve Bakır'ın *Myriophyllum spicatum* tarafından giderildiği gösterilmiştir. İlk kesikli adsorpsiyon çalışmalarında veriler sağlanmış. Maksimum adsorpsiyon kapasiteleri (Q_{max}) Pb(II) için 46.49 mg/g, Zn(II) için 15.59 mg/g ve Cu(II) için 10.37 mg/g olarak tespit edilmiştir. Her bir metal için hız sabitleri alınarak Çinko, Bakır ve Kurşun'un adsorpsiyon kinetikleri de analiz edilmiştir. Su altında yetişen sucul bitki *Myriophyllum spicatum*'un ağır metal gideriminde başarı ile kullanıldığı belirlenmiştir.

Keskinkan ve arkadaşları (2004), bitki türü olan *Ceratophyllum demersum* biyokütlesinin Kurşun (Pb), Çinko (Zn) ve Bakır (Cu) için adsorpsiyonunu araştırmışlar ve sonuçları diğer sucul bitkilerle karşılaştırmışlardır. Kesikli çalışmalardan elde edilen veriler doğrultusunda, sonuçların Langmuir modeline uyum sağladığı belirlenmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (Q_{max}), Pb(II) için 44.8 mg/g, Zn(II) için 13.98 mg/g ve Cu(II) için 6.17 mg/g olarak bulunmuştur.

Savcı (2005), canlı ve inaktif sucul bitki *Myriophyllum spicatum*' un sucul ortamdaki Basic Blue 41 (BB41) boyar maddesine adsorpsiyonunu araştırmış ve canlı bitkinin, inaktif bitkiye oranla BB41 bazik boyar maddesini daha iyi adsorpladığını bulmuştur. İnaktif bitkinin Freundlich izotermine, canlı bitkinin de Langmuir izotermine uyum sağladığını görmüştür. BB41 boyar maddesinin hem canlı hem de inaktif bitki tarafından adsorpsiyon hızlarının yalancı ikinci dereceden hız modeline uyduğunu bulmuştur. Araştırma bulgularında, sucul bitkilerle boyar

maddelerin adsorplanarak sulardan giderilebileceği sonucuna vardığını ifade etmişlerdir.

Gülnaz ve arkadaşları (2006), kurutulmuş aktif çamur kullanarak, Reactive Blue 5 (RB5) boyar maddesinin adsorpsiyonunu çalışmışlardır. pH 2’de, 20°C, 35°C ve 50°C’de yapılan deneylerde sırasıyla, 116, 93 ve 71 mgg⁻¹ adsorpsiyon gerçekleştirilmiştir. Çalışmada yapılan izoterm deneylerinin Langmuir izoterm modeline uyum sağladığı gözlemlenmiştir. Kinetik modellemeler sonucunda ise pseudo-second order ve intraparticle difüzyon modeline uyum sağlandığı görülmüştür.

Adan ve arkadaşları (2007), Demir (Fe) ile desteklenmiş Titanyum dioksit (TiO₂) kullanarak, etidyum bromürün sulu çözeltilerden fotodegradasyon yöntemiyle giderimini araştırmışlardır. Deney sonucunda, ticari Degussa P25 titanyum kullanılarak, EtBr’ün parçalanması ve atık sudaki total organik karbonun ortadan kaldırıldığı saptanmıştır. Böylece, sulu çözeltilerdeki EtBr kalıntılarının ileri oksidasyon teknikleriyle bertaraf edildiği sonucuna varılmıştır.

Özer ve arkadaşları (2008), yeşil alg türü olan *Enteromorpha prolifera* üzerine Nikel (Ni) adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Optimum adsorpsiyon 27°C’de, pH 4.3’te gerçekleşmiştir. 1.2 g/L konsantrasyonda biyomas ve 100 mg/L konsantrasyonda Ni kullanılarak yapılan deneylerde, 120 dakika sonunda 36.8 mg/g Ni adsorpsiyonu sağlanmıştır. Ayrıca adsorpsiyonun Langmuir ve Freundlich izoterm modellemelerine, kinetik modellemenin ise pseudo-second order modeline uyduğu belirlenmiştir.

Ncibi ve arkadaşları (2009), Akdeniz’ de yetişen yeşil alg türü *Enteromorpha* spp. kullanarak metilen mavisi giderimini araştırmışlardır. Deneyler pH 6-10 aralığında gerçekleştirilmiş olup, 5g/L konsantrasyonda biyomas kullanılarak sulu çözeltiden 274 mgg⁻¹ metilen mavisinin adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Yapılan izoterm deneyleri sonucunda ise modellemenin Langmuir izoterm modeline uyduğu tespit edilmiştir.

Carbajo ve arkadaşları (2011), TiO₂ ve Demir (Fe)’le desteklenmiş TiO₂ katalizörleri ile hidrojen peroksit (H₂O₂) kullanarak, etidyum bromür degradasyonu sağlamışlardır. Deney sonucunda bu tekniğin EtBr radikallerini oldukça güçlü

şekilde azalttığı görülmüştür. Ayrıca %80 oranında total organik karbon dönüşümü gerçekleştirildiği sonucuna varılmıştır.

Gülnaz ve arkadaşları (2011), sucul makrofit *Potamogeton crispus* ile sulu çözeltilerden Reactive Red 198 (RR198) giderimi çalışmışlardır. 20°C’de, nötr, asidik ve alkali ortamda yapılan deneyler sonucunda, maksimum adsorpsiyon kapasitesi (Q_{max}) sırasıyla 14.3, 26.8 ve 44.2 mgg^{-1} olarak belirlenmiştir. Ayrıca, kinetik modellemelerin, pseudo-second order ve intraparticle difüzyon modeline uyum sağladığı gözlemlenmiştir.

Zhang ve arkadaşları (2012), Bor (B)’la desteklenmiş elmas kullanarak, anodik oksidasyon yöntemiyle etidyum bromür giderimi çalışmışlardır. Çalışma sonucunda, pH 6.2’de 60 dakika sonunda, %80.2 renk, %29.7 KOİ giderimi sağlanmıştır. Ayrıca kinetik modellemenin, pseudo-first order modeline uyduğu tespit edilmiştir.

Sun ve arkadaşları (2013), *Enteromorpha prolifera*’dan elde edilmiş aktif karbon üzerine reaktif boyaların adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Reactive Red 23 (RR23), Reactive Blue 171 (RB171) ve Reactive Blue 4(RB4) boyları kullanılarak yapılan deneylerde optimum pH aralığı 4.5-6 olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi ise sırasıyla, 59.88, 71.94 ve 131.93 mgg^{-1} olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon izoterminin Freundlich modeline, kinetik modellemelerin ise pseudo-second order ve intraparticle difüzyon modeline uygun olduğu saptanmıştır.

Zhao ve arkadaşları (2014), tuzlu su makrofiti olan *Enteromorpha* spp. polisakkaritlerini kullanarak yeni bir koagülant oluşturmuş ve boya içeren atık suların iyileştirilmesini sağlamışlardır. Çalışmalar için optimum pH aralığı 6-8 olarak belirlenmiş olup Aliminyum klorit ($AlCl_3$) ile *Enteromorpha* spp. polisakkaritlerinin kombinasyonu sonucunda, gözle görünür bir şekilde boya giderimi sağlanmıştır.

3. MATERYAL VE METOD

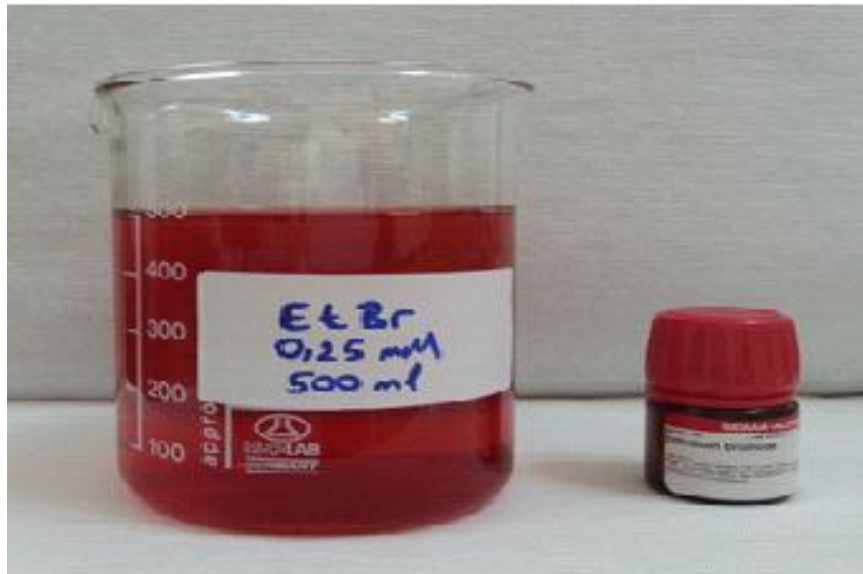
3.1. Materyal

3.1.1. Çalışmada Kullanılan Adsorbentler

Sıvı çözeltilerden etidyum bromürün adsorpsiyonla uzaklaştırılması için kullanılacak *Potamogeton crispus* örnekleri, Adana-Tuzla mevki, Tabaklı köyü yakınındaki direnaj kanallarından 2013 Mayıs-Ağustos aylarında toplanmıştır. *Enteromorpha* spp. örnekleri ise, Mersin limanı marina girişinden 2013 Mart-Nisan aylarında toplanmıştır.

3.1.2. Çalışmada Kullanılan Boyar Madde

Adsorpsiyon deneylerinde kullanılan etidyum bromür (3,8-Diamino-5-etil-6-fenilfenantridin bromür) Sigma (E8751-1G~%95) firmasından temin edilmiştir. Farklı konsantrasyonlardaki boya çözeltileri, saf su kullanılarak hazırlanmış ve stok boya çözeltisinin, belli oranlarda seyreltilmesiyle elde edilmiştir.



Şekil 3.1. Etidyum bromür çözeltisi 0.25mM (solda) ve EtBr (sağda)

3.2. METOD

3.2.1. Bitkilerin Hazırlanması

Enteromorpha spp. ve *Potamogeton crispus* örnekleri laboratuvara getirildikten sonra yıkanıp temizlenen numuneler, klima karşısına yerleştirilen kurutma kağıtları üzerine alınarak, fazla nemin uzaklaşması sağlanmış, daha sonra örnekler 24-48 saat boyunca sabit kuru ağırlığa gelinceye kadar 60°C’de etüvde kurutulmuştur.



Şekil 3.2. *Potamogeton crispus* bitkisinin farklı partikül çaplarına ait kurutulmuş örnekleri (solda: 150 mesh altı, ortada: 150 mesh, sağda: 30/35 mesh)

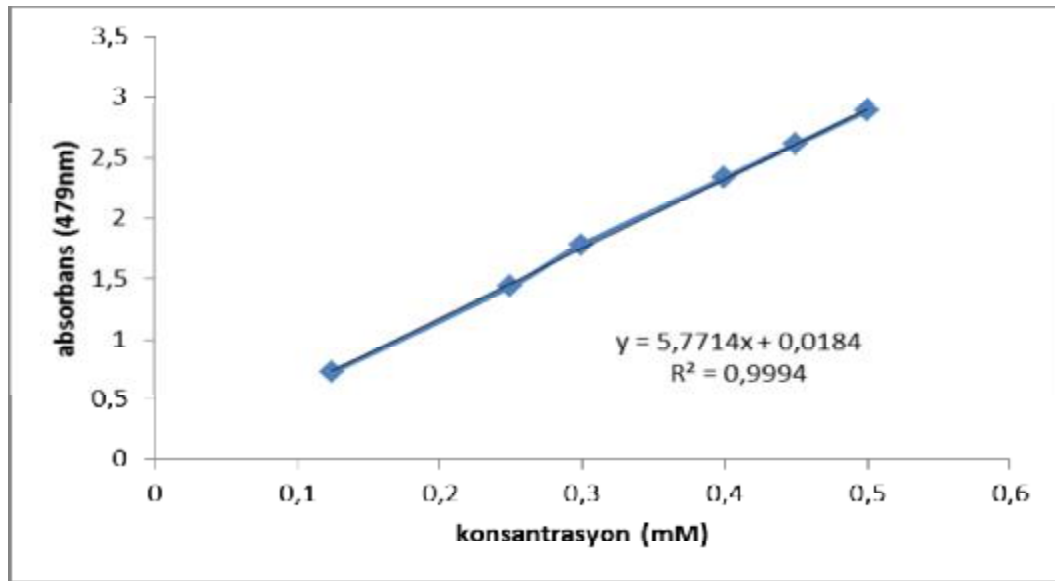


Şekil 3.3. *Enteromorpha* spp. bitkisinin farklı partikül çaplarına ait kurutulmuş örnekleri (solda: 150 mesh altı, ortada: 150 mesh, sağda: 30/35 mesh)

Partikül çaplarının hazırlanması işleminde ise, etüvde sabit ağırlığa kadar kurutulmuş numuneler, 30/35 ve 150 mesh çaplı eleklerden elenmiştir. Çalışmada kullanılan biyomas, 30/35 mesh elek altı, 30/35–150 mesh elek üstü ve 150 mesh elek altı olmak üzere 3 partikül çapına ayrılarak kullanılmıştır.

3.2.2. Boya Çözeltilerinin Hazırlanması ve Kalibrasyon Eğrisi

Stok boya çözeltileri, 0.5188gr boyanın 250ml saf suda çözülmesiyle 5mM olarak hazırlanmıştır. Hazırlanan stok çözeltinin çalışmada kullanılan konsantrasyonları $M_1.V_1=M_2.V_2$ formülüne göre hesaplanarak hazırlanmıştır.

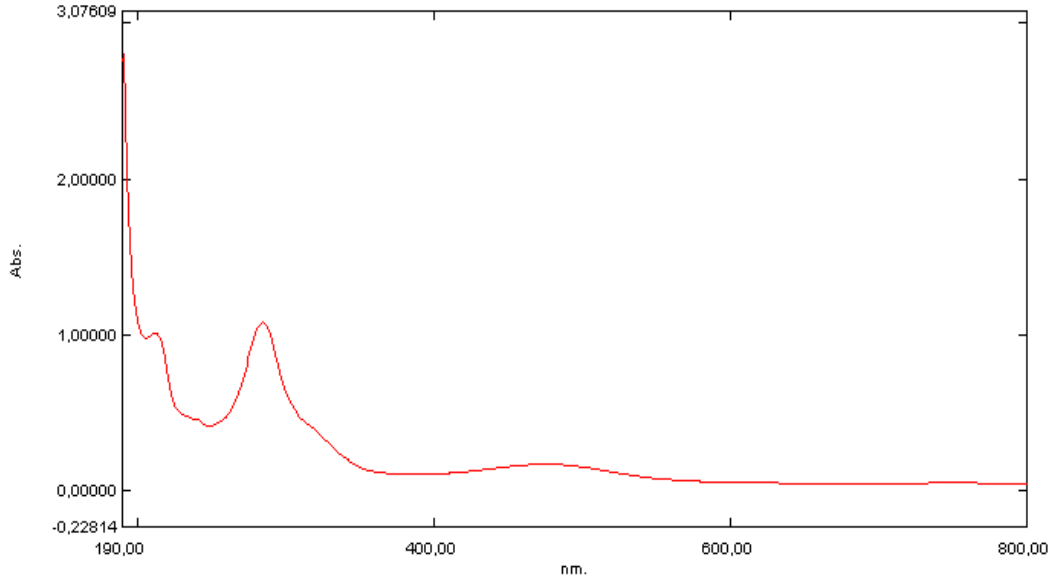


Şekil 3.4 EtBr'ün adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan kalibrasyon eğrisi

Kalibrasyon eğrisinin hazırlanması işleminde, çalışmada adsorpsiyon öncesi ve sonrası boya konsantrasyonlarının belirlenmesinde, boyanın farklı çözeltilerinden hazırlanan kalibrasyon eğrisinden faydalanılmıştır.

Kalibrasyon eğrisi çıkarılırken, 0.6, 0.5, 0.45, 0.4, 0.3, 0.25 ve 0.125mM konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltiler, 479nm'de saf suya karşı okunarak, çıkan değerlerin konsantrasyona karşı grafiği çizilmiştir.

Kalibrasyon eğrisinin regresyon analizinden elde edilen $y=ax+b$ ($R=0,999$) formülünden yararlanılarak hesaplamalar yapılmıştır.



Şekil 3.5 EtBr'ün adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan UV spektrumu

3.2.3. Adsorpsiyon Çalışmaları

3.2.3.1. Adsorpsiyon Üzerine pH Etkisi

Adsorpsiyon üzerine pH'ın etkisi farklı pH aralıklarında (2-7) belirlenmiştir. 0.1gr biyomas 100ml daha önceden pH'sı ayarlanmış 0.25mM boya çözeltisine ilave edilerek 20°C' de, 120rpm de orbital shakerda (Edmund Buhler KI15) 18 saat süreyle çalkalamaya bırakılmış, 18 saat sonra numuneler 0.22 mikrometre membran filtreden süzülerek tüplere alınmış ve 479nm'de UV spektrofotometrede absorbans ölçümleri yapılmıştır. Ölçümler sonucunda çözeltide kalan boya miktarı, kalibrasyon eğrisinden elde edilen formülde yerine konularak çözeltide kalan boyanın konsantrasyonu belirlenmiştir.

3.2.3.2. Boya Konsantrasyonunun Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

Etidyum bromürün adsorpsiyonu zamana bağlı olarak ve 3 farklı boya konsantrasyonunda (0.25, 0.19, 0.125mM) belirlenmiştir. Çalışmada zamanın adsorpsiyon üzerine etkisi 0, 1, 5, 10. dakika ve 10'ar dakika aralıklarla 240. dakikaya kadar alınan numuneler ile belirlenirken, boya konsantrasyonunun etkisi 0.25, 0.19, 0.125mM konsantrasyonlardaki 800ml boya çözeltisinde 0.8'er gr

biyomas eklenerek, konsantrasyonun batch adsorpsiyon şeklinde 120rpm karıştırma hızında belirlenmiştir.

3.2.3.3. Partikül Çapının Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

Enteromorpha spp. ve *Potamogeton crispus* örneklerinin biyomas partikül çaplarının adsorpsiyon üzerine etkisi, 30/35 mesh, 30/35–150 mesh ve 150 mesh altı olmak üzere 3 partikül çapı kullanılarak belirlenmiştir. Partikül çapı ile yapılan çalışma, 800ml, 0.25mM boya çözeltisinde, 0.8gr biyomas konsantrasyonunda zamana bağlı olarak yapılmış olup, belirli zaman aralıklarında alınan numuneler filtreden geçirilerek tüplere alınmış ve 479nm’de UV spektrofotometrede absorbans ölçümleri yapılmıştır. Ölçümler sonucunda çözeltide kalan boya miktarı, kalibrasyon eğrisinden elde edilen formülde yerine konularak çözeltide kalan boyanın konsantrasyonu belirlenmiştir.

3.2.4. İzoterm Çalışmaları

Adsorpsiyon üzerine sıcaklığın etkisi 20, 30 ve 40°C’de belirlenmiştir. Farklı konsantrasyonlarda (0.6, 0.5, 0.45, 0.4, 0.3, 0.25 ve 0.125mM) hazırlanan 200ml boya çözeltisi içerisine 0.2gr biyomas eklenerek, 20, 30 ve 40°C’ de 120rpm’de orbital shakerda 18 saat çalkalamaya bırakılmış, 18 saat sonra numuneler filtreden geçirilerek tüplere alınmış ve 479nm’de UV spektrofotometrede absorbans ölçümleri yapılmıştır. Ölçümler sonucunda çözeltide kalan boya miktarı, kalibrasyon eğrisinden elde edilen formülde yerine konularak çözeltide kalan boyanın konsantrasyonu belirlenmiştir.

3.2.5. Çalışmada Kullanılan Boyar Maddelerin ve Adsorpsiyon Sonrasında Oluşan Atıkların Bertaraf Edilmesi

Çalışmalarda kullanılan boyar maddeler, siyah 2.5lt’lik şişelerde karıştırılarak, laboratuvarında bulunan ozonlama sisteminde 30 dakika süre ile

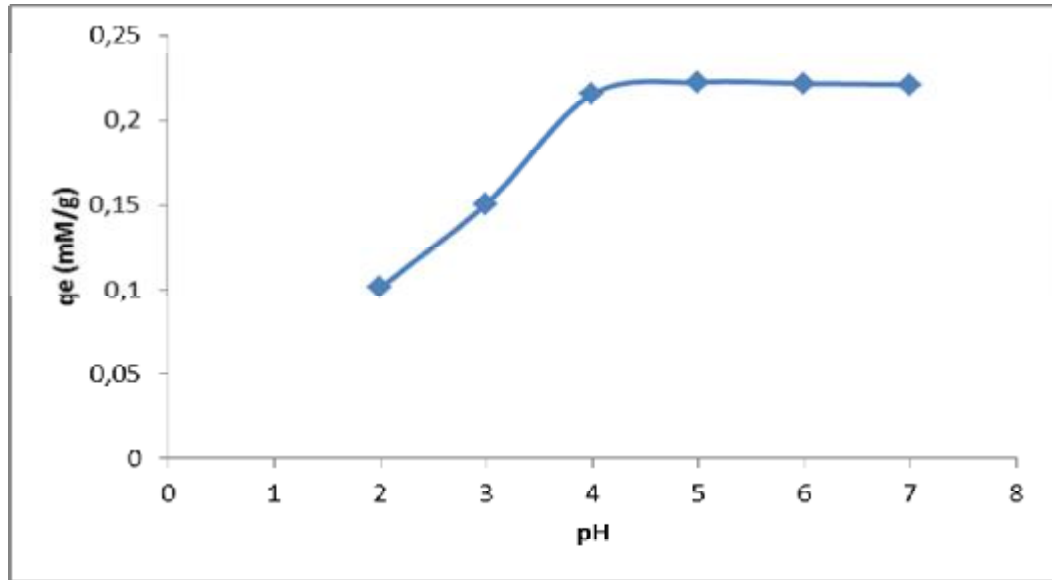
ozonlandıktan sonra, 1000ml boya çözeltilisi üzerine 100ml ticari Hipoklorit eklenerek bir gece muamele edilmiş ve lağıma dökülmüştür.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Adsorpsiyon Üzerine pH Etkisi

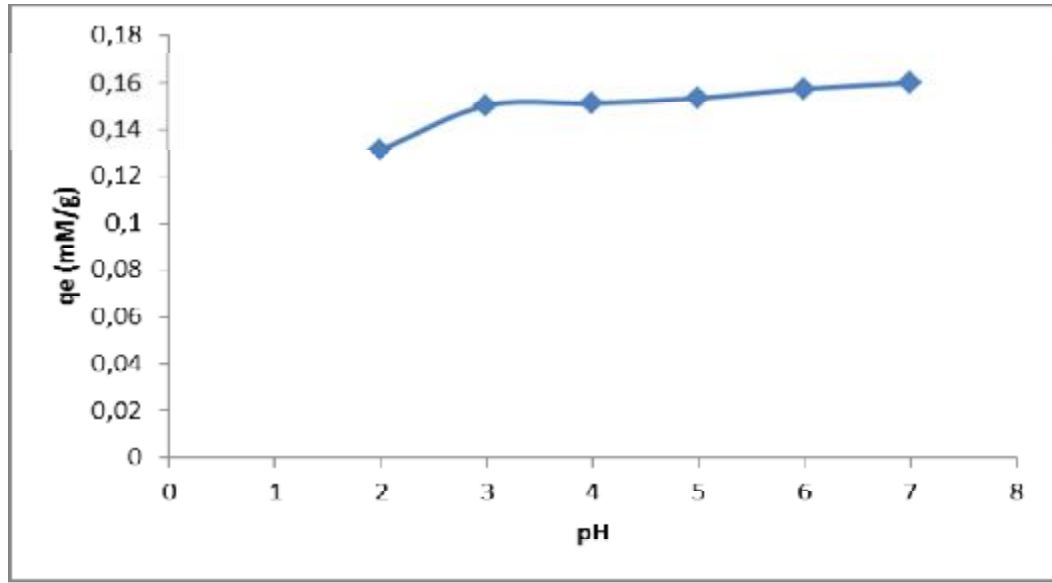
Boya adsorpsiyonunun en belirleyici parametresi olan çözeltinin pH değerinin, adsorpsiyon mekanizmasına çok büyük etkisi vardır. pH, çözelti ve çözeltideki adsorbent-adsorbat arasındaki yük dengesi üzerinde etkili olmaktadır. Çözeltideki adsorbent yüzeyindeki pozitif ve negatif yüklü bölgelerin pH'a bağlı olarak değişimi gerçekleşmektedir. pH'nın, çözeltideki adsorbent ZPC değerlerinin altında olması, biyomasın pozitif yüklenmesini sağlamaktadır. pH'ın, çözeltideki adsorbent ZPC değerlerinin üzerinde olması durumunda ise, biyomas negatif yüklü olmaktadır. Bu nedenle kullanılan makrofitler ortam pH değerinin azalmasıyla protonlanmış ve boyayı tutmuştur (Aksu ve Tezer, 2005).

Çalışmada pH'nın adsorpsiyon üzerine etkisi, 0.25mM boya çözeltisinde pH 2-7 arasında belirlenmiştir. pH 2'de biyomasın adsorpsiyon kapasitesi düşükken, pH 3 ve 7 arasında adsorpsiyonda çok fazla bir değişim gözlenmemiştir. Şekil 4.1 ve 4.2'de adsorpsiyon üzerine pH'nın etkinliğinin değerleri verilmiştir.



Şekil 4.1 *Potamogeton crispus* üzerine pH'ın etkisi (0.25mM, 20°C, 150 mesh altı)

Potamogeton crispus üzerine etidyum bromürün adsorpsiyonu çalışmalarında pH'ın etkinliğini araştırmak için yapılan deneyler sonucunda, pH 2'de 0.1mM boya adsorpsiyonu gözlenirken, pH 3'te 0.15mM, pH 4'te 0.21mM, pH 5'te 0.22mM, pH 6'da 0.22mM ve pH 7'de 0.22mM boya adsorpsiyonu gözlenmiştir. *Potamogeton crispus* üzerine etidyum bromürün adsorpsiyonla % giderimi pH 2-7 için sırasıyla; %40, %60, %86, %89, %88 ve %88 olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.2 *Enteromorpha* spp. üzerine pH'ın etkisi (0.25mM, 20°C, 150 mesh altı)

Enteromorpha spp. üzerine etidyum bromürün adsorpsiyonu çalışmalarında pH'ın etkinliğini araştırmak için yapılan deneyler sonucunda ise, pH 2'de 0.13mM boya adsorpsiyonu gözlenirken, pH 3'te 0.15mM, pH 4'te 0.15mM, pH 5'te 0.15mM, pH 6'da 0.15mM ve pH 7'de 0.16mM boya adsorpsiyonu gözlenmiştir. *Enteromorpha* spp. üzerine etidyum bromürün adsorpsiyonla % giderimi ise, pH 2-7 için sırasıyla; %52, %60, %60, %61, %63 ve %64 olarak belirlenmiştir.

Adsorpsiyon çalışmalarında pH'ın etkisi başlangıç pH'ı şeklinde çalışılmış olup, adsorpsiyon süresince pH'ın yükseldiği görülmektedir. Bu yükseliş ile birlikte, başlangıç pH'ında, boyanın negatif yüklü Br⁻ kısmı pozitif yüklü biyomasa bağlanırken, pH'ın artışı ile boyanın pozitif yüklü etidyum kısmı da

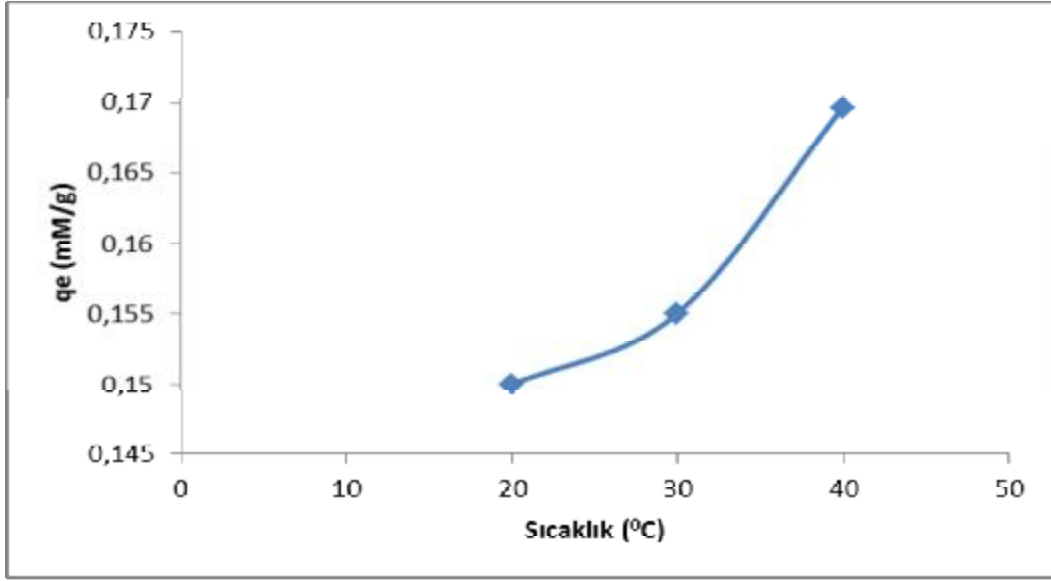
biyomasta bulunan negatif yüklere bağlanmaktadır. Daha yüksek pH'larda adsorpsiyondan ziyade pH'a bağlı olarak çökelmeler meydana gelmektedir. Zira, ZPC'a göre, biyomas pH 3 civarında nötr yüke sahiptir. Bu nedenle çalışmalarda, hem çözülmüş boyanın hem de adsorpsiyonun olduğu pH 3 tercih edilmiştir. Benzer bir sonuç Saygıdeğer ve ark., (2005)'nin çalışmalarında, yüksek pH'ta metal iyonlarının çökmesi şeklinde görülmüştür.

4.2. Sıcaklığın Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

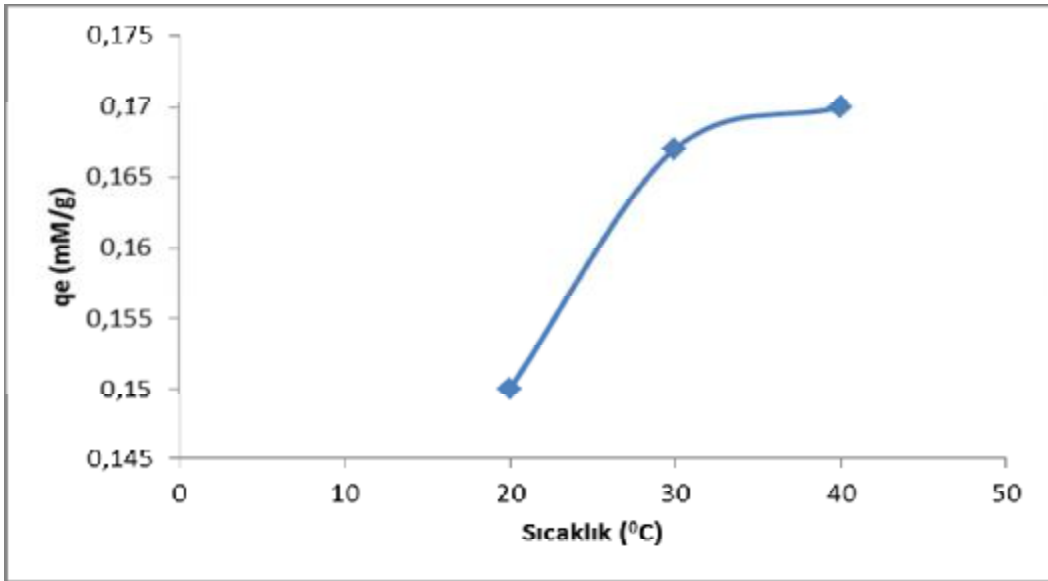
Adsorpsiyon üzerine sıcaklık, taneciklerin hareketleri ve adsorpsiyon mekanizmasının endotermik veya ekzotermik olma durumuna göre oldukça önemli ölçüde etki etmektedir. Eğer adsorpsiyon ekzotermik ise, ortam sıcaklığı azaldıkça adsorpsiyon kapasitesi artacaktır. Bunun aksine, adsorpsiyon endotermik ise sıcaklık artışı ile birlikte adsorpsiyon kapasitesi artacaktır.

Çalışmada sıcaklığın etkisi 20, 30 ve 40°C'de belirlenmiş olup, *Potamogeton crispus* için 20°C'de 0.15mMg⁻¹ etidyum bromür adsorbe olurken, 30°C'de 0.155mMg⁻¹ ve 40°C'de 0.17mMg⁻¹ etidyum bromür adsorpsiyonu gerçekleşmiştir.

Enteromorpha spp. üzerine ise, 20°C'de 0.15mMg⁻¹ etidyum bromür adsorbe olurken, 30°C'de 0.167mMg⁻¹ ve 40°C'de 0.17mMg⁻¹ etidyum bromür adsorpsiyonu gerçekleşmiştir.



Şekil 4.3 *Potamogeton crispus* üzerine sıcaklığın etkisi (pH 3, 0,25mM, 150 mesh altı)



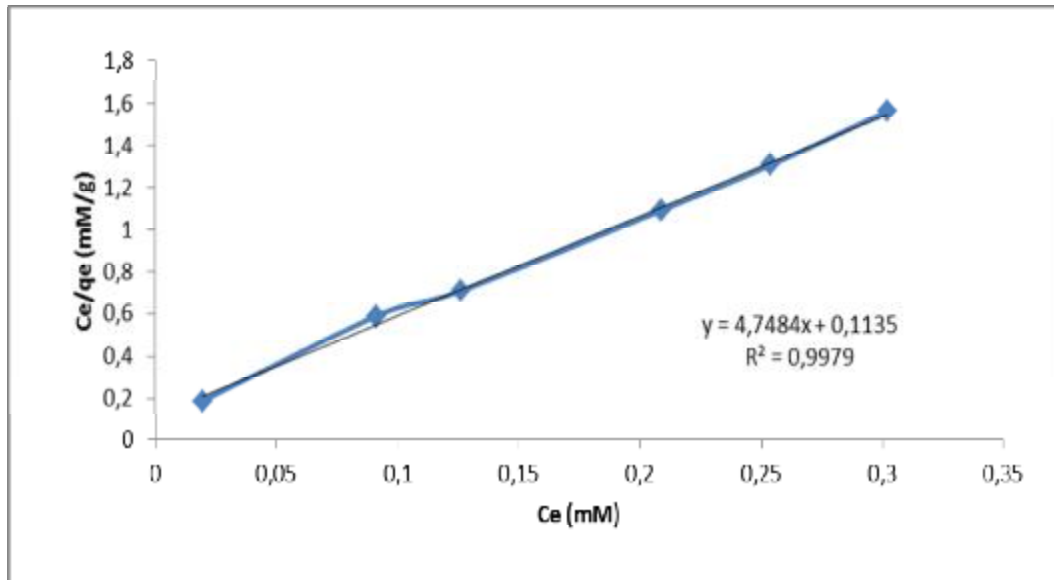
Şekil 4.4 *Enteromorpha* spp. üzerine sıcaklığın etkisi (pH 3, 0,25mM, 150 mesh altı)

Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'te görüldüğü gibi, sıcaklığın 20°C'den 40°C'ye artmasıyla birlikte *Potamogeton crispus* ve *Enteromorpha* spp. biyomaslarının adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır. Bu da tepkimenin endotermik şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. Benzer bir sonuç Rammel ve ark., (2011) tarafından *Chaetophora elegans* alg türü üzerine kristal viyole adsorpsiyonu çalışmasında elde edilmiştir.

4.3. Adsorpsiyon İzotermi

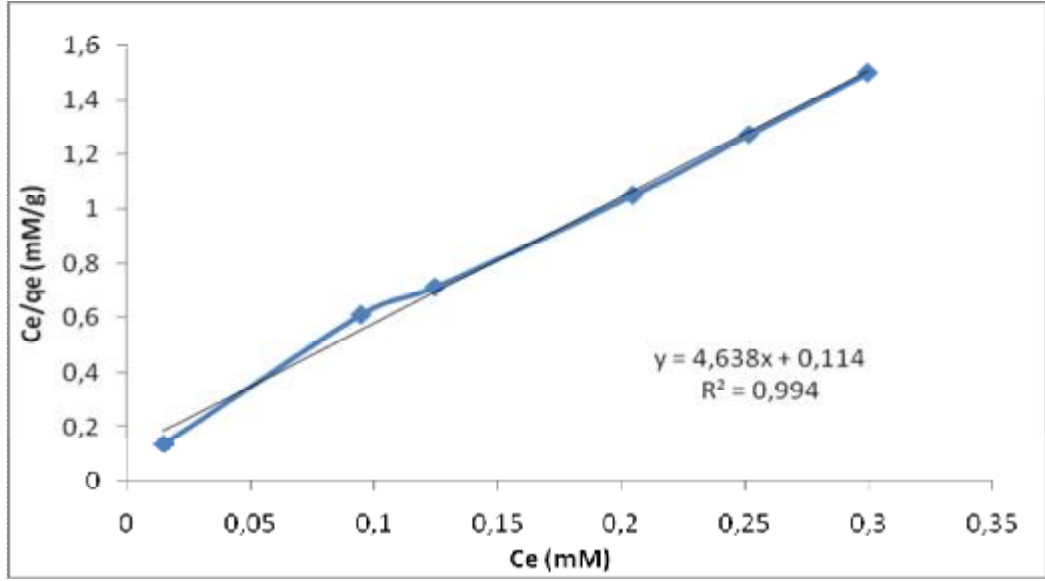
Adsorpsiyon izotermi, mühendislik uygulamaları ve çalışmanın modellenmesi açısından önemli teorik hesaplamalardır. Adsorpsiyon izotermi en yaygın kullanılan modellemeler, Langmuir adsorpsiyon izoterminin ve Freundlich adsorpsiyon izoterminin olmasıdır. Bu çalışmada her iki modellemenin uygunluğu deneysel veriler ile karşılaştırılarak, adsorpsiyon izoterminin belirlenmiştir.

İzoterm çalışmaları 0.125-0.5mM etidyum bromür konsantrasyonlarında, 20,30 ve 40°C sıcaklıklarda belirlenmiştir.



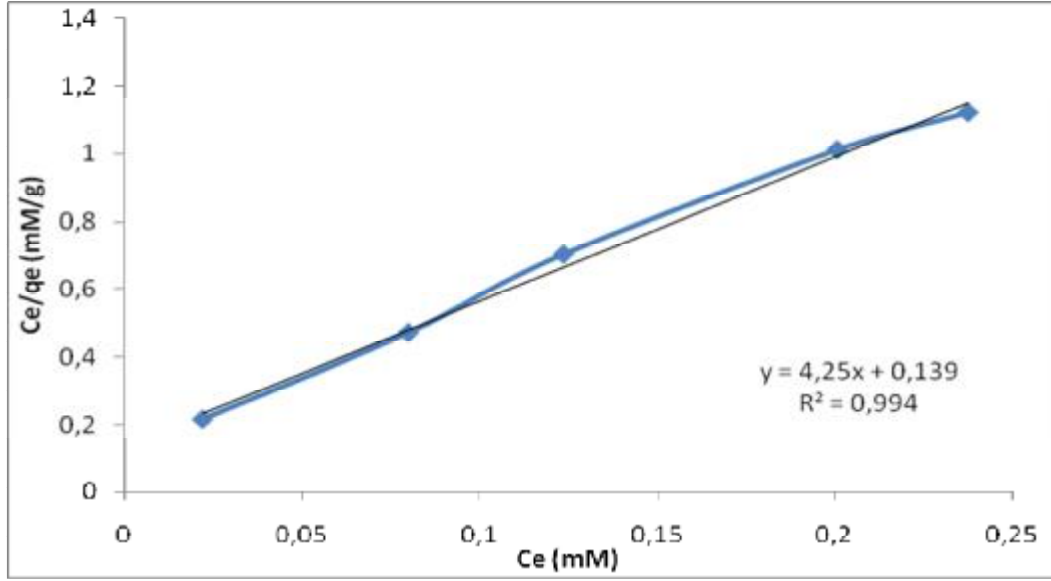
Şekil 4.5 *Potamogeton crispus* bitkisinin 20 derece Langmuir izoterm sonuçları (0.125-0.5mM, pH 3, 150 mesh altı)

Şekil 4.5' te görüldüğü gibi, 20°C sıcaklıkta yapılan deneylerde, 0.125, 0.25, 0.3, 0.4, 0.45 ve 0.5mM konsantrasyonlardaki etidyum bromür adsorpsiyonu sırasıyla, 0.1, 0.15, 0.17, 0.19, 0.19 ve 0.19mM olarak belirlenmiştir. Etidyum bromürün adsorpsiyonla % giderimi ise, sırasıyla, %80, %62, %59, %47, %44 ve %38 olarak bulunmuştur. En düşük konsantrasyonda %80 adsorpsiyon gözlenirken, en yüksek konsantrasyonda %38 adsorpsiyon gözlenmiştir. Buna göre, konsantrasyonun düşmesiyle birlikte adsorpsiyon kapasitesinin arttığı belirlenmiştir.



Şekil 4.6 *Potamogeton crispus* bitkisinin 30 derece Langmuir izoterm sonuçları (0.125-0.5mM, pH 3, 150 mesh altı)

Şekil 4.6’da görüldüğü gibi, 30°C sıcaklıkta yapılan deneylerde, 0.125, 0.25, 0.3, 0.4, 0.45 ve 0.5mM konsantrasyonlardaki EtBr adsorpsiyonu sırasıyla, 0.11, 0.15, 0.17, 0.19, 0.19 ve 0.2mM olarak belirlenmiştir. EtBr’ün % giderimi ise sırasıyla, %88, %60, %56, %47, %44 ve %42 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlara göre, en düşük konsantrasyonda %88 adsorpsiyon gözlenirken, en yüksek konsantrasyonda %42 adsorpsiyon gözlenmiştir. Dolayısıyla konsantrasyonun düşmesiyle birlikte adsorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmüştür.



Şekil 4.7 *Potamogeton crispus* bitkisinin 40 derece Langmuir izoterm sonuçları (0.125-0.45mM, pH 3, 150 mesh altı)

Şekil 4.7’de görüldüğü gibi, 40°C sıcaklıkta yapılan deneylerde, 0.125, 0.25, 0.3, 0.4 ve 0.45mM konsantrasyonlardaki EtBr adsorpsiyonu sırasıyla, 0.1, 0.16, 0.17, 0.19 ve 0.21mM olarak belirlenmiştir. EtBr’ün % giderimi ise sırasıyla, %80, %66, %58, %47 ve %46 olarak bulunmuştur. Buna göre, en düşük konsantrasyonda %80 adsorpsiyon gözlenirken, en yüksek konsantrasyonda %46 adsorpsiyon gözlenmiştir. Yani, konsantrasyonun düşmesiyle birlikte adsorpsiyon kapasitesinde artış meydana gelmiştir.

Bu sonuçlara göre, düşük konsantrasyondan yüksek konsantrasyona gidildikçe % adsorpsiyon kapasitesi yani boya giderimi azalmaktadır. Bunun nedeni, düşük konsantrasyonda EtBr’ün, biyomas üzerinde bağlanma yüzeylerinin fazla olmasından dolayı, bağlanan boya ile biyomas yüzeyi tam olarak doygunluğa ulaşmamıştır. Ancak, yüksek konsantrasyonda, biyomasın boya bağlayacak yüzeyleri tam olarak doygunluğa ulaştığı için, adsorbe olan boya miktarının, %’sel olarak düşük konsantrasyonlara göre daha düşük olduğu görülmektedir.

Biyomasın yüzeyindeki boyanın bağlanabileceği tüm aktif bölgeler aynı olup, kritik denge konsantrasyonundan sonra bağlanabilen boya miktarı değişim göstermemektedir.

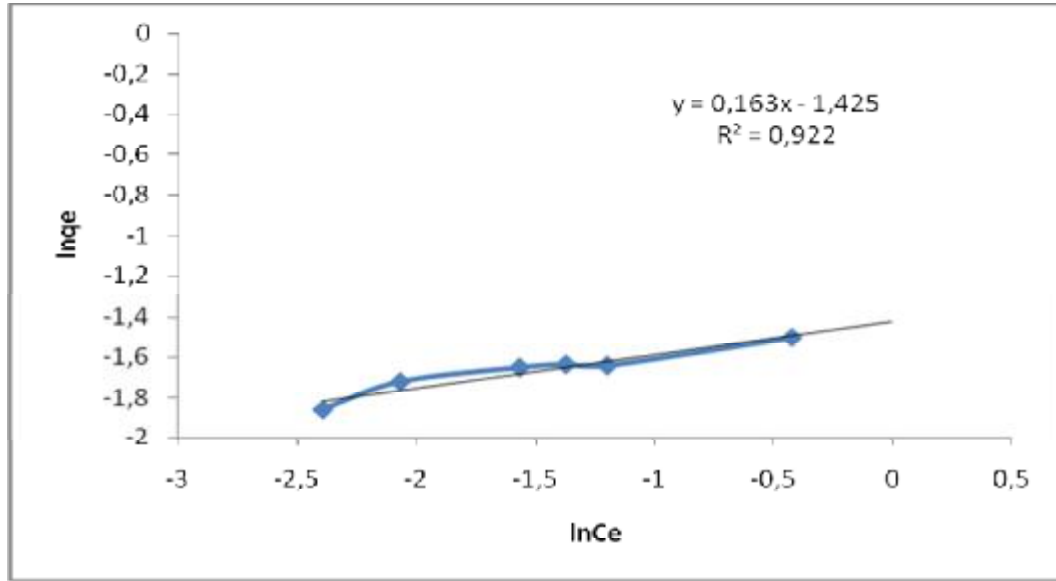
Çizelge 4.1'deki Langmuir izoterm parametreleri ve maksimum EtBr adsorpsiyon değerlerine göre, sıcaklığın 20°C'den 40°C'ye artmasıyla birlikte a_L ve K_L değerleri azalmıştır. Bunun yanında, 20°C'den 40°C'ye gidildikçe Q_{max} değerlerinde sürekli bir artış gözlenmektedir.

a_L ve K_L değerlerindeki artış ve azalışlara bağlı olarak, EtBr'ün adsorpsiyon yeteneğinin arttığını veya azaldığını söyleyebiliriz. Ayrıca deneyler sonucunda çok yüksek korelasyon katsayıları elde edilmiştir. Bu sonuç, sıcaklığın artmasıyla birlikte adsorplanan boya miktarının arttığını göstermektedir.

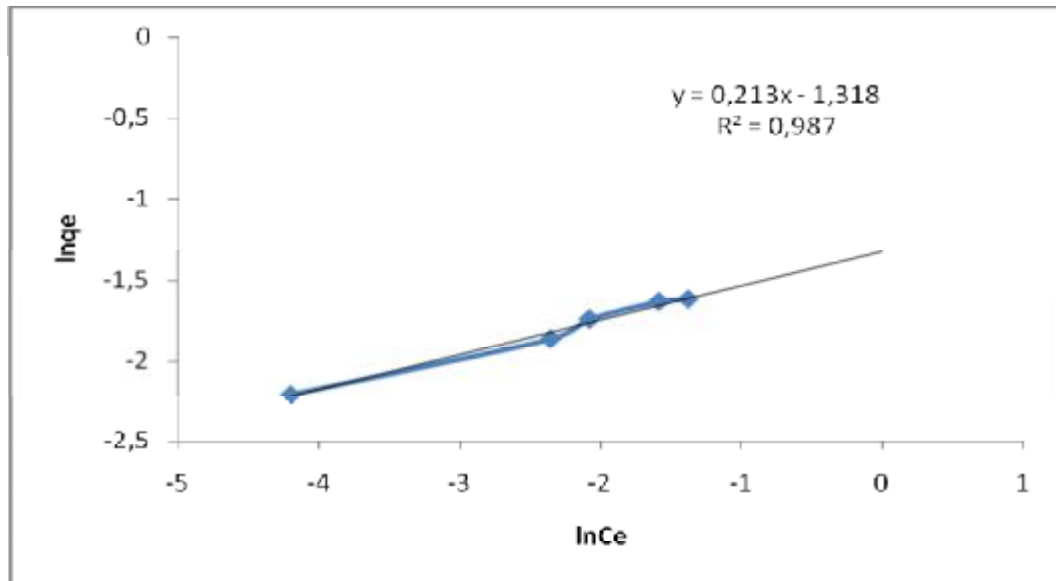
Çizelge 4.1 *Potamogeton crispus* bitkisinin Langmuir izoterm parametreleri ve maksimum EtBr adsorpsiyon değerleri

Sıcaklık (°C)	a_L (L/mM ⁻¹)	K_L (L/g ⁻¹)	R^2	Q_{max} (mMg ⁻¹)
20	41,83612	8,810573	0,998	0,210597
30	40,58268	8,748906	0,994	0,215582
40	30,37884	7,147963	0,994	0,235294

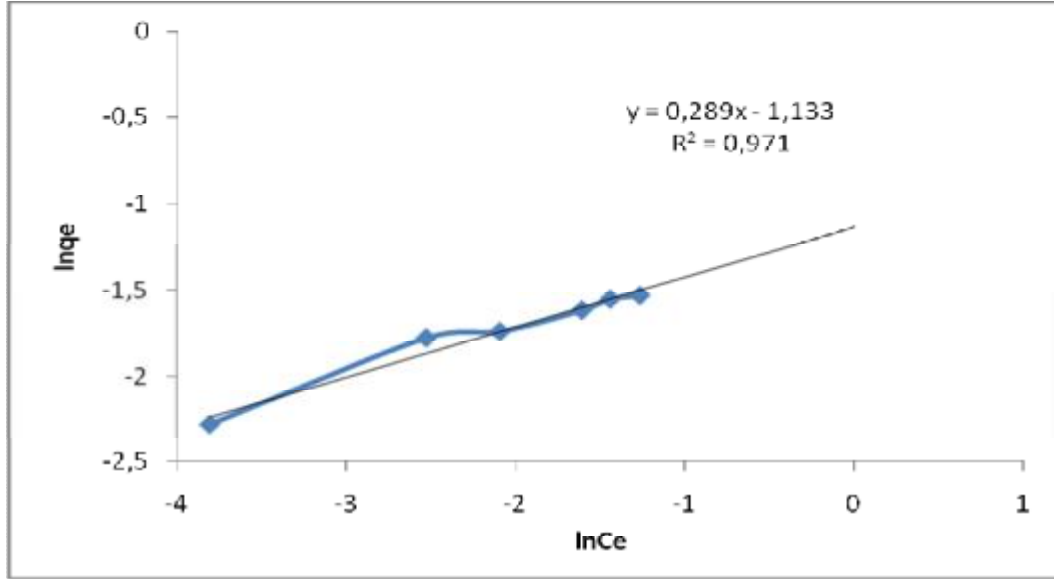
Langmuir izoterm çalışmasında, sıcaklığın 20°C'den 30°C'ye artmasıyla birlikte adsorpsiyon kapasitesi %2 artarken, sıcaklığın 30°C'den 40°C'ye artmasıyla adsorpsiyon kapasitesi %9 artış göstermiştir. Sıcaklığın 20°C'den 40°C'ye çıkmasıyla birlikte ise, adsorpsiyon kapasitesinin %11 arttığı gözlenmektedir. Bu durum, adsorpsiyonun egzo-endo termik bir reaksiyon olduğunu ve sıcaklığın artmasıyla birlikte adsorpsiyonun arttığını göstermektedir.



Şekil 4.8 *Potamogeton crispus* bitkisinin 20 derece Freundlich izoterm sonuçları (0.125-0.5mM, pH 3, 150 mesh altı)



Şekil 4.9 *Potamogeton crispus* bitkisinin 30 derece Freundlich izoterm sonuçları (0.125-0.5mM, pH 3, 150 mesh altı)



Şekil 4.10 *Potamogeton crispus* bitkisinin 40 derece Freundlich izoterm sonuçları (0.125-0.45mM, pH 3, 150 mesh altı)

Çizelge 4.2 *Potamogeton crispus* bitkisinin Freundlich izoterm parametreleri ve maksimum EtBr adsorpsiyon değerleri

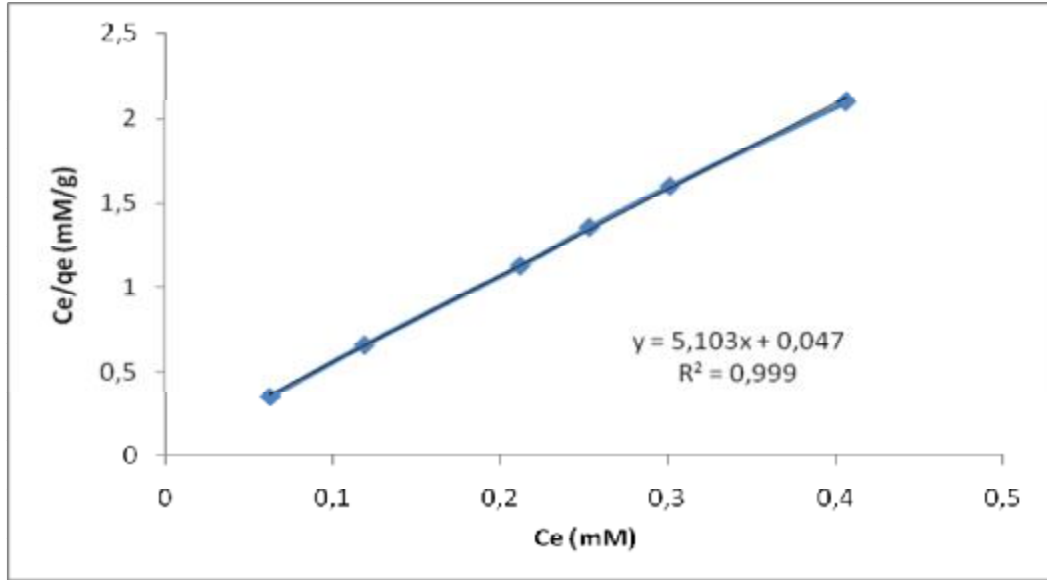
Sıcaklık (°C)	n	K_f	R^2
20	6,131208	0,2404	0,922
30	4,677268	0,3203	0,987
40	3,453039	0,3218	0,971

Freundlich izoterm grafikleri Şekil 4.8, Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'da verilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda, Freundlich izoterm sabitleri Çizelge 4.2'de görülmektedir.

Sıcaklığın 20°C'den 40°'ye artmasıyla birlikte Freundlich sabitleri, n ve K_f değerlendirildiğinde, n değerlerinin azaldığı buna karşın K_f değerlerinin arttığı görülmektedir. Bu durum, etidyum bromürün biyomas tarafından etkin olarak adsorplanabilirliğini göstermektedir. Bu sonuçlara göre; sıcaklığın 20°C'den 40°C'ye artışı sonucu adsorbent yüzeyindeki fonksiyonel grup sayısının artmasıyla, adsorpsiyon veriminde artış gözlenmiştir. Benzer bir sonuç Savcı (2005)'nin çalışmasında gözlemlenmiştir. Çalışmada, canlı *Myriophyllum spicatum* bitkisinin Basic Blue 41 sistemi için n değerinin birden büyük olduğu görülmüştür. Bu durumun ise, Basic Blue 41 bazik boyar maddesinin canlı

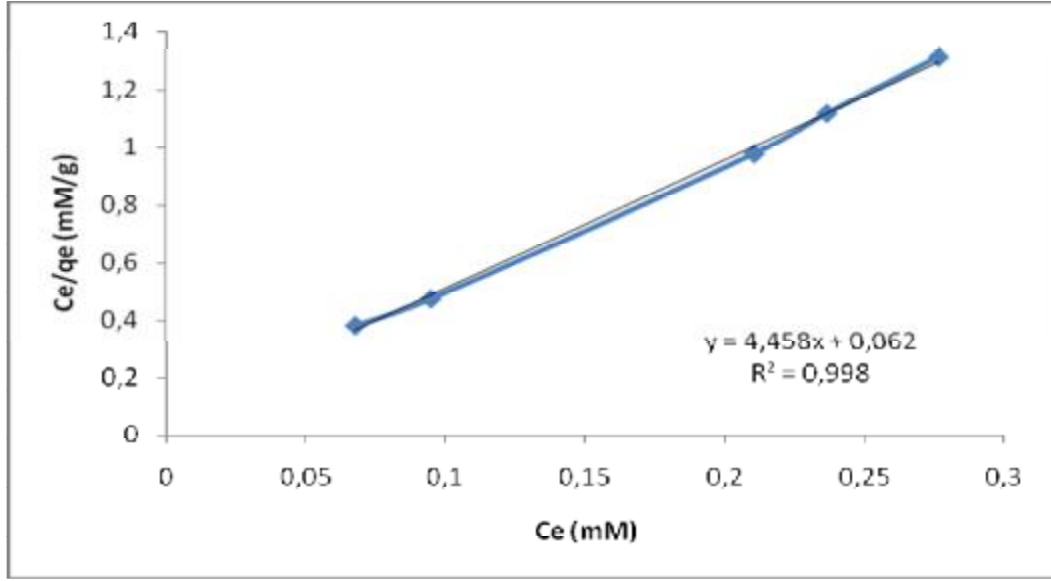
Myriophyllum spicatum biyoması tarafından etkin olarak adsorplanabildiğini ifade etmektedir.

Potamogeton crispus bitkisi kullanılarak yapılan adsorpsiyon izoterm deneyleri sonucunda, korelasyon katsayılarına bakılarak sistemin Langmuir izotermine olan uygunluğunun, Freundlich izotermine olan uygunluğundan daha iyi olduğu görülmüştür. Benzer bir sonuç, Gülnaz ve ark., (2011) tarafından, *Potamogeton crispus* üzerine Reactive Red 198 boyar maddesinin adsorpsiyonu çalışmasında elde edilmiştir.



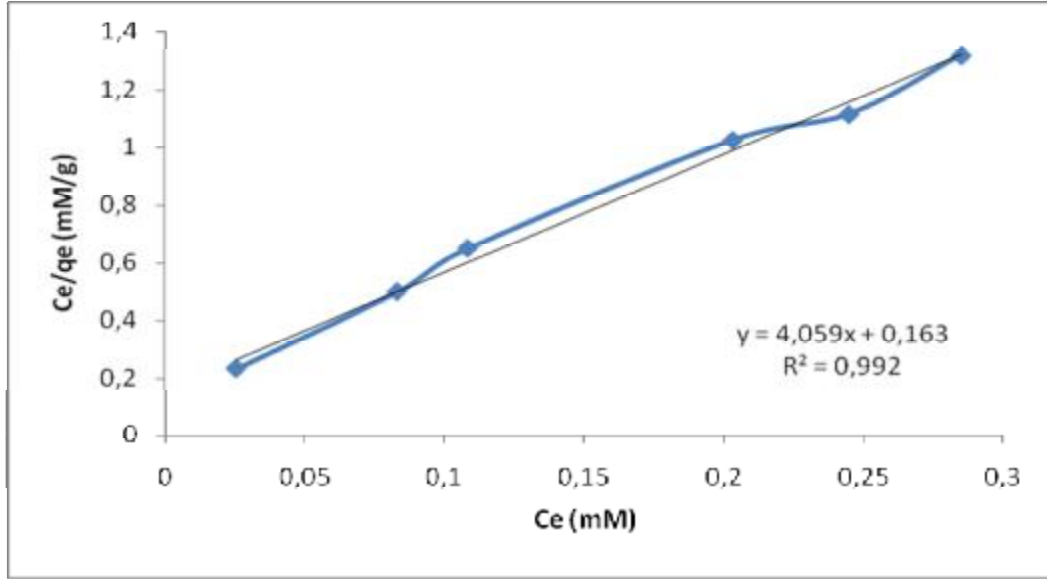
Şekil 4.11 *Enteromorpha* spp. bitkisinin 20 derece Langmuir izoterm sonuçları (0.125-0.5mM, pH 3, 150 mesh altı)

Şekil 4.11’de görüldüğü gibi, 20°C sıcaklıkta yapılan deneylerde, 0.125, 0.25, 0.3, 0.4, 0.45 ve 0.5mM konsantrasyonlardaki etidyum bromür adsorpsiyonu sırasıyla, 0.09, 0.17, 0.18, 0.18, 0.18 ve 0.18mM olarak belirlenmiştir. EtBr’ün % giderimi ise sırasıyla, %72, %70, %60, %46, %41 ve %37 olarak bulunmuştur. Buna göre, en düşük konsantrasyonda %72 adsorpsiyon gözlenirken, en yüksek konsantrasyonda %37 adsorpsiyon gözlenmiştir. Yani, konsantrasyonun düşmesiyle birlikte adsorpsiyon kapasitesinde artış meydana gelmiştir.



Şekil 4.12 *Enteromorpha* spp. bitkisinin 30 derece Langmuir izoterm sonuçları (0.25-0.5mM, pH 3, 150 mesh altı)

Şekil 4.12’de görüldüğü gibi, 30°C sıcaklıkta yapılan deneylerde, 0.25, 0.3, 0.4, 0.45 ve 0.5mM konsantrasyonlardaki EtBr adsorpsiyonu sırasıyla, 0.17, 0.2, 0.21, 0.21 ve 0.21mM olarak belirlenmiştir. EtBr’ün % giderimi ise sırasıyla, 80, %67, %50, %47 ve %43 olarak bulunmuştur. Buna göre, en düşük konsantrasyonda %80 adsorpsiyon gözlenirken, en yüksek konsantrasyonda %43 adsorpsiyon gözlenmiştir. Buna göre, konsantrasyonun düşmesiyle birlikte adsorpsiyon kapasitesinin arttığı gözlenmiştir.



Şekil 4.13 *Enteromorpha* spp. bitkisinin 40 derece Langmuir izoterm sonuçları (0.125-0.5mM, pH 3, 150 mesh altı)

Şekil 4.13'te görüldüğü gibi, 40°C sıcaklıkta yapılan deneylerde ise, 0.125, 0.25, 0.3, 0.4, 0.45 ve 0.5mM konsantrasyonlardaki EtBr adsorpsiyonu sırasıyla, 0.1, 0.16, 0.16, 0.19, 0.21 ve 0.21mM olarak belirlenmiştir. EtBr'ün % giderimi ise sırasıyla, %80, %66, %61, %49, %45 ve %42 olarak bulunmuştur. Buna göre, en düşük konsantrasyonda %80 adsorpsiyon gözlenirken, en yüksek konsantrasyonda %42 adsorpsiyon gözlenmiştir. Buna göre, konsantrasyonun düşmesiyle birlikte adsorpsiyon kapasitesinin arttığı gözlenmiştir.

Bu sonuçlara göre, düşük konsantrasyondan yüksek konsantrasyona gidildikçe % adsorpsiyon kapasitesi yani boya giderimi azalmaktadır. Bunun nedeni, düşük konsantrasyonda EtBr'ün, biyomas üzerinde bağlanma yüzeylerinin fazla olmasından dolayı, bağlanan boya ile biyomas yüzeyinin tam olarak doygunluğa ulaşmamış olmasındandır. Ancak, yüksek konsantrasyonda, biyomasın boya bağlayacak yüzeyleri tam olarak doygunluğa ulaştığı için, adsorbe olan boya miktarının, %'sel olarak düşük konsantrasyonlara göre daha düşük olduğu görülmektedir.

Biyomasın yüzeyindeki boyanın bağlanabileceği tüm aktif bölgeler aynı olup, kritik denge konsantrasyonundan sonra bağlanabilen boya miktarı değişim göstermemektedir.

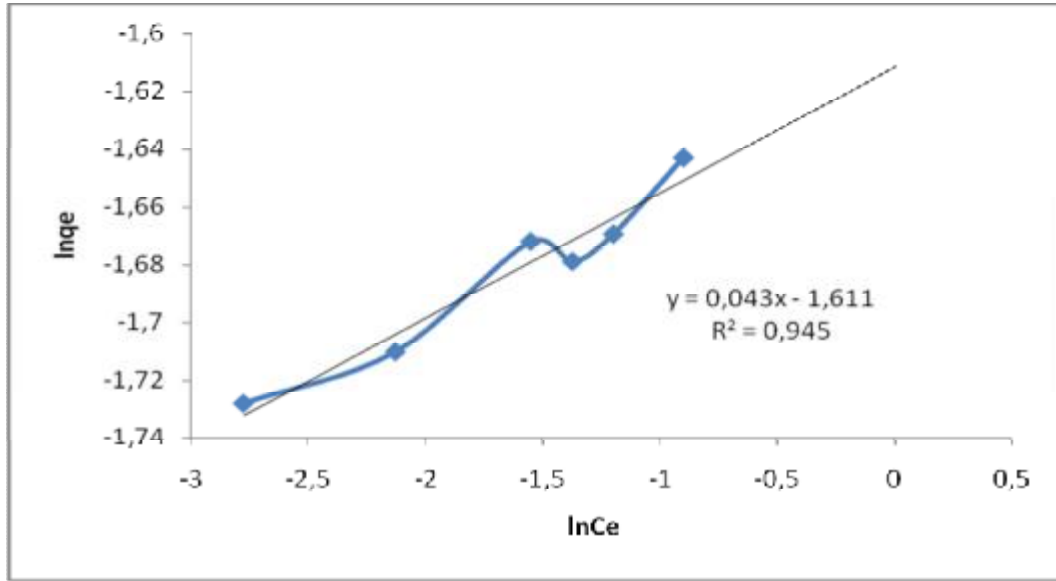
Çizelge 4.3'teki Langmuir izoterm parametreleri ve maksimum EtBr adsorpsiyon değerlerine göre, sıcaklığın 20°C'den 40°C'ye artmasıyla birlikte a_L ve K_L değerleri azalmıştır. Bunun yanında, 20°C'den 40°C'ye gidildikçe Q_{max} değerlerinde sürekli bir artış gözlenmektedir.

a_L ve K_L değerlerindeki artış ve azalışlara bağlı olarak, EtBr'ün adsorpsiyon yeteneğinin arttığını veya azaldığını söyleyebiliriz. Ayrıca deneyler sonucunda çok yüksek korelasyon katsayıları elde edilmiştir. Bu sonuç, sıcaklığın artmasıyla birlikte adsorplanan boya miktarının arttığını göstermektedir.

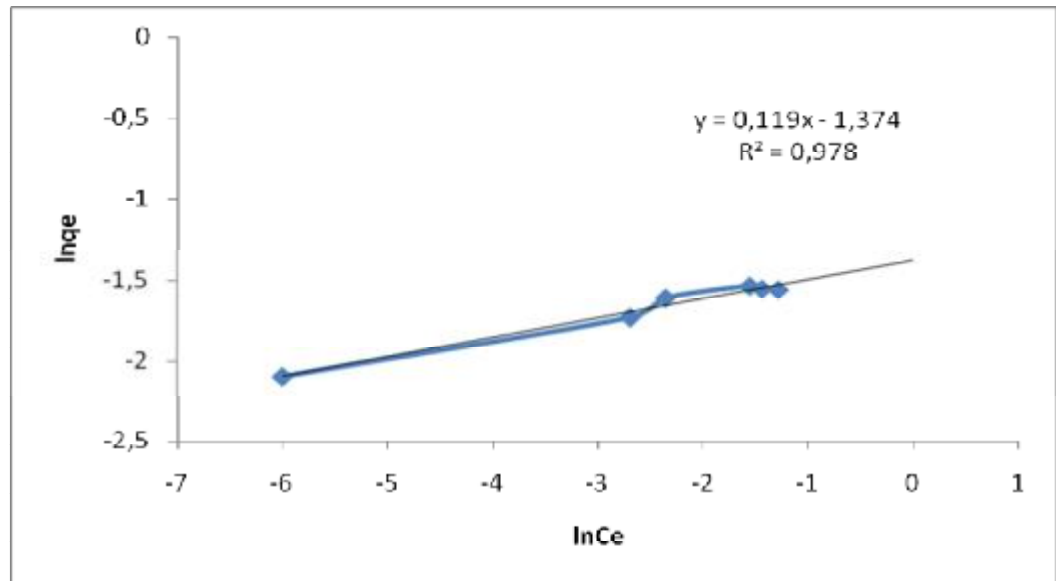
Çizelge 4.3 *Enteromorpha* spp. bitkisinin Langmuir izoterm parametreleri ve maksimum EtBr adsorpsiyon değerleri

Sıcaklık (°C)	a_L (L/mM ⁻¹)	K_L (L/g ⁻¹)	R^2	Q_{max} (mMg ⁻¹)
20	108,1292	21,1864406	0,999	0,195936
30	70,85987	15,923570	0,998	0,224719
40	24,89148	6,1312078	0,992	0,246318

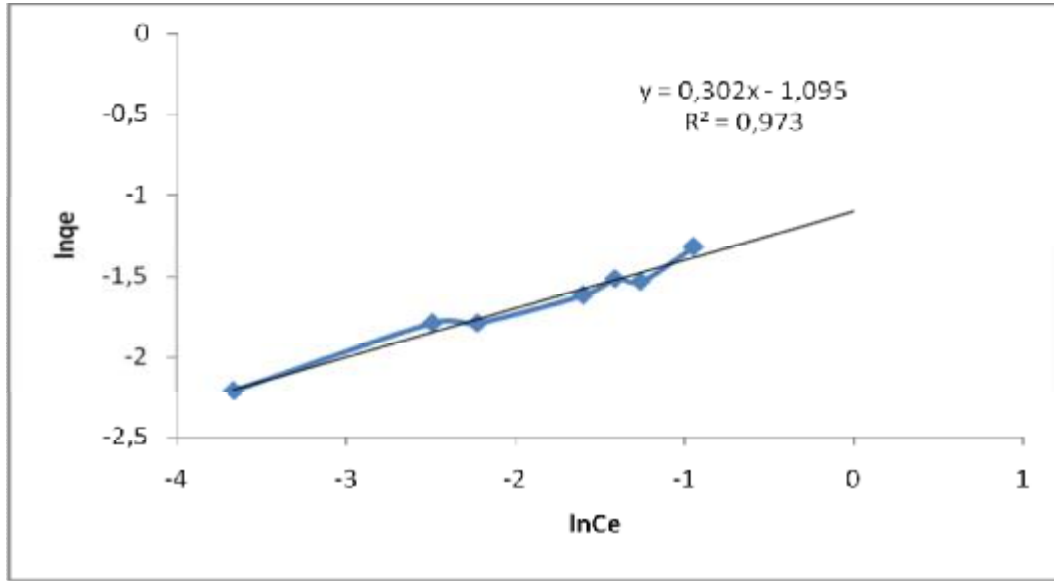
Langmuir izoterm çalışmasında, sıcaklığın 20°C'den 30°C'ye artmasıyla birlikte adsorpsiyon kapasitesi %14 artarken, sıcaklığın 30°C'den 40°C'ye artmasıyla adsorpsiyon kapasitesi %9 artış göstermiştir. Sıcaklığın 20°C'den 40°C'ye çıkmasıyla birlikte ise, adsorpsiyon kapasitesinin %26 arttığı gözlenmektedir. Bu durum, adsorpsiyonun egzo-endo termik bir reaksiyon olduğunu ve sıcaklığın artmasıyla birlikte biyomas yüzeyindeki boyanın adsorbe olacağı aktif fonksiyonel grupların sayılarının arttığı için, boya giderimi oranında artış gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 4.14 *Enteromorpha* spp. bitkisinin 20 derece Freundlich izoterm sonuçları (0.125-0.5mM, pH 3, 150 mesh altı)



Şekil 4.15 *Enteromorpha* spp. bitkisinin 30 derece Freundlich izoterm sonuçları (0.25-0.5Mm, pH 3, 150 mesh altı)



Şekil 4.16 *Enteromorpha* spp. bitkisinin 40 derece Freundlich izoterm sonuçları (0.125-0.5mM, pH 3, 150 mesh altı)

Çizelge 4.4 *Enteromorpha* spp. Freundlich izoterm parametreleri ve maksimum EtBr adsorpsiyon değerleri

Sıcaklık (°C)	n	K _f	R ²
20	23,04147	0,199	0,945
30	8,347245	0,253	0,978
40	3,310162	0,334	0,973

Freundlich izoterm grafikleri Şekil 4.14, Şekil 4.15 ve Şekil 4.16'da verilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda, Freundlich izoterm sabitleri Çizelge 4.4'de görülmektedir.

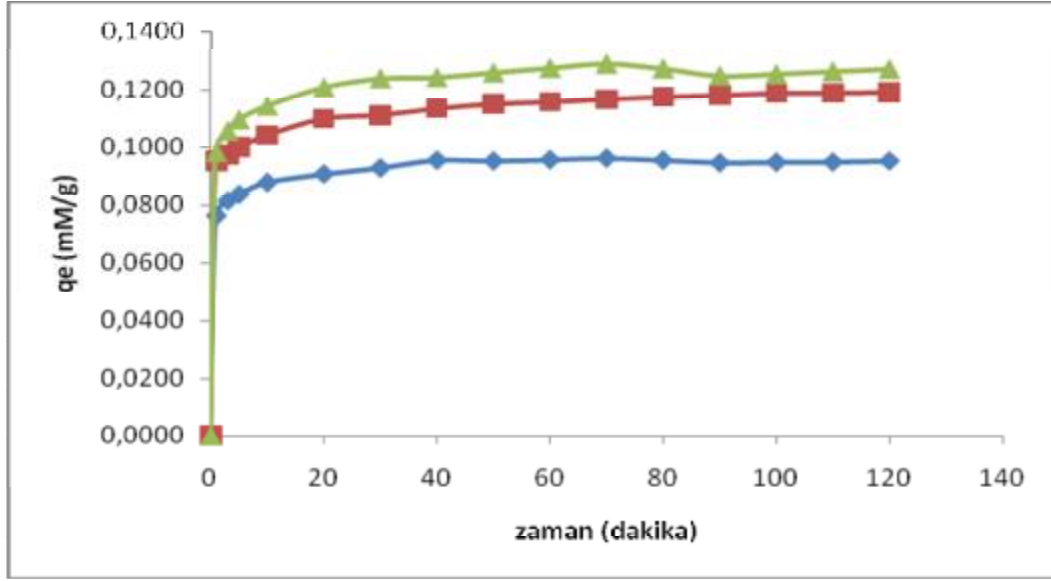
Sıcaklığın 20°C'den 40°'ye artmasıyla birlikte Freundlich sabitleri, n ve K_f değerlendirildiğinde, n değerlerinin azaldığı buna karşın K_f değerlerinin arttığı görülmektedir. Bu durum, etidyum bromürün biyomas tarafından etkin olarak adsorplanabilirliğini göstermektedir. Bu sonuçlara göre; sıcaklığın 20°C'den 40°C'ye artışı sonucu adsorbent yüzeyindeki fonksiyonel grup sayısının artmasıyla, adsorpsiyon veriminde artış gözlenmiştir. Benzer bir sonuç, Moradi ve ark., (2013) tarafından elde edilmiş ve sıcaklığın artışıyla birlikte adsorpsiyon kapasitesinin arttığına dikkat çekilmiştir.

Enteromorpha spp. bitkisi kullanılarak yapılan adsorpsiyon izoterm deneyleri sonucunda, korelasyon katsayılarına bakılarak sistemin Langmuir izotermine olan uygunluğunun, Freundlich izotermine olan uygunluğundan daha iyi olduğu görülmüştür. Bu sonuca bakılarak, boya gideriminin tek tabakalı adsorpsiyon yoluyla daha iyi gerçekleştirdiği sonucuna varılmaktadır. Benzer bir sonuç Ncibi ve ark., (2009) tarafından metilen mavisinin *Enteromorpha* spp. bitkisine adsorpsiyonunda bulunmuştur.

Potamogeton crispus ve *Enteromorpha* spp. üzerine etidyum bromür adsorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich izotermine uygunluk durumu, korelasyon katsayısı sonuçlarına göre değerlendirilmiştir. Korelasyon katsayısının 1'e yakınlığı uygunluğun bir göstergesidir (Chiou ve Li, 2002; Başbüyük ve Forster, 2003).

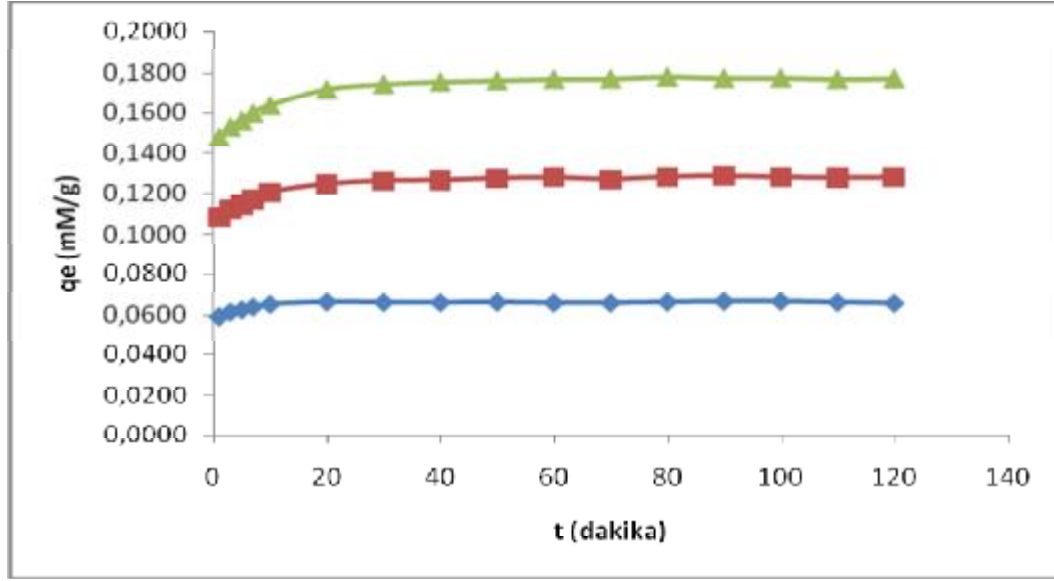
4.4. Zamanın ve Boya Konsantrasyonunun Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

Sucul makrofitler *Potamogeton crispus* ve *Enteromorpha* spp. tarafından etidyum bromürün sulu ortamdan adsorpsiyon tekniği ile uzaklaştırılması üzerine sıcaklığın ve partikül çapının etkisi, belirli zaman aralıklarında (0, 1, 5, 10. dakika ve 10'ar dakika aralıklarla 240. dakika) alınan örnekler yardımıyla incelenmiştir. 240 dakika süresince alınan örneklerde, denge anından sonra adsorpsiyonda değişimin gözlenmemesi nedeniyle ilk 120 dakikalık veriler Şekil 4.17 ve Şekil 4.18'de gösterilmiştir. İncelenen şartlar altında (20°C'de), adsorpsiyon, tüm konsantrasyonlar için 1. dakikadan itibaren 10. dakikaya kadar hızlı bir şekilde gerçekleşmiş olup, daha sonra adsorpsiyon dengeye ulaşmış ve denge anından sonra adsorplanan boyar madde miktarında değişim gözlenmemiştir.



Şekil 4.17 *Potamogeton crispus* bitkisi için boya konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerine etkisi (◆: 0.125mM, ■: 0.19mM, ▲: 0.25mM, 20°C, pH 3, 150 mesh altı)

Yapılan deneylerde, *Potamogeton crispus* üzerine etidyum bromürün adsorpsiyonu, üç konsantrasyon için (0.125, 0.19, 0.25mM) ilk 10 dakikalık zaman diliminde hızlı bir şekilde gerçekleşmiştir. Daha sonraki kısımda ise, adsorpsiyon yavaşlamış ve adsorpsiyon 0.125, 0.19 ve 0.25mM konsantrasyondaki boya çözeltileri için 70. dakikada dengeye ulaşmıştır. Denge anından sonra ise adsorplanan boya miktarında değişim olmamış ve farklı boya konsantrasyonlarının, adsorpsiyon işleminde, denge süresine hiçbir şekilde etkisi gözlenmemiştir.



Şekil 4.18 *Enteromorpha* spp. bitkisi için boya konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerine etkisi (◇: 0.125mM, ■: 0.19mM, ▲: 0.25mM, 20°C, pH 3, 150 mesh altı)

Enteromorpha spp. üzerine etidyum bromürün adsorpsiyonu için yapılan deneyde ise, adsorpsiyon, her üç konsantrasyon için de ilk 10 dakika boyunca hızlı bir şekilde gerçekleşmiştir. Daha sonraki kısımda ise, adsorpsiyon yavaşlamış ve 0.125, 0.19 ve 0.25mM konsantrasyondaki boya çözeltileri için 50. dakikada dengeye ulaşmıştır. Denge anından sonra ise adsorplanan boya miktarında değişim olmamış ve farklı boya konsantrasyonlarının, adsorpsiyon işleminde, denge süresine hiçbir şekilde etkisi gözlenmemiştir.

Bu sonuçlardan yola çıkılarak, denge anından sonra adsorpsiyonun değişmemesi, biyomas yüzeyinin doygunluğa erişmesi ve biyomasın yüzeyindeki aktif bölgelerin sayısının yetersizliğinden kaynaklanmaktadır. Benzer bir sonuç Ahmad ve ark., (2014) tarafından, Remazol Brilliant Blue R boyasının aktif karbona adsorpsiyonunda görülmüştür.

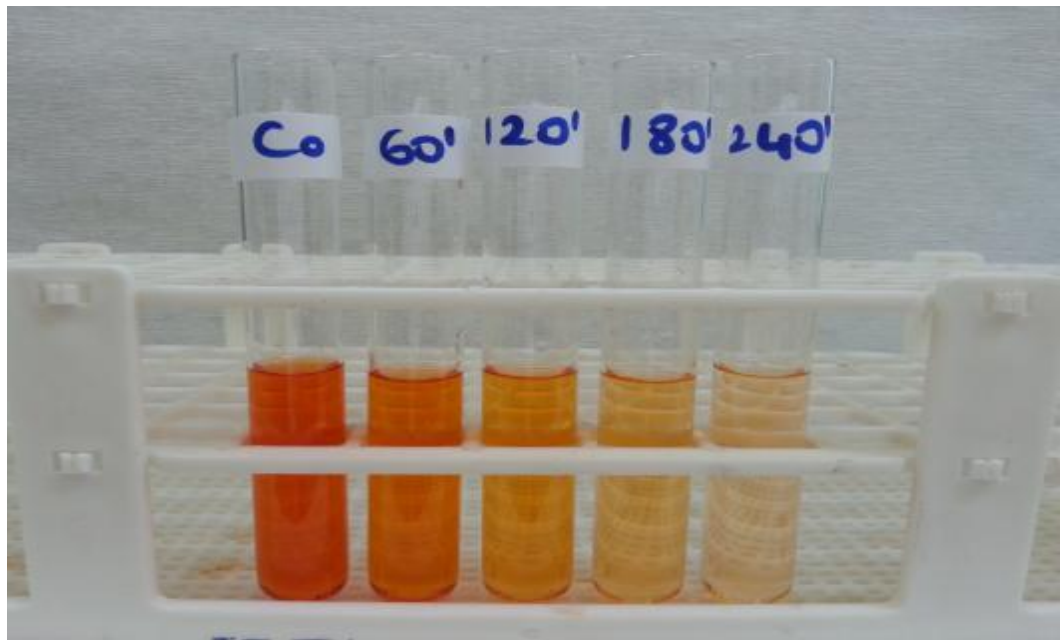
4.5. Zamanın ve Partikül Çapının Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

Adsorpsiyon deneylerinde partikül çapı oldukça önemli parametrelerdendir. Bu deneyde 150 mesh altı, 150 ve 30/35 mesh çaplı

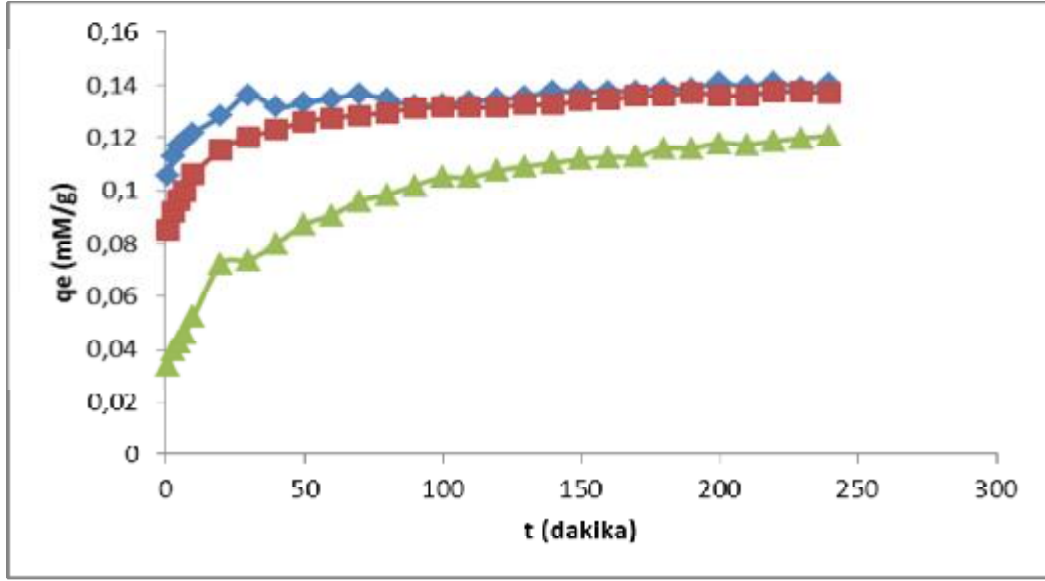
partiküller, 20°C'ta, 0.25mM konsantrasyonda, pH 3 çözelti içerisinde çalışılmıştır.



Şekil 4.19 *Potamogeton crispus* bitkisinin adsorpsiyon öncesi (solda) ve adsorpsiyon sonrası (sağda) örnekleri (0.25mM, 150 mesh altı)

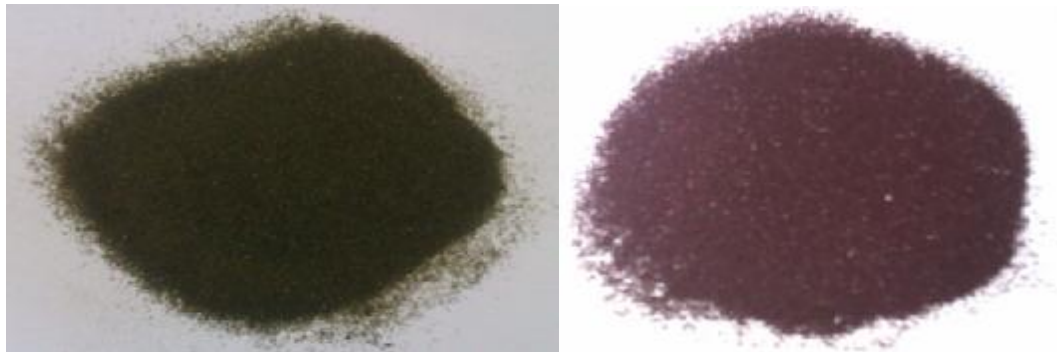


Şekil 4.20 *Potamogeton crispus* bitkisinin zamana bağlı boya giderimi (0.25mM, 20°C, pH 3, 150 mesh altı, 240 dk.)

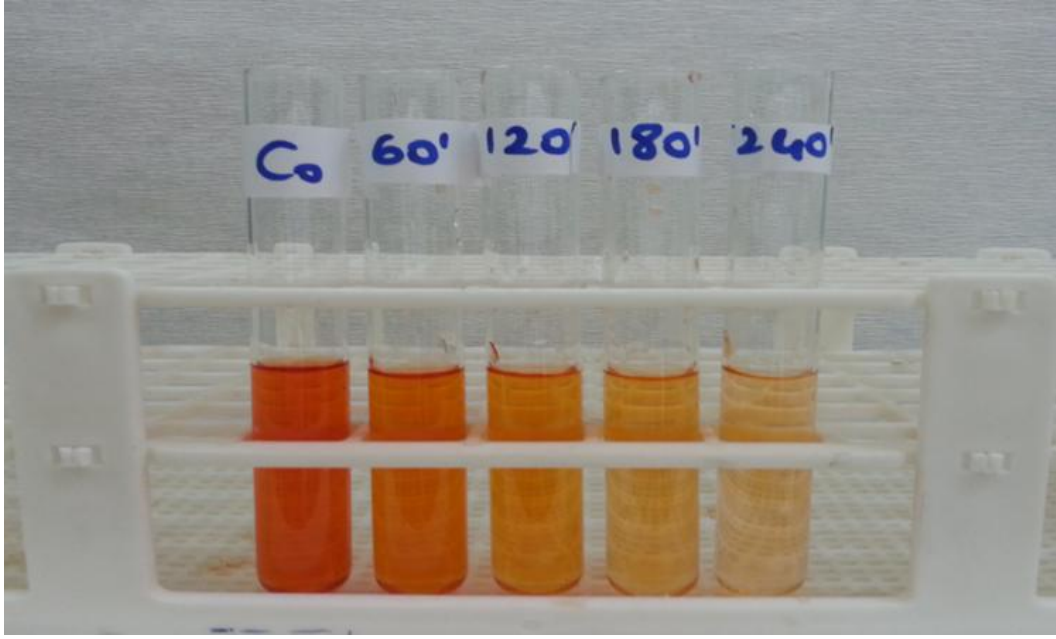


Şekil 4.21 *Potamogeton crispus* bitkisinin partikül çapının zamana bağlı olarak adsorpsiyon üzerine etkisi (\diamond : 150 mesh altı, \blacksquare : 150 mesh, \blacktriangle : 30/35 mesh, 20°C, 0.25mM, pH 3)

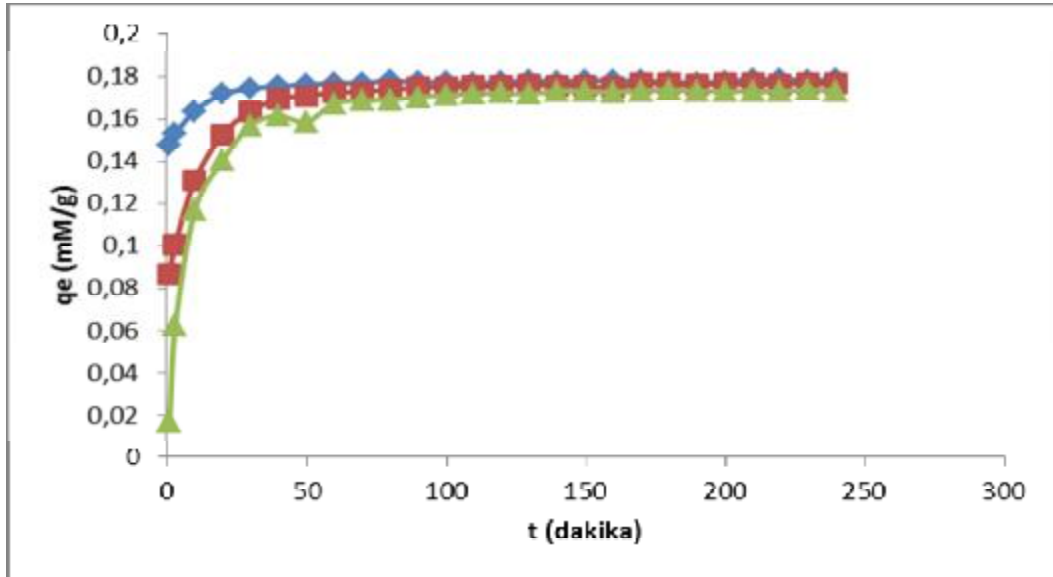
Şekil 4.21'e göre; *Potamogeton crispus* bitkisinin farklı partikül çaplarına sahip örneklerinde, 150 mesh altı, 150 ve 30/35 mesh çapına sahip numuneler ilk 10 dakikada oldukça hızlı bir şekilde adsorpsiyon gerçekleştirmiştir. Daha sonra adsorpsiyon 150 mesh altı, 150 ve 30/35 mesh çaplar için sırasıyla, 70., 100. ve 210. dakikalarda dengeye ulaşmıştır. Denge anından sonra ise adsorpsiyonda değişiklik olmamıştır.



Şekil 4.22 *Enteromorpha* spp. bitkisinin adsorpsiyon öncesi (solda) ve adsorpsiyon sonrası (sağda) örnekleri (0.25mM, 150 mesh altı)



Şekil 4.23 *Enteromorpha* spp. bitkisinin zamana bağlı boya giderimi (0.25mM, 20°C, pH 3, 150 mesh altı, 240 dk.)



Şekil 4.24 *Enteromorpha* spp. bitkisinin partikül çapının zamana bağlı olarak adsorpsiyon üzerine etkisi (\diamond : 150 mesh altı, \blacksquare : 150 mesh, \blacktriangle : 30/35 mesh, 20°C, 0.25mM, pH 3)

Şekil 4.24'e göre; *Enteromorpha* spp. bitkisinin farklı partikül çaplarına sahip örneklerinde, 150 mesh altı, 150 ve 30/35 mesh çapına sahip numuneler ilk 10 dakikada oldukça hızlı bir şekilde adsorpsiyon gerçekleştirmiştir. Daha sonra adsorpsiyon 150 mesh altı, 150 ve 30/35 mesh çaplar için sırasıyla, 50., 70. ve 90.

dakikalarda dengeye ulaşmıştır. Denge anından sonra ise adsorpsiyonda değişiklik olmamıştır.

Bu sonuçların yanı sıra, ilk 10 dakika içerisindeki *Potamogeton crispus* bitkisi üzerine EtBr'ün % giderimi, 150 mesh altı, 150 ve 30/35 mesh çapları için sırasıyla; %68, %61 ve %56 bulunmuştur. İlk 10 dakika içerisindeki *Enteromorpha* spp. bitkisi üzerine EtBr'ün % giderimi ise, 150 mesh altı, 150 ve 30/35 mesh çapları için sırasıyla, %65, %52 ve %46 olarak bulunmuştur. Sonraki dakikalarda bu oran çok az miktarda azalsa da 150 altı mesh çapındaki *Potamogeton crispus* ve *Enteromorpha* spp. bitkisinin etidyum bromürü adsorplama kapasitesi diğer iki partikül çapından daha yüksektir. Bunun nedeni ise, partikül çapının küçülmesiyle, adsorbent yüzeyinin ve yüzeyde bulunan fonksiyonel grupların artmasıdır. Böylece yüzeye daha fazla etidyum bromür adsorplanmaktadır. Benzer bir sonuç Kumar ve ark., (2007) tarafından deniz algı *Ulva fascinata* ile çinko adsorpsiyonu çalışmasında bulunmuştur.

4.6. Kinetik Modelleme

Kinetik modelleme, mühendislik uygulamalarında, proses dizaynı, sistemin çalışabilirliği, kullanılacak ham maddenin uygunluğu gibi parametrelerin hesaplanması için kullanılmaktadır.

Bu çalışmada, adsorpsiyon sisteminin kinetiği incelenmiş olup sistemin, pseudo-second order ve intra partikül difüzyon modeline uygunluğuna bakılmıştır. *Potamogeton crispus* ve *Enteromorpha* spp. üzerine etidyum bromür adsorpsiyonu için yapılan deneyler sonucunda, her iki bitki içinde kinetik modelleme sonuçlarının pseudo-second order kinetik modellemesine uyum sağladığı gözlemlenmiştir.

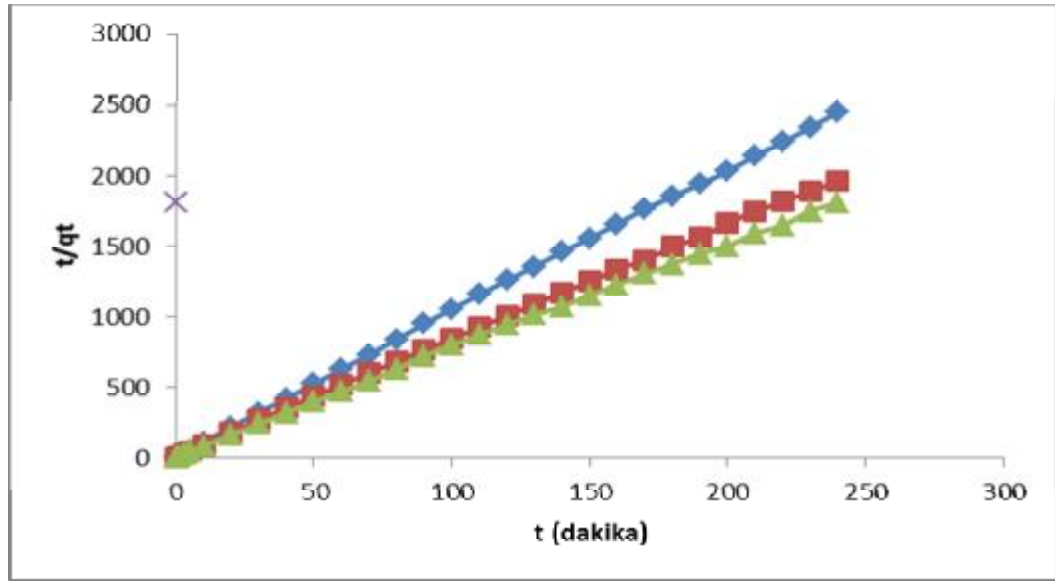
Pseudo-second order hız denkleminde elde edilen katsayılar ile ortaya konulan yalancı izoterm yardımıyla, etkili adsorbent kapasitesi ve başlangıç adsorpsiyon hızı hesaplanabilmektedir (Ho ve Wang, 2004).

4.6.1 Boya Konsantrasyonunun Adsorpsiyon Kinetiği Üzerine Etkisi

Boya konsantrasyonunun adsorpsiyon kinetiği üzerine etkisi, pseudo-second order kinetik modellemesi kullanılarak belirlenmiştir.

Adsorpsiyon kinetiği zamana bağlı olarak, 0.125, 0.19 ve 0.25mM boya konsantrasyonunda, 150 mesh altı, 150 ve 30/35 mesh çapında, 20°C’de, 240 dk. süre ile belirlenmiştir.

Deney sonuçları Şekil 4.17 ve Şekil 4.18’de verilen grafiklerde görülmektedir. Bu grafiklere göre, t/q_t ’nin t ’ye karşı grafiği çizilerek, Şekil 4.25 ve 4.26’daki linear grafikler elde edilmiştir. Bu grafiklerden elde edilen veriler Çizelge 4.5 ve Çizelge 4.6’de görülmektedir.

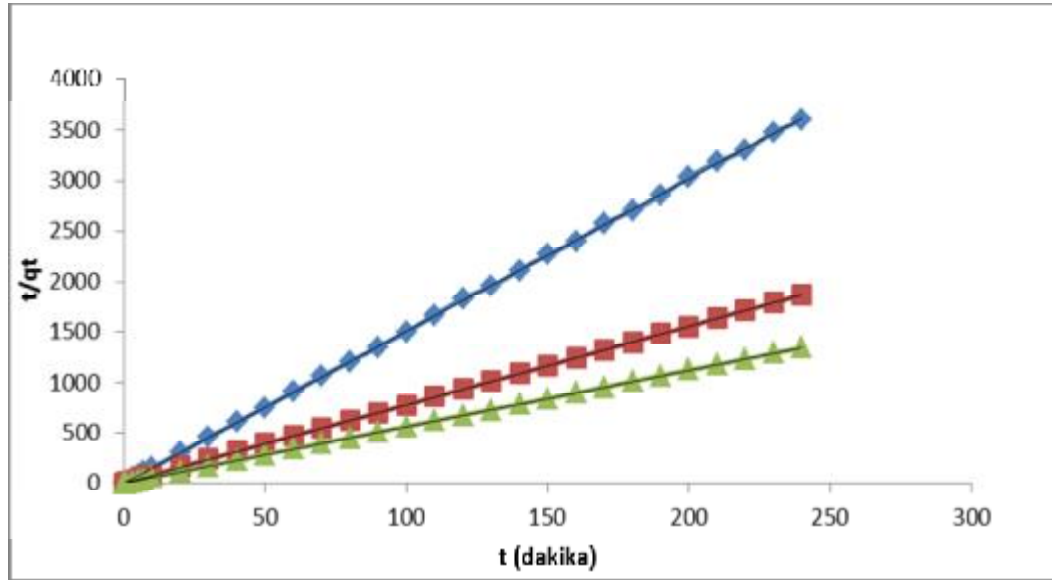


Şekil 4.25 *Potamogeton crispus-etidyum* bromür boyar maddesi için farklı başlangıç konsantrasyonları ile elde edilmiş adsorpsiyon değerlerinin pseudo-second order kinetik değerleri (◇: 0.125mM, ■: 0.19mM, ▲: 0.25mM, 20°C, pH 3)

Çizelge 4.5 *Potamogeton crispus* bitkisi ile etidyum bromür uzaklaştırılmasında hesaplanan pseudo-second order parametreleri

C_0 (mM)	q_e deneysel (mM/g)	q_e teo (mM/g)	k_{2ad}	R^2
0,125	0,0981	0,0982	5,925133238	0,999
0,19	0,1220	0,1222	3,639151712	0,999
0,25	0,1329	0,1330	2,94197411	0,999

Çizelge 4.5'te görüldüğü gibi, adsorpsiyon kinetiğinin sonuçları için, çok yüksek korelasyon değerleri elde edilmiş ve ayrıca teorik q_e ile deneysel q_e değerlerinin birbirine çok yakın olduğu bulunmuştur. Bu durum, adsorpsiyonun pseudo-second order modele uyduğunu ve *Potamogeton crispus* ile etidyum bromür arasında çok güçlü kimyasal etkileşim olduğunu göstermektedir. Benzer bir sonuç Balcı, (2007) tarafından *Eucalyptus camaldulensis* kullanılarak tekstil atık sularından boyar madde giderimi çalışmasında görülmüştür.



Şekil 4.26 *Enteromorpha* spp.-etidyum bromür boyar maddesi için farklı başlangıç konsantrasyonları ile elde edilmiş adsorpsiyon değerlerinin pseudo-second order kinetik değerleri (◇: 0.125mM, ■: 0.19mM, ▲: 0.25mM, 20°C, pH 3)

Çizelge 4.6 *Enteromorpha* spp. bitkisi ile etidyum bromür uzaklaştırılmasında hesaplanan pseudo-second order parametreleri

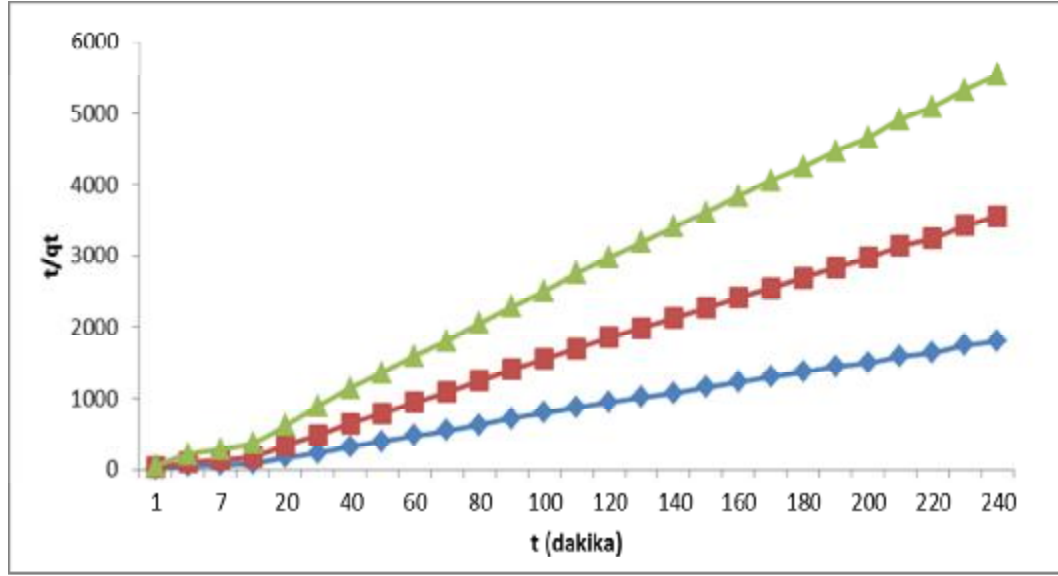
C ₀ (mM)	q _e deneysel (mM/g)	q _e teo (mM/g)	k _{2ad}	R ²
0,125	0,0666	0,0663658	90,326474	1
0,19	0,1284	0,1287482	15,563656	1
0,25	0,1783	0,1785459	8,9782079	0,999

Çizelge 4.6’da görüldüğü gibi, adsorpsiyon kinetiğinin sonuçları için, çok yüksek korelasyon değerleri elde edilmiş ve ayrıca teorik q_e ile deneysel q_e değerlerinin birbirine çok yakın olduğu bulunmuştur. Bu durum, adsorpsiyonun pseudo-second order modele uyduğunu ve *Enteromorpha* spp. ile etidyum bromür arasında çok güçlü kimyasal etkileşim olduğunu göstermektedir. Benzer sonuç, Bilir (2009) tarafından poliüretan tipi köpük ile üzerine safranin ve Remazol Brilliant Blue R’nin adsorpsiyonunun incelenmesi sonucunda görülmüştür.

4.6.2 Partikül Çapının Adsorpsiyon Kinetiği Üzerine Etkisi

Adsorpsiyon kinetiği üzerine partikül çapının etkisinin araştırıldığı deneylerde, farklı partikül çaplarına sahip *Potamogeton crispus* ve *Enteromorpha* spp.’nin, 20°C sıcaklıkta ve 0.25mM konsantrasyondaki örnekleri çalışılmıştır.

Daha önce Şekil 4.21 ve Şekil 4.24’te belirtildiği üzere, partikül çapının artışı birlikte, adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı gözlenmiştir. Bu grafiklere göre, t/q_t’nin t’ye karşı grafiği çizilerek, Şekil 4.27 ve Şekil 4.28’deki lineer grafikler elde edilmiştir. Bu grafiklere göre elde edilen veriler Çizelge 4.7 ve Çizelge 4.8’de görülmektedir.

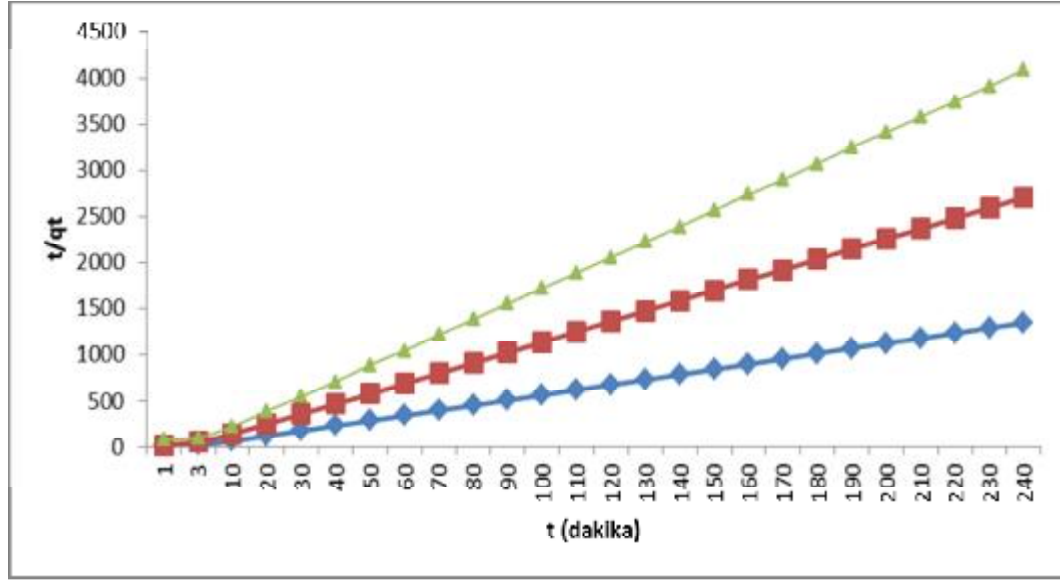


Şekil 4.27 *Potamogeton crispus* bitkisinin partikül çapı pseudo-second order verileri (◇: 150 mesh altı, ■: 150 mesh, ▲: 30/35 mesh, 20°C, 0.25mM, pH 3)

Çizelge 4.7 *Potamogeton crispus* bitkisinin partikül çapı pseudo-second order verileri

Partikül Çapı(mesh)	q _e deneysel (mM/g)	q _e teo (mM/g)	k _{2ad}	R ²
150 altı	0,133060117	0,133	2,892024432	0,999
150	0,138742439	0,137	1,762852413	0,999
30/35	0,125429596	0,121	0,486918575	0,995

Çizelge 4.7’de; *Potamogeton crispus*’un farklı partikül çaplarına sahip örneklerinin deneysel ve teorik q_e değerlerinin birbirlerine uyduğu, k₂ değerlerinin ise, 150 mesh altı çapından 30/35 mesh çapına doğru azaldığı görülmüştür. Ayrıca deneyler sonucunda çok yüksek korelasyon katsayıları elde edilmiştir. Bu durum ise; partikül çapı deneylerinin pseudo-second order modeline uyduğunu göstermektedir.



Şekil 4.28 *Enteromorpha* spp. bitkisinin partikül çapı pseudo-second order verileri (◇: 150 mesh altı, ■: 150 mesh, ▲: 30/35 mesh, 20°C, 0.25mM, pH 3)

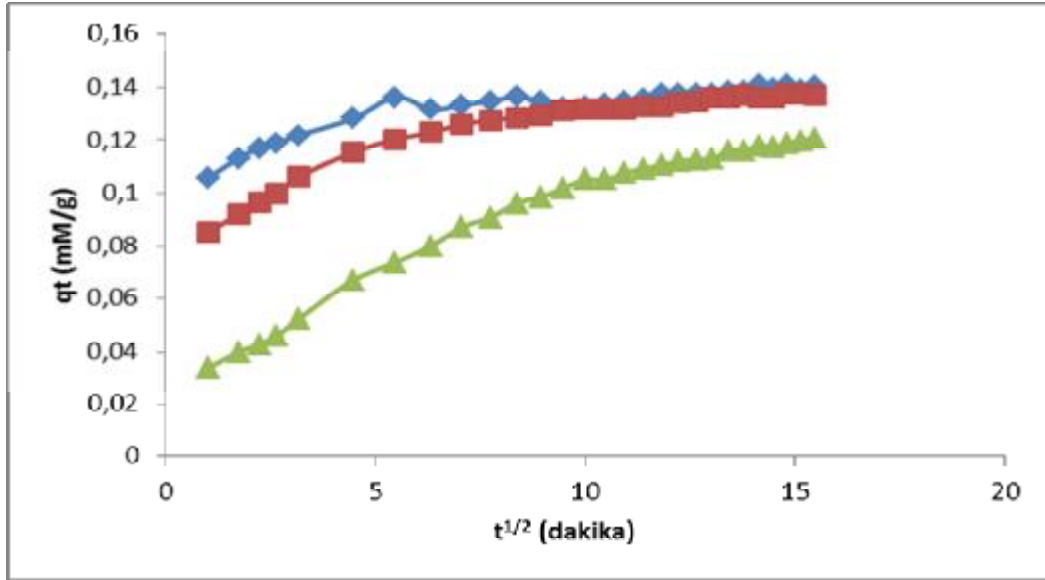
Çizelge 4.8 *Enteromorpha* spp. bitkisinin partikül çapı pseudo-second order verileri

Partikül Çapı(mesh)	q _e deneysel (mM/g)	q _e teo (mM/g)	k _{2ad}	R ²
150 altı	0,178594	0,178491	8,364591	1
150	0,178546	0,177618	2,401543	0,999
30/35	0,177917	0,173818	1,145603	0,999

Çizelge 4.8’de; farklı partikül çaplarına sahip *Enteromorpha* spp. bitkilerinin deneysel ve teorik q_e değerlerinin birbirlerine uyum sağladığı, k₂ değerlerinin ise 150 altı mesh çapından 30/35 mesh çapına doğru azaldığı görülmüştür. Ayrıca deneyler sonucunda çok yüksek korelasyon katsayıları elde edilmiştir. Bu durum ise; partikül çapı deneylerinin pseudo-second order modellemesine uyduğunu göstermektedir. Benzer sonuç, Sun ve ark., (2013), sucul makrofit *Enteromorpha prolifera* üzerine, RR123, RB171 ve RB4 boyar maddelerini denemişler ve kinetik modellemenin pseudo-second order modeline uyduğunu belirtmişlerdir.

4.6.3 İnaparticle Difüzyon Kinetik Modeli

q_t 'nin $t^{1/2}$ 'ye karşı grafiğinde çoklu lineer korelasyonu gözlenebilir. Gözlemlenen ilk keskin bölüm (k_1), film difüzyon bölümünü gösterir. İkinci bölüm (k_2), daha ileri bir adsorpsiyon bölümüdür yani parçacık içi difüzyonun hız kontrol derecesi olduğu bölümdür. Üçüncü bölüm (k_3) ise final denge bölümüdür ve bu bölümde parçacık içi difüzyon, çözültide çok az kalan madde konsantrasyonundan dolayı yavaşlamaya başlar.



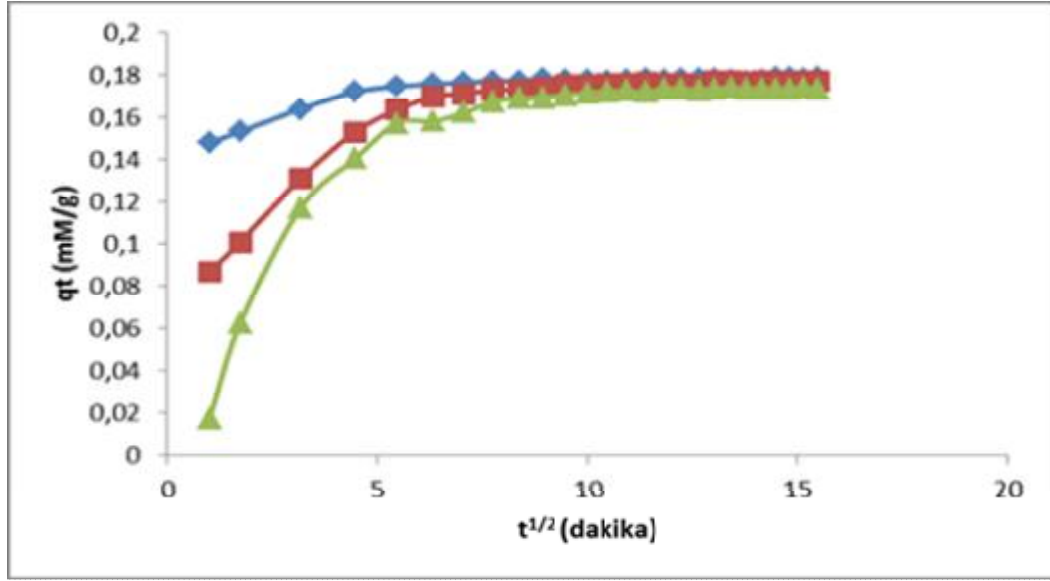
Şekil 4.29 *Potamogeton crispus* bitkisi intraparticle difüzyon verileri (\diamond : 150 mesh altı, \blacksquare : 150 mesh, \blacktriangle : 30/35 mesh, 0,25mM, 20°C, pH 3)

Çizelge 4.9 *Potamogeton crispus* bitkisi intraparticle difüzyon parametreleri

Parametreler	150 altı mesh	150 mesh	30/35 mesh
k_i1	0,0038	0,0088	0,0082
C	0,1076	0,0768	0,0256
R^2	0,880	0,994	0,992
k_i2	0,0013	0,0027	0,0033
C	0,1214	0,1061	0,0715
R^2	0,8708	0,997	0,976
k_i3	-	0,0013	0,0033
C	-	0,1186	0,0794
R^2	-	0,921	0,994

İnaparticle difüzyon deneyleri sonucunda *Potamogeton crispus* bitkisinin (Şekil 4.29) 150 mesh altı çaplarındaki örneklerinin ilk keskin bölümü yani film difüzyonu 0.-70. dakikalar arasında gerçekleşmiştir. Parçacık içi difüzyon bölümü ise, ikinci keskin bölüm olan 80.-240. dakikalar arasında gerçekleşmiş ve adsorpsiyon dengeye ulaşmıştır. 150 mesh çaplı örneklerinin ilk keskin bölümü 0.-20. dakikalar arasında, ikinci bölümü 30.-90. dakikalar arasında, final denge bölümü olan üçüncü keskin bölüm ise 100.-240. dakikalar arasında gözlenmiştir. 30/35 mesh çaplı örneklerinin ise; ilk keskin bölümü 0.-100. dakikalar arasında, ikinci keskin bölümü 110.-200. dakikalar arasında, üçüncü keskin bölüm ise 210.-240. dakikalar arasında gerçekleşmiştir.

Çizelge 4.9'a göre; *Potamogeton crispus*'un 150 mesh altı çapındaki örnekleri için; birinci kısımdan ikinci kısma doğru gidildikçe C değerinn arttığı, 150 mesh çapındaki örnekleri için; C değerinin birinci kısımdan üçüncü kısma doğru gidildikçe artış gösterdiği, 30/35 çapındaki örnekleri için ise; C değerinin birinci kısımdan üçüncü kısma doğru gidildikçe sürekli olarak artış gösterdiği görülmektedir.



Şekil 4.30 *Enteromorpha* spp. bitkisi intraparticle difüzyon verileri (◇: 150 mesh altı, ■: 150 mesh, ▲: 30/35 mesh, 0.25mM, 20°C, pH 3)

Çizelge 4.10 *Enteromorpha* spp. bitkisi intraparticle difüzyon parametreleri

Parametreler	150 altı mesh	150 mesh	30/35 mesh
k_{i1}	0,0048	0,0176	0,0449
C	0,1458	0,0711	-0,0229
R^2	0,931	0,989	0,983
k_{i2}	0,0002	0,0021	0,0059
C	0,1758	0,1559	0,1193
R^2	0,4167	0,995	0,879
k_{i3}	-	0,0004	0,0004
C	-	0,1704	0,1676
R^2	-	0,747	0,6844

İnaparticle difüzyon deneyleri sonucunda *Enteromorpha* spp. bitkisinin (Şekil 4.30) 150 mesh altı çapındaki örneklerinin ilk keskin bölümü yani film difüzyonu 0.-50. dakikalar arasında gerçekleşmiştir. Parçacık içi difüzyon bölümü ise, ikinci keskin bölüm olan 60.-240. dakikalar arasında gerçekleşmiş ve adsorpsiyon dengeye ulaşmıştır. 150 mesh çaplı örneklerinin ilk keskin bölümü 0.-30. dakikalar arasında, ikinci bölümü 40.-60. dakikalar arasında, final denge bölümü olan üçüncü keskin bölüm ise 70.-240. dakikalar arasında gözlenmiştir.

30/35 mesh çaplı örneklerinin ise; ilk keskin bölümü 1.-10. dakikalar arasında, ikinci keskin bölümü 20.-80. dakikalar arasında, üçüncü keskin bölüm ise 90.-240. dakikalar arasında gerçekleşmiştir.

Çizelge 4.10'a göre; *Enteromorpha* spp.'nın 150 mesh altı çapındaki örnekleri için; birinci kısımdan ikinci kısma doğru gidildikçe C değerinn arttığı, 150 mesh çapındaki örnekleri için; C değerinin birinci kısımdan üçüncü kısma doğru gidildikçe artış gösterdiği, 30/35 çapındaki örnekleri için ise; C değerinin birinci kısımdan üçüncü kısma doğru gidildikçe sürekli olarak artış gösterdiği görülmektedir.

Çıkan veriler doğrultusunda, C değerlerinin artması, adsorbent ile adsorbat arasında oluşan tabakanın kalınlığının artışını ifade etmektedir. Bu durum, kinetik modellemenin intraparticle difüzyon modeline uyum sağladığı göstermektedir. Benzer bir sonuç, Krishnaveni ve ark., (2012)'nin mavi yeşil alg üzerine metil viyoletole adsorpsiyonu çalışmasında görülmüştür.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada aşağıda verilen sonuçlara ulaşılmıştır:

1. *Potamogeton crispus* ve *Enteromorpha* spp. sucul makrofitlerinin etidyum bromür boyar maddesini adsorplama kapasiteleri incelenmiş olup, her iki makrofitin de etkin birer adsorbent oldukları görülmüştür. Bununla birlikte, *Potamogeton crispus*'un maksimum adsorplama kapasitesi 20°C, 30°C ve 40°C için sırasıyla, 0.21, 0.215 ve 0.235mMg⁻¹ bulunurken, *Enteromorpha* spp.'nin maksimum adsorplama kapasitesi 20°C, 30°C ve 40°C için sırasıyla, 0.195, 0.224 ve 0.246mMg⁻¹ olarak bulunmuştur.

2. *Potamogeton crispus* ve *Enteromorpha* spp. makrofitleri üzerine etidyum bromür adsorpsiyonu deneylerinde, her iki makrofit için optimum pH değerinin 3 olduğu tespit edilmiştir.

3. *Potamogeton crispus* ve *Enteromorpha* spp. makrofitlerinin her ikisi de Langmuir İzoterm Modeli'ne uyum sağlamaktadır.

4. Etidyum bromür boyar maddesinin, *Potamogeton crispus* ve *Enteromorpha* spp. sucul makrofitleri tarafından adsorpsiyon hızlarının ise, pseudo-second order ve intraparticle difüzyon hız denkleminde uyduğu görülmüştür.

5. Farklı partikül çapları üzerine yapılan çalışmalar sonucunda; 150 mesh altı, 150 ve 30/35 mesh çapındaki biyomaslar kullanılmış ve maksimum adsorpsiyonun, her iki biyomas içinde, 150 mesh altı çapına sahip biyomas üzerinde gerçekleştiği tespit edilmiştir. Partikül çapı artarken adsorpsiyon azalmıştır.

Bu çalışmada elde edilen veriler ışığında, *Potamogeton crispus* ve *Enteromorpha* spp. sucul makrofitlerinin etidyum bromür gideriminde oldukça etkin olduğu tespit edilmiştir. Diğer adsorbentlerle karşılaştırıldığında, kullanılan adsorbentlerin, Akdeniz bölgesinde bol miktarda bulunması, yıl içerisinde elde edilmesinin kolay olması, aktif karbon vb. diğer adsorbent materyaller gibi pahalı olmaması, aksine ucuz ve maliyetsiz olması gibi birçok avantaja sahiptir. Bu nedenle, *Potamogeton crispus* ve *Enteromorpha* spp. makrofitlerinin, mutajenik

bir boya olan EtBr'ün uzaklaştırılmasında kullanılabileceği, alternatif ve ucuz bir adsorbent olarak kullanılması sonucuna varılmıştır.

Moleküler biyoloji laboratuvarlarında kullanılan EtBr gibi toksik, mutajenik boyaların uzaklaştırılmasında adsorbent materyal olarak kullanılabilecek dolgu maddesi yapılmasında, *Potamogeton crispus* ve *Enteromorpha* spp. gibi diğer birçok biyomasın adsorpsiyon yeteneklerinin bu çalışmaya benzer bir çalışma ile araştırılmasında bir temel oluşturabileceği, bu çalışmanın adsorpsiyon ile EtBr uzaklaştırmada bir ilk olması, çalışmanın daha ileri boyutlara, endüstriyel uygulamaya açık olduğunu ve uygulanabilirliğini ortaya koymaktadır.

KAYNAKLAR

- ADAN, C., BAHAMONDE, A., MARTINEZ-ARIAS, A., FERNANDES-GARCIA, M., PEREZ-ESTRADA, L.A., MALATO, S., 2007. Solar light assisted photodegradation of ethidium bromide over titania-based catalysts, *Catalysis Today*, 129, 79–85.
- AHMAD, M.A., RAHMAN, N.K., 2014. Equilibrium, kinetics and thermodynamic of Remazol Brilliant Orange 3R dye adsorption on coffee husk-based activated carbon, *Chem. Eng. J.*, 170 (2011) 154–161.
- AKSU, Z., TEZER, S., 2005. Biosorption of reactive dyes on the green alga *Chlorella vulgaris*, *Process Biochemistry*, 40, 1347–1361.
- AKSU, A., MURATHAN, A., KOÇYİĞİT, H., 2011. Reaktif mavi 221'in pomza ile adsorpsiyonu ve kinetiği. *Ankara, Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der.*, Cilt 26, No 4, 807-812.
- ALP, M.T., ÖZBAY, Ö., SUNGUR, M.A., 2012. Mersin Sahilinde Makroalg (*Ulva* Sp. ve *Enteromorpha* Sp.) ve Sedimentte Ağır Metal Düzeylerinin İncelenmesi, *Ekoloji* 21, 82, 47-55.
- ALTINAYAR, G., 1988. Su Yabancı Otları, Ankara, T.C. Bayındırlık ve İskan Bakanlığı Devlet Su İşleri Genel Müdürlüğü, İşletme ve Bakım Dairesi Başkanlığı, 383s.
- ANONYMOUS, 2009. Hava Kirliliğine Genel Bakış, REFİK SAYDAM HIFZISSIHA MERKEZİ BAŞKANLIĞI ÇEVRE SAĞLIĞI ARAŞTIRMA MÜDÜRLÜĞÜ, 21-54.
- BALCI, B., 2007. Atık Sulardan Tekstil Boyar Maddelerinin Sürekli ve Kesikli Sistemlerde Ağaç Kabuğu *Eucalyptus camaldulensis* Kullanılarak Adsorpsiyon İle Giderilmesi, Adana Çukurova Üniversitesi Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisan Tezi, 74 s.
- BANERJEE, K., CHEREMISINOFF, P.N., CHENG, S.L., 1997. Adsorption Kinetics of o-xylene by flyash. *Wat. Res.*, 31: 2, 249-261.
- BARRER, R.M., 1978. Zeolites and Clay Minerals, Academic Press, London, 7, 497.

- BAŞBUĞ, M., 2008. Bentonit ve Ponza ile Sulu Çözeltilerden ve Tekstil Atık suyundan Boya Adsorpsiyonunun İncelenmesi, Isparta, Süleyman Demirel Üniv. Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 87 s.
- BAŞIBÜYÜK, M., FORSTER, C.F., 1997. An Examination Of The Treatability Of A Simulated Textile Wastewater Containing Maxilon Red BL-N, Process Biochemistry, 32(6):523-527.
- BİLİR, M.H., 2009. Yer Fıstığı Kabuğundan Üretilen Poliüretan Tipi Köpük İle Safranin ve Remazol Brilliant Blue R'nin Adsorpsiyonunun İncelenmesi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 83 s.
- BOLDUAN, B.R., VAN ECKHOUT, G.C., WADE, H.W., GANNON, J.E., 1994. *Potamogeton crispus*-The other invader. Lake and Reservoir Management, 10:113-125.
- BRECK, D.W., EVERSOLE, W.G., MILTON, R.M., READ, T.B., THOMAS, T.L., 1956. J. American Chemical Society, 78, 5963.
- BRUCH, L.W., COLE, M.W., ZAREMBA, E., 1997. Physical Adsorption: Forces and Phenomena, Clarendon Press, Oxford, 340s.
- BUDD, G.C., 2004. *Ulva* spp. on freshwater-influenced or unstable upper eulittoral rock, Marine Life Information Network: <http://www.marlin.ac.uk/habitatclassification.php?habitatid=104&code=> 2004, Son Erişim Tarihi: 7 Haziran 2014.
- CARBAJO, J., ADAN, C., REY, A., MARTINES-ARIAS, A., BAHAMONDE, A., 2011. Optimization of H₂O₂ use during the photocatalytic degradation of ethidium bromide with TiO₂ and iron-doped TiO₂ catalysts, Applied Catalysis B: Environmental, 102, 85-93.
- CATLING, P.M., DOBSON, I., 1985. The biology of Canadian weeds, 69. *Potamogeton crispus* L. Canadian Journal of Plant Science, 65:655-668.
- CHIOU, M.S., YA-LI, H., 2002. Equilibrium and Kinetic Modeling of Adsorption of Reactive Dye on Cross-Linked Chitosan Beads, Journal of Hazardous Materials, B93:233-248.

- CHIU, H.C., HSIUE, T., CHEN, W.Y., 2004. FTIR-ATR measurements of the ionization extent of acrylic acid within copolymerized methacrylated dextran/acrylic acid networks and its relation with pH/salt concentration induced equilibrium swelling, *Polymer*, 45(5): 1627–1636.
- COPPER, P., 1993. Removing colour from dye house wastewater a critical review of technology available, *J. Soc. Dye. Col*, 109(3), 97-100.
- CRINI, G., 2005. Non-conventional low cost adsorbents for dye removal: A review, *Bioresource Technology*, 97(9):1061-85.
- ÇUKURÇAYIR, M.A., SAĞIR, H., 2010. S.Ü. Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi, Sayı: 20, 1302-1796.
- DABROWSKI, A., 1986. *Monatsh. Chem.* 117-139.
- DABROWSKI, A., 2001. Adsorption-from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, Lublin, Poland, 93, 135-224.
- DALKIRAN, V., 2011. Kazein Yüzeyine Bazı Boyar Maddelerin Adsorpsiyonu, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 102 s.
- DOĞAR, Ç., 2000. Bazı reaktif boyaların elektrokoagülasyonunun kavramsal ve istatistiksel olarak incelenmesi, Erzurum, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- DROSTE, R., 1997. *Theory And Practice Of Water And Wastewater Treatment*, John Wiley & Sons Inc. 799s.
- DUBİNİN, M.M., 1975. *Adsorption and Porosity*, Varşova, Military Technical Academy.
- EFLORAS, 2009. eFloras.org. St. Louis and Cambridge, USA: Missouri Botanical Garden & Harvard University Herbaria, Erişim Tarihi: 20 mart 2014.
- ERDEM, E., ÇÖLGEÇEN, G., DONAT, R., 2005. The removal of textile dyes by diatomite earth. *Journal of Colloid and Interface Science*, 282:314-319.
- ERDİK, E., SARIKAYA, Y., 1984. *Temel Üniversite Kimyası*, Ankara, Hacettepe Taş Kitapçılık. Ltd. Şti. Cilt 1.
- FITZGERALD, S.W., BISHOP, P.L., 1995. Two Stage Anaerobic/Aerobic Treatment of Sulfonated Azo Dyes, *J. Environ. Health.*, A30:1251-1276.

- FREUNDLICH, H.M.F., 1906. Over The Adsorption In Solution. Z. Physik.Chem.A. 1906; 57:385–471.
- GALLAGHER, K.A., HEALY, M.G., ALLEN, S.J., 1997. Biosorption of synthetic dye and metal ions from aqueous effluents using fungal biomass, In:(Ed. WISE, D.L.), Global Environmental Biotechnology, Elsevier, UK, 27-50.
- GIBSON, R., HEXTALL, B., ROGERS, A., 2001. Photographic guide to the sea and shore life of Britain and north-west Europe, Oxford University Press, 456s.
- GOWOREK, J., KUSAK, R., 1989. Colloid Polym. Sci. 267-539.
- GÜLNAZ, O., KAYA, A., DİNÇER, S., 2006. The reuse of dried activated sludge for adsorption of reactive dye, Journal of Hazardous Materials B134, 190–196.
- GÜLNAZ, O., SAHMUROVA, A., KAMA, Ş., 2011. Removal of Reactive Red 198 from aqueous solution by *Potamogeton crispus*, Chemical Engineering Journal 174, 579– 585.
- GUPTA, G.S., SINGH, A.K., TYAGI, B.S., PRASAD, Y., SINGH, V.N., 1992. Treatment of Carpet And Metallic Effluents By China Clay. J. Chem. Tech. Biotechnol., 55, 277-283.
- GUPTA, V.K., SHRIVASTAVA, A.K., NEERAJ, J., 2001. Biosorption of Chromium (VI) From Aqueous Solutions By Green Algae *Spirogyra* species, Water Research, 35:17:4079-4085.
- GÜRBÜZ, M., 1992. "Çevre-Tarım İlişkileri", Ziraat Dünyası Dergisi, Türkiye Ziraatçılar Derneği Yayını, Temmuz, Sayı: 411.
- GÜRTEN, İ.I., 2008. Çay Atığından Adsorbent Üretimi ve Üretilen Adsorbentin Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi, Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 136s.
- HAKTANIR, K., 1989. "Toprak Kirliliği ve Amaç Dışı Tarım Toprağı Kullanımı", Tarım ve Mühendislik Dergisi, TMMOB Ziraat Mühendisleri Odası Yayını, Sayı: 33.

- HARITODINIS, S., MALEA, P., 1999. Seasonal and Local Variation of Cr, Ni and Co Concentrations in *Ulva Rigida*, *C. Agardh* and *Enteromorpha Zinza* (Linnaeus) from Thermaikos Gulf, Greece. *Environmental Pollution* 89 (3): 319-327.
- HAYNES, R.R., 1975. The Potamogetonaceae in the southeastern United States. *Journal of the Arnold Arboretum*, 59:170-191.
- HO, Y.S., MACKAY, G., 1999. Pseudo Second Order model for sorption proses, *Process Biochemistry*, 34, 451-465.
- HO, Y.S., WANG, C.C., 2004. Pseudo-Isotherms For The Sorption Of Cadmium Ion Onto Tree Fern, *Process Biochemical*, 39:759-763.
- HSU, Y.C., YEN, C.H., HUANG, H.C., 1998. Multistage Treatment of High Strength dye Wastewater by Coagulation and ozonation, *J. Chen. Tech. Biotech*, 71(1), 71-76.
- HUANG, Q., FU, W.L., 2005. Comparative analysis of the DNA staining efficiencies of different fluorescent dyes in preparative agarose gel electrophoresis, *Clin. Chem. Lab. Med.*, 43 (8): 841-2.
- KAPDAN, İ.A. ve KARGI, F., 2000. Atıksulardan Tekstil Boyar Maddesinin *Coriolus Versicolor* ile Dolgulu Kolon Reaktörde Giderimi, İstanbul Teknik Üniversitesi, 7. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu, 1-7.
- KAPLAN, Z., FEHRER, J., 2004. Evidence for the hybrid origin of *Potamogeton x cooperi* (Potamogetonaceae): traditional morphology-based taxonomy and molecular techniques in concert. *Folia Geobotanica*, 39:431-453.
- KARGER, J., RUTHVEN, D.M., 1992. *Diffusion in Zeolites and Other Microporous Solids*, Wiley, New York, 605s.
- KAUL, S.S., OERTLI, B., CASTELLA, J., LACHAVANNE, J. B., 1995. Relationship Between Biomass and Surface Area of Six Submerged Aquatic Plant Species, *Aquatic Botany*, 51: 147-154.
- KAVCI, E., 2007. CaCl₂ İçeren Atık Sulardan Kalsiyum Giderilmesi, Erzurum, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.

- KERTMEN, M., 2006. Fabrika Atıklarının Neden Olduğu Boyar Madde Kirliliklerinin Biyolojik Adsorbent Kullanılarak Sulu Ortamdan Adsorpsiyon Tekniği İle Uzaklaştırılması, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 58s.
- KESKİNKAN, O., GÖKSU, M.Z.L., BAŞIBÜYÜK, M., FORSTER, C.F., 2004. Heavy Metal Adsorption Properties Of A Submerged Aquatic Plant (*Ceratophyllum demersum*), *Bioresource Technology*, 92(2):197-200.
- KESKİNKAN, O., GÖKSU, M.Z.L., YÜCEER, A., BAŞIBÜYÜK, M., FORSTER, C.F., 2003. Heavy Metal Adsorption Characteristics Of A Submerged Aquatic Plant (*Myriophyllum spicatum*), *Process Biochem.*, 39(2):179-183.
- KOCAER, O.F. ve ALKAN, U., 2002. Boyar madde içeren tekstil atık sularının arıtım alternatifleri. Bursa, Uludağ Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi, 7(1).
- KRISHNAVENI, J., RENUGADEVI, N., (2012). Kinetic Studies on Biosorption of Methyl Violet Dye Using Blue Green Algae, Double Blind Peer Reviewed, *International Research Journal*, 2249-4626.
- KUMAR, Y.P., KING, P., PRASAD, V.S.R.K., 2007. Adsorption of zinc from aqueous solution using marine green algae—*Ulva fasciata* sp., *Chemical Engineering Journal*, 129, 161–166.
- KUO, W.G., 1992. Decolorizing Dye Wastewater With Fentons Reagent. *Water Res.* 26 (7): 881-886.
- LANGMUIR, I., 1916. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 38:2221–2295.
- LEE, C.L., WANG, T.C., LIN, C.K., MOK, H.K., 1999. Heavy Metals Removal By a Promising Locally Available Aquatic Plant, *Najas graminea* del., in Taiwan. *Wat. Sci. Tech.*, 39:10-11:177-181.
- LIN, S.H., 1993. Adsorption of disperse dye by various adsorbents, *J. Chemtechnal Biotechnal*, 58(2), 159-163.
- LIN, S.H., LIU, W., 1994. Continuous Treatment of Textile Water by Ozonation and Coagulation, *J. of Environ. Engin. ASCE*, 120: 437-446.

- LIU, R., TANG, H., 2000. Oksidative Decolorization of Direct Light Red F3B Dye at Natural Manganese Mineral Surface, *Water Research*, 34 (16): 4029-4035.
- LUNN, G., SANSONE, E.B., 1987. Ethidium bromide: destruction and decontamination of solutions, *Anal. Biochem.* 162 (2): 453–8.
- MACHENBACH, I., 1998. Membrane Technology for Dyehouse Effluent Treatment, *Membrane Technology*, 96, 7–11.
- MALİK, P.K., 2003. Use of Activated Carbons Prepared From Sawdust and Rice-Husk For Adsorption of Acid Dyes: A Case Study of Acid Yellow 36, *Dyes and Pigments*, 56, 239-249.
- MORADI, O., FAKHRI, A., ADAMI, S., 2013. Isotherm, thermodynamic, kinetics, and adsorption mechanism studies of Ethidium bromide by single-walled carbon nanotube and carboxylate group functionalized single-walled carbon nanotube, *Journal of Colloid and Interface Science*, 395 (2013) 224–229.
- NCIBI, M.C., BEN HAMISSA, A.M., FATHALLAH, A., KORTAS, M.H., BAKLOUTI, T., MAHJOUR, B., SEFFEN, M., 2009. Biosorptive uptake of methylene blue using Mediterranean green alga *Enteromorpha* spp., *Journal of Hazardous Materials*, 170, 1050–1055.
- NEOH K.G., KANG E.T., TAN K.L. 1992. Spectroscopic Studies of Protonation, Oxidation and Light Irradiation of Polyaniline Solutions, *Polymer*, 33(11), 2292-98.
- O'NEILL, C., LOPEZ, A., ESTEVES, S., HAWKES, F.R., HAWKES, D.L., WILCOX, S., 2000. Azo dye degradation in an anaerobic aerobic treatment system operating on simulated textile effluent, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 53, 249-254.
- ÖZDEŞ, D., GÜNDOĞDU, A., BULUT, V.N., DURAN, C., ŞENTÜRK, H.B., 2009. Rodamin 6G boyarmaddesinin piring kabukları üzerine adsorpsiyonu, *Kütahya, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, Sayı 28, 1302- 3055.

- ÖZER, A., GÜRBÜZ, G., ÇALIMLI, A., KÖRBAHTI, B.K., 2008. Investigation of nickel(II) biosorption on *Enteromorpha prolifera*: Optimization using response surface analysis, *Journal of Hazardous Materials*, 152, 778–788.
- PAGGA, U., BROWN, D., 1986. The Degradation Of Dyestuffs. II Behavior Of Dyestuffs In Aerobic Biodegradation Test. *Chemosphere*, 15: 479-491.
- PERKINS, W.S., WALSH, W.K., REED, I.E. and NAMBOODRI, C.G., 1995. A Demonstration of Reuse of Spent Dyebath Water Following Color Removal with Ozone, *Textile Chemist and Colorist*, 28(1), 31-37.
- RAMMEL, R.S., ZATITI, S.A., EL JAMAL, M.M., 2011. Biosorption of Crystal Violet by *Chaetophora elegans* Alga, *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 46, 3, 283-292.
- ROBINSON, T., MCMULLAN, G., MARCHANT, R., NIGAM, P., 2001. Remediation of Dyes in Textile Effluent: A critical Review on Current Treatment Technologies With a Proposed Alternative, *Bioresource Technology*, 77,247–255.
- ROZZI, A., ANTONELLI, M., ARCARI, M., 1999. Membrane Treatment of Secondary Textile Effluents For Direct Reuse, *Water Science and Technology*, 40(4-5), 409-416.
- SARIKAYA, Y., 2000. *Fizikokimya*, Ankara, Gazi Kitabevi, 3. Baskı, 1185.
- SAVCI, S., 2005. Basic Blue 41 Boyar Maddesinin Canlı ve İnaktif Sucul Bitki *Myriophyllum spicatum* Tarafından Adsorplanabilirliğinin İncelenmesi, Adana, Ç.Ü. Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 91s.
- SAYGIDEĞER, S., GÜLNAZ, O., İSTİFLİ, E.A., YÜCEL, N., 2005. Adsorption of Cd(II), Cu(II) and Ni(II) ions by *Lemna minor L.*: Effect of physicochemical environment, *Journal of Hazardous Materials*, 126, 96-104.
- SCHNEIDER, I.A.H., RUBIO, J., SMITH, R.W., 1999. Effect of Some Mining Chemicals on Biosorption of Cu(II) By The Nonliving Biomass of The Freshwater Macrophyte *Potamogeton lucens*, *Minerals Engineering*, 12:3:255-260.

- SENCAR, Ö., GÖKMEN, S., YILDIRIM, A., 1993. Tarımsal Ekoloji, Tokat, GOP Üni. Ziraat Fak. Ders Notları, Yayın No:l.
- ŞENGÜL, F., ÖZER, A., ÇATALKAYA, E.Ç., OKTAY, E., EVCİL, H., ÇOLAK, O., ŞAĞER, Y., 2003. Zeytin Karasuyu Arıtımı Projesi, İzmir, Dokuz Eylül Üniversitesi.
- ŞİMŞEK, Y., 1991. "Zirai Mücadele Şaşkınlığı", Sızıntı Dergisi, Kasım, Cilt: 13, Sayı: 154.
- SLOKAR, Y.M., MARECHAL, A.M.L., 1998. Methods of Decoloration of Textile Wastewaters, Dyes and Pigments,37(4), 335-356.
- SOCHA, K., 1991. Treatment of Textile Effluents, Textile Month, 12, 52-56.
- STERNBERG, S.P.K., DORN, R.W., 2002. Cadmium Removal Using *Cladophora* in Batch, Semi-Batch and Flow Reactors, Bioresource Technology, 81:3:249- 255.
- SUN, D., ZHANG, Z., WANG, M., WU, Y., 2013. Adsorption of Reactive Dyes on Activated Carbon Developed from *Enteromorpha prolifera*, American Journal of Analytical Chemistry, 4, 17-26.
- TAYYAR, A.E. ve ÜSTÜN, S., 2010. Usage of Recycled Pet, Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, Cilt 16, Sayı 1, 53-62.
- TÜRKÜM, A.S., 1998. Çağdaş Yaşam Çağdaş İnsan. Eskişehir Anadolu Üniversitesi Açık Öğretim Fakültesi İlköğretim Öğretmenliği Lisans Tamamlama Programı, 165-181.
- TUTUŞ, A. ve EROĞLU H., 1998. Kağıt atıksularının çevreye olan zararları ve artılması, Kayseri 1. Atık Su Arıtım Sempozyumu.
- USACE-ERDC, 2002. *Potamogeton crispus*. Vicksburg, USA: Aquatic Plant Information System. <http://el.erd.c.usace.army.mil/aqua/apis/> Erişim Tarihi: 4 nisan 2014.
- USLU, O., 2001. Su Kirliliği, Türkiye'nin Çevre Sorunları, Ankara, T.Ç.S.V. Yayını.
- VILLARES, R., PUENTE, X., CARBELLEIRA, A., 2001. *Ulva* and *Enteromorpha* as Indicators of Heavy Metal Pollution. Hydrobiologia, 462: 221-232.
- WEBER, W.J., MORRIS, J.C., SANİT, J., 1963. Eng. Div. ASCE, 89: 31.

- WEBER, W.J., MORRIS, J.C., 1964. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. J. San. Engt. Div., 89: 31-39.
- WONG, Y.C., SZETO, Y.S., CHEUNG, W.H., MCKAY, G., 2004. Adsorption of Acid Dyes On Chitosan–Equilibrium Isotherm Analyses, Process Biochemical, 39:693-702.
- YEH, R.Y-L., THOMAS, A., 1995. Color Removal From Dye Wastewaters By Adsorptions Using Powdered Activated Carbon: Mass Transfer Studies, J. Chem. Tech. Biotechnol., 63: 48-54.
- ZHANG, C., YANG, L., RONG, F., FU, D., GU, Z., 2012. Boron-doped diamond anodic oxidation of ethidium bromide: Process optimization by response surface methodology, Electrochimica Acta, 64, 100– 109.
- ZHANG, C., LIU, L., WANG, J., RONG, F., FU, D., 2013. Electrochemical degradation of ethidium bromide using boron-doped diamond electrode, Separation and Purification Technology, 107, 91–101.
- ZHAO, S., GAO, B., YUE, Q., WANG, Y., LI, Q., DONG, H., YAN, H., 2014. Study of *Enteromorpha* polysaccharides as a new-style coagulant aid in dye wastewater treatment, Carbohydrate Polymers, 103, 179–186.
- ZIPPER, H., BRUNNER, H., BERNHAGEN, J., VITZTHUM, F., 2004. Investigations on DNA intercalation and surface binding by SYBR Green I, its structure determination and methodological implications, Nucleic acids research, 32 (12): e103.

ÖZGEÇMİŞ

13 Mart 1988 yılında Kayseri’de doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Kayseri’de tamamladı. Çukurova Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü’nden 2012 yılında mezun oldu ve aynı yıl Çukurova Üniversitesi, Biyoteknoloji Anabilim Dalı’nda yüksek lisans eğitimine başladı.