

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fatma Elçin ERKURT

**REAKTİF BOYAR MADDELERİN CANLI AKTİF ÇAMUR BİYOKÜTLESİ
TARAFINDAN ADSORPLANABİLME ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ADANA, 2006

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**REAKTİF BOYAR MADDELERİN CANLI AKTİF ÇAMUR BİYOKÜTLESİ
TARAFINDAN ADSORPLANABİLME ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Fatma Elçin ERKURT

YÜKSEK LİSANS

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**Bu tez --/08/2006 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Oybirliği İle
Kabul Edilmiştir.**

İmza İmza İmza
Doç.Dr. Mesut BAŞIBÜYÜK Prof. Dr. Ahmet YÜCEER Prof. Dr. İlyas DEHRİ
DANIŞMAN Üye Üye

Bu tez Enstitümüz Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

Kod No:

Prof. Dr Aziz ERTUNÇ
Enstitü Müdürü
İmza-Mühür

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

ÖZ
YÜKSEK LİSANS TEZİ

**REAKTİF BOYAR MADDELERİN CANLI AKTİF ÇAMUR BİYOKÜTLESİ
TARAFINDAN ADSORPLANABİLME ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Fatma Elçin ERKURT

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Danışman: Doç. Dr. Mesut BAŞIBÜYÜK
Yıl : 2006 Sayfa : 57
Jüri : Doç. Dr. Mesut BAŞIBÜYÜK
Prof. Dr. Ahmet YÜCEER
Prof. Dr. İlyas DEHRİ

Bu çalışmada canlı aktif çamurun iki reaktif boyar madde Reactive Black 5 ve Cibacron Yellow HR'yi adsorplama kabiliyeti incelenmiştir. Reactive Black 5 ve Cibacron Yellow HR boyar maddelerinin aktif çamur tarafından maksimum adsorplanma kapasiteleri sırasıyla 26.04 mg/G ve 4.66 mg/g'dır. Aynı zamanda bu boyar maddelerin canlı aktif çamur biyokütlesi tarafından adsorplanma kinetiği de incelenmiştir. Her iki boyar maddenin de aktif çamurla adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden hız modeline uyduğu görülmüştür. Hem RB5 boyar maddesinin hem de CBYHR boyar maddesinin (-1.2 ve -1.48 kJ/mol) aktif çamurla adsorpsiyonunun Gibbs serbest enerjileri negatif olarak bulunmuştur. Bu değerlerin negatif olması, adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir

Anahtar Kelimeler: Abiyotik Giderim, Reaktif Boyar Madde, Kinetik, İzoterm

ABSTRACT

M.Sc. THESIS

INVESTIGATION OF ADSORPTION CHARACTERISTICS OF SOME REACTIVE DYESTUFF BY LIVE ACTIVATED SLUDGE BIOMASS

Fatma Elçin ERKURT

ÇUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING

Supervisor: Assoc.Prof.Dr. Mesut BAŞIBÜYÜK
Year : 2006 **Pages :**57
Jury : Assoc.Prof.Dr. Mesut BAŞIBÜYÜK
Prof. Dr. Ahmet YÜCEER
Prof. Dr. İlyas DEHRİ

In this study, the adsorption capacities of Reactive Black 5 and Cibacron Yellow HR by activated sludge were investigated. The maximum adsorption capacities of these dyes by activated sludge were found 26.4 mg/g and 4.66 mg/g. The kinetics of sorption have been analyzed by three kinetics models, the first order lagergren model, the second order model and a pseudo second order model. Kinetics of both adsorption processes was best described by pseudo-second order model. The thermodynamic caculations showed that Gibbs fre energies of both processes (RB5, $\Delta G= -1.2\text{kJ/mol}$; CBYHR, $\Delta G= -1.48\text{kJ/mol}$) have negative values indicating the spontaneous nature of the processes.

Key Words : Abiotic Removal, Reactive Dyes, Kinetic, Isotherm

TEŞEKKÜR

Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca zengin bakış açısıyla beni aydınlatan danışman hocam Sayın Doç. Dr. Mesut BAŞIBÜYÜK'e yüksek lisans tez çalışmamda gösterdiği ilgi ve sabrından dolayı teşekkür ederim.

Beni engin bilgi ve tecrübeleri ile aydınlatan ve destekleyen hocam, Çevre Mühendisliği Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Ahmet YÜCEER'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Fikirleri ile beni destekleyen tüm bölüm hocalarıma ve asistan arkadaşlarıma teşekkür ederim. Yardımlarını esirgemeyen Ar. Gör. Seçil Kekeç'e teşekkürü bir borç bilirim.

Maddi ve manevi her konuda beni destekleyen, sonsuz sevgi ve ilgisini esigemeyen sevgili eşime ve aileme teşekkürlerimi sunarım.

ÖZ.....	I
ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VII
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Boyar Maddeler.....	2
1.1.1. Bazık Boyar Maddeler	3
1.1.2. Direkt Boyar Maddeler.....	4
1.1.3. Asidik Boyar Maddeler	4
1.1.4. Reaktif Boyar Maddeler	4
1.2. Aerobik Sistemler.....	6
1.3. Adsorpsiyon	7
1.3.1. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler.....	7
1.3.2. Adsorpsiyon Teorisi.....	9
1.3.3. Adsorpsiyon İzotermi.....	10
1.3.4. Adsorpsiyonun Kinetiği	12
1.3.5. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	16
1.3.6. İzoterm Verilerinin Kullanımı	17
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	19
3. MATERYAL VE METOT.....	22
3.1. Materyal	22
3.2. Metot.....	22
3.3. Adsorpsiyon Çalışmaları.....	22
3.4. Uygunluk Analizleri	22
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	24
4.1. Başlangıç Adsorpsiyon Testleri	24
4.2. Adsorpsiyon İzotermi	25

4.3. Adsorpsiyon Kinetiği.....	28
4.4. Adsorpsiyonun Hızı.....	31
4.4.1. Lagergren Birinci Dereceden Hız Etkisi	31
4.4.2. İkinci Dereceden Hız Etkisi.....	32
4.4.3. Yalancı İkinci Dereceden Hız Etkisi.....	33
4.5. Adsorpsiyon Termodinamiği	35
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	37
KAYNAKLAR.....	39
ÖZGEÇMİŞ.....	48

ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Çizelge.1.1 Kimyasal Yapılarına Göre Kromojen Gruplar.....	2
Çizelge.1.2 R_L (dağılma) değerleri ve izoterm tipleri.....	12
Çizelge.4. 1 Langmuir İzoterm Katsayıları.....	25
Çizelge.4. 2 Freundlich İzotermi Katsayıları	27
Çizelge.4. 3 Film Difüzyonu Hız Katsayıları.....	28
Çizelge.4. 4 Parçacık İçi Difüzyon Hız Sabitleri	30
Çizelge.4. 5 Birinci Dereceden Hız Katsayıları	31
Çizelge.4. 6 İkinci Dereceden Hız Katsayıları.....	32
Çizelge.4. 7 Yalancı İkinci Dereceden Hız Katsayıları	34
Çizelge.4. 8 Gibbs Serbest Enerjileri.....	36

Şekil.1.1 Reactive Black 5'in kimyasal yapısı	5
Şekil.1.2 Çözelti içinde bulunan bir adsorban parçacığının görünümü	13
Şekil.4.1 RB5 Başlangıç Adsorpsiyon Grafiği.....	24
Şekil.4.2 CBYHR Başlangıç Adsorpsiyon Grafiği	25
Şekil.4. 3. RB5 için Langmuir İzoterm Grafiği.....	26
Şekil.4. 4 CBYHR için Langmuir İzoterm Grafiği	26
Şekil.4. 5 RB5 için Freundlich İzoterm Grafiği	27
Şekil.4. 6 CBHYHR için Freundlich İzoterm Grafiği	28
Şekil.4. 7 RB5 için Film Difüzyonu Eğrisi	29
Şekil.4. 8 CBYHR için Film Difüzyonu Eğrisi.....	29
Şekil.4. 9 RB5 için Parçacık İçi Difüzyon Grafiği	30
Şekil.4. 10 CBYHR için Parçacık İçi Difüzyon Grafiği.....	30
Şekil.4. 11 RB5 Boyar Maddesi İçin Lagergren 1.Dereceden Hız Grafiği	31
Şekil.4. 12 CBYHR Boyar maddesi için Lagergren 1. Dereceden Hız Grafiği.....	32
Şekil.4. 13 RB5 Boyar Maddesi İçin İkinci Dereceden Hız Grafiği	33
Şekil.4. 14 CBYHR Boyar Maddesi İçin İkinci Dereceden Hız Grafiği.....	33
Şekil.4. 15 RB5 Boyar Maddesi İçin Yalancı İkinci Dereceden Hız Grafiği	34
Şekil.4. 16 CBYHR Boyar Maddesi İçin Yalancı İkinci Dereceden Hız Grafiği	35

1. GİRİŞ

Çevre kirlenmesi endüstriyel gelişmeyle birlikte gün geçtikçe artmaktadır. Boyar maddeler farklı endüstri alanlarında (tekstil, deri, kâğıt ve plastik endüstrisi gibi) yaygın bir biçimde kullanılmaktadır. Tekstil sektörü dünyada ve ülkemizde önde gelen sektörlerden birisi olup gün geçtikçe gelişmekte ve dolayısıyla yüksek miktarda boyar madde içeren ve tekstil sektöründen kaynaklanan atık sular ciddi problemler yaratmaktadır (Gulnaz ve ark., 2006). Hayatımızı kolaylaştırmak amacıyla üretilen ürünler için, biyolojik parçalanmaya karşı dirençli boyar maddeler zamanla daha çok kullanılmaya başlamıştır. Bu boyar maddelerin çok az bir miktarı bile alıcı ortamlarda istenmeyen durumlara yol açmaktadır. Bunun nedeni aromatik yapılarından dolayı toksik ve karsinojenik etkilere neden olmalarının yanı sıra alıcı ortam eğer su ekosistemi ise burada güneş ışığının geçişini önleyerek canlı ortama zarar vermeleridir. Bugün ülkemizde renk giderimiyle ilgili standartlar yeterli olmamakla birlikte Avrupa Birliğine uyum çerçevesinde giderek önem kazanması beklenmektedir.

Boyar madde dışındaki kirleticilerin çoğu kimyasal ve fiziksel metotlarla giderilebilmektedir. Dünyada ve ülkemizde tekstil atık sularının arıtılması için en yaygın olarak aktif çamur kullanılmaktadır (Basibuyuk ve Forster, 1997a). Bir maddenin biyolojik olarak parçalanabilirliğinin temel aşamalarından biride canlı hücre tarafından adsorplanabilirliğidir. Yani herhangi bir boyar madde aktif çamur tarafından adsorplanabiliyorsa bu durumda belirli bir dereceye kadar biyolojik parçalanma söz konusu olabilmektedir. Hücre tarafından adsorplanabilenler hücre içine transfer olarak, hücre içinde gerçekleşecek olan metabolik ve ya ko-metabolik faaliyetlerde yer alabilirler. Bu nedenle boyar maddelerin canlı aktif çamur biyokütlesi tarafından adsorplanabilirliğinin ve buradan hareketle çeşitli kinetik parametrelerin incelenmesi boyar maddelerin arıtma süreci açısından önem taşımaktadır (Basibuyuk ve Forster, 2003).

Tekstil sektöründe birçok çeşit boyar madde kullanılmakta olup, asidik boya, bazik boya, reaktif boya, dispers boya bunlardan bazılarıdır. Dünya genelinde bunlardan en çok kullanılanı reaktif boyar maddelerdir (Mavruz, 2004).

Adsorpsiyon günümüzde yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Burada önem kazanan adsorbanın maliyetinin düşük olması ve uzaklaştırılması düşünülen adsorbata seçicilik göstermesidir. Yapılan adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan Freundlich ve Langmuir modelleri, boyar maddelerin bakteriler üzerinde tutunabilme kabiliyetlerini tanımlamada yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca adsorpsiyon kinetiği çalışmaları sayesinde adsorbatın adsorban ile temas süresi bulunabilmektedir. Uygun adsorpsiyon sistemlerinin kurulmasında bu sürenin belirlenmesi çok önemlidir (Ho ve Wang, 2004).

1.1. Boyar Maddeler

Boyar madde molekülleri, aromatik yapı gibi, görünür ışığı absorbe eden kimyasal yapıları içerirler. Her yıl dünya genelinde 7×10^5 ton ve yaklaşık 10.000 farklı tipte boyar madde ve pigmentleri üretilmektedir. Boyama işlemlerinde boyar maddenin %10-15'i oranında çıkış suyuyla kaybı söz konusudur (Garg ve ark., 2003; Young ve Yu, 1997). Genellikle 1 kg. ağırlığındaki herhangi bir elyaftan yapılmış bir kumaş veya malzemenin yıkanması için yaklaşık 100 litre su harcanmaktadır. Böylece kumaşlar yıkanırken çevreye renkli milyonlarca metreküp atık su atılmaktadır (Yıldız ve Boztepe, 1999). Boyar maddeler içerdikleri kromofor (renk verici) grubu ve kimyasal bağlar göz önüne alınarak da sınıflandırılmaktadır. Çizelge 1.1'de bu yapı grupları ve içerdikleri bağlar belirtilmiştir.

Çizelge.1.1 Kimyasal Yapılarına Göre Kromojen Gruplar

Kimyasal Yapı Grupları	İçerdikleri Bağlar
Nitroso Grubu	-NO (veya =N-OH)
Nitro Grubu	-NO ₂ (veya =NO·OH)
Azo Grubu	-N=N-
Etilen Grubu	=C=C=
Karbonil Grubu	=C=O
Karbon-Azot Grubu	=C=NH VE -CH=N-
Kükürt Grubu	=C=S ve ≡C-S-S-C≡

Boyar maddeler içerdikleri karmaşık kimyasal yapı nedeniyle biyolojik parçalanmaya dayanıklıdır ve uzun yıllar bozunmadan kalırlar (Benet ve ark. 1996) Doğal bir su ortamına karışmaları halinde ışığın girişini engelledikleri için ortamdaki canlı hayatı olumsuz etkileyerek ekolojik dengenin bozulmasına neden olurlar.

Sulardan boyar maddelerin uzaklaştırılması için kimyasal, fiziksel, biyokimyasal metotlar uygulanmaktadır. Biyokimyasal olarak, boyar madde içeren suların renksizleştirilmesi renge neden olan “- C = C -” ve “- N = N -” bağlarının parçalanması ile oluşur ki bu bağların parçalanması aromatik halkaların oluşması ile sonuçlanır (Slovak ve Le Marechal, 1998).

Boyar maddenin molekül yapısı, boyar maddenin sudaki çözünürlüğü, boyar madde konsantrasyonu, adsorban yüzey alanı, adsorbanın partikül büyüklüğü, sıcaklık, pH ve temas süresi, adsorpsiyon ile renk giderimini etkileyen faktörlerdir (Robinson ve ark., 2001). Suda iyi çözünen boyar maddeler daha az adsorbe olurlar. Buna en iyi örnek asidik boyar maddelerdir. Boyar maddenin yapısı hidroksi, nitro ve azo grupları içeriyorsa adsorpsiyon artışı, sülfanik asit grupları içeriyorsa azalma göstermektedir. Adsorplanma molekül ağırlığı ile de alakalıdır (Dohanyos ve ark., 1978; Churchley ve ark., 2000; Yu ve ark., 2004).

Boyar maddeler; genel olarak çözünürlük, kimyasal yapı, boyama özellikleri gibi çeşitli karakteristikleri göz önüne alınarak sınıflandırılırlar (Kurbanova ve ark., 1998). Genel olarak boyar maddeler üç grupta incelenebilir;

- (a) Katyonik boyar maddeler: Bazik boyar maddeler
- (b) Anyonik boyar maddeler: Direkt, asit ve reaktif boyar maddeler
- (c) İyonik olmayan boyar maddeler: Dispers boyar maddeler

1.1.1. Bazik Boyar Maddeler

Bazik boyar maddeler parlak ve canlı renk vermelerine rağmen yağ haslıkları ve ışık haslıkları düşüktür. Yapılarından dolayı proton alan olarak etki ettiklerinden anyonik grup içeren liflerle bağlanırlar (Seventekin, 1988).

1.1.2. Direkt Boyar Maddeler

Direkt boyar maddeler anyonik boyar maddeler olup çözücü grup olarak –SO₃Na grubu içermektedirler. Sudaki çözünürlükleri fazla olduğundan düşük yaş haslıklarına sahiptirler.

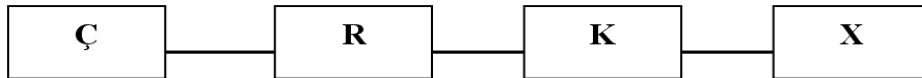
1.1.3. Asidik Boyar Maddeler

Asidik boyar maddeler genellikle yün, ipek, poliamid, kağıt, deri ve besin maddelerinin boyanmasında kullanılırlar. Moleküllerinde bir veya birden fazla SO₃H sülfonik asit grubu veya COOH karboksilik asit grubu içermektedirler (Başer ve İnancı, 1990).

1.1.4. Reaktif Boyar Maddeler

Reaktif boyar maddeler diğer bütün boyar maddelerden farklı olarak lif makro molekülleriyle reaksiyona girebilen ve liflere gerçek kovalent bağlarla bağlanabilen boyar maddelerdir (Mavruz, 2004).

Reaktif boyar madde:



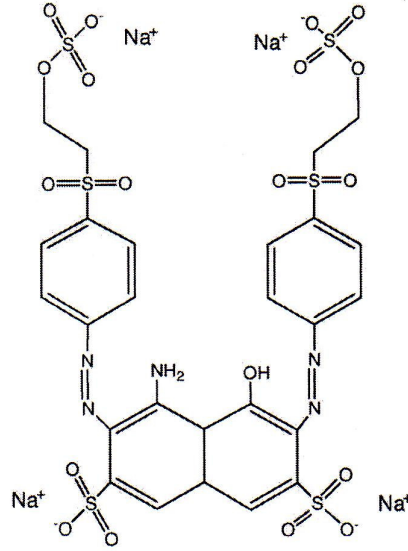
Ç (Çözünür Grup): Boyar maddenin su içerisinde üniform bir şekilde çözünmesini sağlayan gruplardır. Genellikle sülfon grupları bulunur.

R (Renkli, Kromofor Grup): Boyar maddeye renk veren kısımdır.

K (Köprü Grubu): Boyar maddeyi reaktif gruba bağlayan gruplardır. –NH₂, –CO ve –SO₂ gibi gruplardır. Bunların köprü görevi görmekten başka görevleri de vardır. Örneğin reaktif grup reaktivitesi üzerine etki eder.

X (Reaktif Grubu): Sübstitüsyon reaksiyonu sonucu yer değiştiren gruptur. H^+ , Cl^- ve SO_2CH_3 gibi.

Bu çalışmada da kullanılan ve çok yaygın bir kullanım gösteren reaktif boyar madde Reactive Black 5'in kimyasal yapısı Şekil 1.1'de örnek olarak verilmiştir.



Şekil.1.1 Reactive Black 5'in kimyasal yapısı (Gulnaz, 2006)

Reaktif boyar maddeler; parlak renkleriyle geniş renk paleti, koyu renkler sağlamaları ve mükemmel yaş haslıkları nedeniyle yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Boyama sırasında elyaf ile kimyasal reaksiyona girerek kovalent bağ oluşturdıklarından oluşan boyamanın yaş haslıkları yüksektir. Reaktif boyama selüloz esaslı pamuk ve viskon boyamada yaygın olarak kullanılır. Günümüzde en çok kullanılan boyar maddelerin başında gelir. Reaktif boyar maddeler ikiye ayrılır;

- Soğukta boyanan (yüksek reaktifliğe sahip olan) boyar maddeler
- Sıcakta boyanan (düşük reaktifliğe sahip olan) boyar maddeler

Reaktif boyar maddelerin çekim ve fiske hızlarının düşük olması sebebiyle fabrika atık suyundaki boyar madde konsantrasyonu oldukça yüksektir. Boyama sonrası yıkama işleminde ise fazla su, enerji ve zaman tüketilmektedir.

1.2.Aerobik Sistemler

Aerobik arıtım sistemleri hem evsel hem de endüstriyel atık suların arıtılmasında en çok kullanılan sistemlerden biridir. Arıtımı gerçekleştiren aerobik mikroorganizmaların askıda büyüme ya da yapışık büyüme özelliğine sahip olduğu arıtma yöntemidir. Ülkemizde en genel kullanılan aerobik sistem aktif çamur prosesidir. Bu süreçte aerobik bakteriler, moleküler oksijen varlığında, organik maddelerin, son elektron alıcısı olarak oksijeni kullanarak oksitlenmelerini sağlamaktadırlar.

Aktif çamur birçok aerobik mikroorganizmanın birlikte yaşadığı bir karışımdır. Çamuru oluşturan organizma çeşitleri, atık suyun fiziksel ve kimyasal özelliklerine, çevre şartlarına göre değiştiğinden dolayı, aktif çamurun sabit bir yapı formülü, şekli ve karakteristiği yoktur. Bu durum aktif çamur ile yapılan çalışmaların en büyük handikabıdır. Yapılan araştırmalara göre kuru aktif çamur yüzey alanı 40–140 m²/g aralığında olduğu bilinmektedir (Basibuyuk ve Forster, 2003; Basibuyuk ve Forster, 1997b).

Aktif çamur süreci, ilk defa 1900'lü yılların başında İngiltere'de atık suların arıtımı amacı ile uygulanmış ve 1940'lı yıllardan sonra kullanımı yaygınlaşmıştır. Aerobik şartlar altında boyar maddelerin giderilmesi zor ve uzun bir süreçtir (Basibuyuk ve Forster, 1997a).

Genel olarak aktif çamur karışımında bulunan bakteriler şunlardır: *Pseudomonas*, *Zoogloea*, *Achromobacter*, *Flavobacterium*, *Nocardia*, *Bdellovibrio*, *Mycobacterium*, *Nitrosomonas*, ve *Nitrobacter*. Bunlara ek olarak *Sphaerotilus*, *Beggiatoa*, *Thiotrix* ve *Leucothrix* gibi filamentli bakteriler de bulunmaktadır. Bakterilerle birlikte protozoa ve rotiferler flokları oluşturmaktadırlar. Bu protozoa ve rotiferler flok üzerine tutunmamış askıdaki bakteri hücreleri ve çökmeyen küçük flok parçacıkları ile beslendikleri için arıtım sistemine katkıda bulunmaktadırlar (Basibuyuk, 1998).

1.3. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon bir fazda bulunan iyon ya da moleküllerin, bir diğer fazın yüzeyinde yoğunlaşması ve konsantre olması işlemi olarak tanımlanmaktadır. Çevre mühendisliği açısından en genel olarak bir kirleticinin bir fazdan başka bir faza taşınması olarak tanımlanabilir. Adsorpsiyon prosesi bir yüzey olayı olmasından dolayı adsorplama işlemi yapan katının yüzey özellikleri son derece önemlidir. Yüzey alanı ne kadar genişse o kadar iyi bir adsorban özelliği taşır.

Adsorpsiyon prosesi çevre mühendisliğinin ilgilendiği pek çok alanda olduğu gibi biyolojik arıtma tesislerinde de zor parçalanmış boyar maddeler gibi organik maddelerin giderilmesini anlamada önemlidir. Bir aktif çamur arıtma tesisinde boyar maddelerin önemli giderme mekanizmalarından birisi abiyotik giderimdir. Abiyotik giderimin bir ayağı da adsorpsiyondur.

Adsorpsiyon ile renk giderimini etkileyen faktörlerden boyar madde ile ilgili olanlar; molekül yapısı, moleküle bağlı grupların yerleri, boyar maddenin sudaki çözünürlüğü, boyar madde konsantrasyonudur (Robinson ve ark., 2001). Adsorpsiyon, sıcaklık, adsorban miktarı ve boyutu, iyonik şiddet, adsorplanan maddenin konsantrasyonu, pH gibi bir dizi faktör tarafından da doğrudan etkilenmektedir. Bu nedenle adsorpsiyon çalışmalarında bu faktörler göz önünde bulundurulmalıdır.

1.3.1. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

1.3.1.1. Sıcaklık

Genel olarak sıcaklığın adsorpsiyon prosesi üzerinde iki önemli etkisi vardır. Sıcaklığın artmasıyla, çözeltinin yoğunluğuna bağlı olarak adsorbat moleküllerinin adsorban partikülünün gözeneklerine doğru ve sınır tabakasından difüzyon oranı artar. Buna ek olarak sıcaklık değişimi adsorplanma işleminin denge kapasitesini değiştirecektir (Wang ve Li, 2005). Adsorpsiyon işlemi genelde ekzotermiktir ve azalan sıcaklık ile adsorpsiyon kapasitesi artar. Genellikle açığa çıkan ısı miktarları

fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma veya kristalleşme enerjisi düzeyinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon enerjisi düzeyinde olduğu bilinmektedir.

1.3.1.2. pH

Çözeltinin pH'ı adsorpsiyon için önemli bir parametredir. Reaktif boyar maddelerle yapılmış bir çok çalışmada çözeltinin pH'nın artmasıyla adsorpsiyon denge kapasitesinin azaldığı görülmüştür (Gulnaz ve ark., 2004; Aksu ve Tezer, 2000). Hidronyum (H_3O^+) ve Hidroksit (OH^-) iyonları kuvvetle adsorplandıklarından, diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH'ından etkilenir.

1.3.1.3. Adsorplanan maddenin Özellikleri

Adsorpsiyon prosesinde, örneğin sudaki bir kirleticinin aktif karbon tarafından adsorplanmasında, adsorplanan maddenin özellikleri, adsorpsiyonun hızı ve karakteristiğini belirlemede çok önemlidir. Adsorpsiyonun büyüklüğü suda çözülmüş olan maddenin sudaki çözünürlüğü ile yakından ilgilidir. Az çözünen maddelerin adsorplanması daha az gerçekleşecektir. Yapısında hidrofilik ve hidrofobik gruplar içeren moleküllerde, molekülün hidrofobik ucu yüzeye tutunma eğilimi gösterecektir. Ayrıca molekülün boyutu da adsorpsiyonu olumsuz etkileyen faktörlerdendir.

1.3.1.4. Adsorban Maddenin Özellikleri

Adsorpsiyonun büyüklüğü, toplam yüzey alanının adsorpsiyon için uygun olarak tanımlanan özgül yüzey alanı ile doğru orantılıdır. Gözenekli veya parçacıklı bir yapının sonucu olarak adsorbanın geniş bir yüzey alanına sahip olması tercih edilir.

1.3.2. Adsorpsiyon Teorisi

Adsorpsiyon, katı yüzeyi ile çözücüde çözülmüş gaz ya da çözünen maddenin teması ile gerçekleşmektedir. Katı yüzeyinde bulunan bir atom veya molekül dengelenmemiş kuvvetlerin etkisi altında bulunmaktadır. Molekülü içe çeken kuvvet dışı çeken kuvvetten daha büyük olmaktadır.

Birikim gösteren maddeye adsorbat, adsorplayan maddeye adsorban denilmektedir. Adsorpsiyonu üçe ayırabiliriz;

- Fiziksel
- Kimyasal
- Değişim (İyon değişimi gibi)

Fiziksel adsorpsiyonda adsorbe olan molekül katı yüzeyinde belirli bir yere bağlanmamıştır, yüzey üzerinde hareketli bir durumdadır. Adsorbat adsorbanın yüzeyinde birikir ve gevşek bir tabaka oluşturur. Moleküller arası düşük çekim gücünden veya van der Waals kuvvetlerinden dolayı meydana gelmektedir. Fiziksel adsorpsiyon genellikle tersinirdir.

Kimyasal adsorpsiyon ise daha kuvvetli güçlerin etkisi sonucu oluşur. Adsorplayan ve adsorplanan madde arasında kimyasal bağlar olur. Kimyasal adsorpsiyondaki adsorbatın adsorplayan maddeye yapışma kuvveti fiziksel adsorpsiyondakinden daha yüksektir. Adsorpsiyon sırasındaki aktivasyon enerjisi büyüktür bu nedenle yüksek sıcaklıklarda kimyasal adsorpsiyon daha hızlı gerçekleşir.

Değişim adsorpsiyonu, adsorbat ile yüzey arasındaki elektriksel çekim ile olmaktadır. Burada zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorbat ile adsorban yüzeyinin birbirlerini çekmesi söz konusudur. Elektrik yükü fazla olan iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olur.

Adsorpsiyon atık su arıtımında sıklıkla kullanılan bir işlem olmamasına rağmen, arıtılmış atık suların daha iyi bir kaliteye sahip olması için ileri arıtım yöntemi olarak kullanılmaktadır. Özellikle sıvı faz adsorpsiyonu, yani bir çözeltide bulunan bir maddenin adsorban tarafından seçici olarak adsorpsiyonu, askıda katı madde, koku, organik maddeler, ağır metal ve boyar madde gibi kirletici maddelerin

giderimde etkin bir yöntemdir (Wong ve ark., 2004). Adsorpsiyonda en çok kullanılan adsorban çeşidi aktif karbondur. Aktif karbon gözenekli yapısı ve çok yüksek yüzey alanına (1000 m²/g) sahip olmasından dolayı adsorpsiyonda verimli sonuçlar verir. Genel olarak odun kömüründen veya kömürden 300 °C ila 1000 °C ye ısıtılarak elde edilir. Isıtılırken yapısında çok küçük kapiler boşluklar veya gözenekler oluşması sağlanır. Boyar madde kullanılan endüstrilerde de en verimli fiziksel metot aktif karbon adsorpsiyonudur ancak maliyeti yüksektir. Bu durum boyar madde gideriminden sonra aktif karbonun rejenerasyonu için kullanılan kimyasal maddelerden kaynaklanmaktadır (Wang ve Li, 2005; Robinson ve ark., 2002).

Adsorpsiyon işlemini daha etkin ve daha ucuz hale getirmek için bir çok araştırmacı maliyeti düşük ve yenilenebilir adsorbanlar bulmaya çalışmaktadırlar. Maliyet azalması ve etkinlik için öngörülen yollardan biri adsorpsiyonun doğasının anlaşılmasıdır (Ho ve McKay, 1999).

1.3.3. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon, adsorban yüzeyinde biriken madde konsantrasyonu ve çözültide kalan madde konsantrasyonu arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder. Matematiksel olarak bu denge adsorpsiyon izotermi ile açıklanmaktadır. Denge durumunda sabit sıcaklıkta çözültide adsorplanmadan kalan çözünenin konsantrasyonuna karşı birim adsorban kütleinde çözünenin adsorplanan miktarı grafiğe geçirilir ve adsorpsiyon izotermi denem sonuç fonksiyonu elde edilir (Lin ve Liu, 2000). En yaygın kullanım gören izotermi Langmuir ve Freundlich izotermidir.

Langmuir izotermine göre maksimum adsorpsiyon, adsorblayıcı yüzeyine bağlanan moleküllerin doymuş bir tabaka oluşturduğu andaki adsorpsiyondur. Bu izoterm, adsorban yüzeyinin enerji açısından benzer olduğu varsayımıyla, tek tabakalı homojen adsorpsiyonu açıklamak üzere kullanılır. Langmuir izoterminin matematiksel denklemleri eşitli 1.1, 1.2 ve 1.3'de verilmiştir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \left(\frac{a_L}{K_L} \right) C_e \quad (1.1)$$

$$q_e = \frac{Q_{\max} a_L C_e}{1 + a_L C_e} \quad (1.2)$$

$$q_e = \frac{K_L C_e}{1 + a_L C_e} \quad (1.3)$$

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözültide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)

q_e : Birim adsorban üzerinde adsorplanan madde miktarı (mg/g)

K_L : Adsorbatın adsorplanma kapasitesine bağlı olan sabit (1/g)

a_L : Adsorpsiyon enerjisine bağlı olan sabit (1/mg)

Q_{\max} : Adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesi (mg/g)

Burada C_e/q_e değerinin, C_e değerine göre değişiminin grafiğe dökülmesiyle elde edilen doğrunun eğimi ve kesim noktası sırasıyla a_L/K_L ve $1/K_L$ sabitlerinin değerini verecektir. $Q_{\max} (K_L/a_L)$ tek tabanlı adsorban kapasitesini göstermekle birlikte adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesini temsil eder. Özellikle tek tabakalı adsorpsiyonun meydana geldiği heterojen adsorpsiyon sistemlerinde bu izoterm denge durumunu net olarak açıklayamaz. Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için boyutsuz R_L (dağılma) sabiti hesaplanır (eşitlik 1.4) ve bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması (Çizelge 1.2) elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder (Aksu ve Yener, 2001; Basibuyuk ve Forster, 2003; Ho ve Wang, 2004; Bayat, 2002).

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (1.4)$$

$b (a_L)$: Langmuir sabiti (1/mg)

C_0 : Maddenin çözültideki başlangıç derişimi (mg/L)

Çizelge.1.2 R_L (dağılma) değerleri ve izoterm tipleri

R_L Değerleri	İzoterm Tipi
$R_L > 1$	Elverişli Olmayan
$R_L = 1$	Lineer
$0 < R_L < 1$	Elverişli
$R_L = 0$	Tersinmez

Freundlich, çözeltilerin adsorpsiyonunu açıklamak için Eşitlik 1.5 'i kullanmıştır.

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (1.5)$$

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

q_e : Birim adsorban üzerinde adsorplanan madde miktarı (mg/g)

K_F : Deneysel olarak hesaplanır. Adsorpsiyon kapasitesi (1/g)

n : Adsorpsiyon yoğunluğu (birimsiz)

Freundlich izoterminde eşitlik 1.5'in her iki tarafının logaritması alınarak doğrusal hale getirilir (Eşitlik 1.6).

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (1.6)$$

$\log q_e$ 'nin $\log C_e$ 'ye göre değişiminin grafiğe dökülmesiyle K_F ve n sabitleri bulunur. Grafikten elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktası $\log K_F$ 'yi ve eğimi de $1/n$ 'i verir. $n > 1$ değeri adsorpsiyon işleminin elverişli olduğunu göstermektedir (Chiou ve Li, 2002).

1.3.4. Adsorpsiyonun Kinetiği

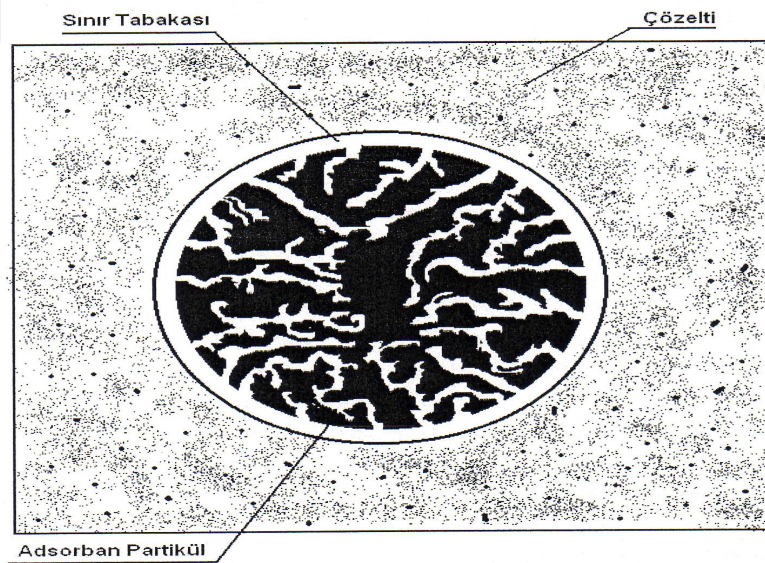
Bir çözeltideki adsorbatın adsorban tarafından adsorplanması 4 temel basamakta gerçekleşmektedir (Chu ve Chen, 2002b ; Keskinan ve ark., 2003; Sawyer ve McCarty, 1978).

1. Film tabakası difüzyonu (Bulk solution transport)
2. Sınır tabakası difüzyonu (film mass transfer/boundary layer diffusion)

3. Parçacık içi difüzyon (intraparticle diffusion)

4. Sorpsiyon

Gaz ya da sıvı fazda bulunan adsorbatın, adsorbani kapsayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olması film tabakası difüzyonu olarak adlandırılır. Bu basamak, adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik (karıştırma) olduğu için çoğunlukla ihmal edilir. Film tabakasına gelen adsorbatın buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru ilerlemesi ise sınır tabakası difüzyonudur. Daha sonra adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerlemesi parçacık içi difüzyondur. En son olarak da adsorbatın adsorbanın gözenek yüzeyine tutunması yani sorpsiyon meydana gelir. Çözelti içinde bulunan bir adsorban parçacığının görünümü Şekil 1.3.'de görülmektedir.



Şekil.1.2 Çözelti içinde bulunan bir adsorban parçacığının görünümü (McKay, 1996)

Adsorpsiyonun kinetiğinin anlaşılabilmesi için etkin adsorbat-adsorban temas süresi yani alıkonma süresi bulunur (Ho ve McKay, 1999). Eğer adsorbanın bulunduğu faz hareketsiz ise, birinci basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilmektedir. Bu nedenle, eğer akışkan hareket ettirilirse, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artacaktır. Son basamak

ölçülemeyecek kadar hızlı olduğundan ve ilk basamak da iyi bir karıştırma olduğu düşünülerek adsorpsiyon hızına aksi bir etki yapmayacakları için 2. ve 3. basamaklar hız belirleyicidir (Basibuyuk ve Forster, 2003; Chu ve Chen, 2002a, b; Keskinan ve ark., 2003). Sınır tabakası difüzyonu adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında etkili olmaktadır, ama parçacık içi difüzyon ise daha fazla zaman almaktadır. Bu nedenle parçacık içi difüzyonun hız belirleyici ana basamak olduğu bildirilmektedir (Basibuyuk ve Forster, 2003). Adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında sınır tabakası difüzyonunun etkisinin olup olmadığının anlaşılması için $\log C_t/C_0$ değerinin zamana karşı grafiği çıkartılır (Eşitlik 1.7). Meydana gelen eğrinin doğrusallığı ne kadar bire yakınsa sınır tabakası difüzyonunun etkisinin o kadar önemli olduğu söylenebilir. Adsorpsiyon işlemine parçacık içi difüzyonun etkisinin bulunması için ise q_t değerinin zamanın kareköküne (Eşitlik 1.8) karşı grafiği çizilerek anlaşılır. Eğim hız sabitini verecektir (Varanusantigul ve ark., 2003).

$$-kt = 2.303 \log \frac{C_t}{C_0} \quad (1.7)$$

C_t : Her bir temas zamanında çözültide kalan adsorbat değişimi (mg/L)

C_0 : Başlangıçtaki adsorbat değişimi (mg/L)

k : sınır tabakası difüzyonu sabiti (zaman⁻¹)

$$k_p = \frac{q_t}{t^{0.5}} \quad (1.8)$$

q_t : t zamanında birim adsorban üzerine adsorplanan adsorbat miktarı (mg/g)

t : zaman (dakika)

k_p : parçacık içi difüzyon hız sabiti (mg/g dakika^{0.5})

Adsorpsiyon hızını belirlemek için kullanılan eşitlikler şunlardır (Basibuyuk ve Forster, 2003; Wu ve ark., 2001; Ho ve McKay, 1999; Gulnaz ve ark., 2004; Keskinan ve ark., 2003; Wang ve Li, 2005; Messina ve Schulz, 2005).

Birinci derece Lagergren eşitliği:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_{1,ad} t}{2.303} \quad (1.9)$$

Yalancı ikinci dereceden reaksiyon hız eşitliği:

$$\frac{1}{q_t} = \left[\frac{1}{k_{2,ad} q_{eq}^2} \right] + \frac{1}{q_{eq}} t \quad (1.10)$$

İkinci dereceden hız eşitliği:

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + kt \quad (1.11)$$

$k_{1,ad}$: Lagergren adsorpsiyon hız sabiti (dakika⁻¹)

$k_{2,ad}$: Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dakika)

k : İkinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dakika)

q_e : Denge meydana geldiği zaman adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)

q_{eq} : Hesaplanan adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)

q_t : Herhangi bir zamandaki adsorbe edilmiş olan madde miktarı (mg/g)

$\log(q_e - q_t)$, t/q_t ve $1/(q_e - q_t)$ değerlerinin t değerine karşı ayrı ayrı grafiğe konulmalarıyla, sırasıyla $k_{1,ad}$, $k_{2,ad}$ ve k değerleri hesaplanır. Deneylerden elde edilen veriler, grafikler yardımıyla değerlendirilerek adsorpsiyona en uygun izoterm ve adsorpsiyon hızının derecesi bulunur.

Adsorban kapasitesi, adsorban yüzeyini ve adsorbata olan yatınlığını açıklayan ve denge çalışmaları ile bulunan izoterm katsayılarının yardımı ile ortaya konmaktadır. Birçok durumda denge kapasitesi bilinmemektedir. Ama, yalancı ikinci dereceden hız denklemi sayesinde etkili adsorpsiyon kapasitesi ve başlangıç sorpsiyon hızı rahatlıkla hesaplanabilmektedir. Bunun için öncelikle adsorpsiyon işleminin yalancı ikinci dereceden hız denklemine uyması gereklidir. Eşitlik 1.10 yardımı ile elde edilen q_{eq} değeri kullanılarak C_{ep} hesaplanır.

$$C_{ep} = C_0 - \frac{q_{eq} m_s}{V} \quad (1.12)$$

C_{ep} : Hesaplanan, işlem sonrası çözeltide kalan adsorbat konsantrasyonu (mg/L)

C_0 : Başlangıç adsorbat konsantrasyonu (mg/L)

m_s : kullanılan adsorban kütlesi (gram)

V : deney toplam hacmi (litre)

1.3.5. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyonda adsorbat, birikim ile daha düzenli hale geçtiği için entropi azalır. Adsorpsiyonun spontane olması (kendiliğinden olabilme) için eşitlik 1.13 'de ΔH^0 ve ΔG^0 değerlerinin negatif (ekzotermik) olması gerekir (Tünay ve Kabdaşlı, 1996; Nollet ve ark., 2003; Dakiky ve ark., 2002; Ho, 2003).

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (1.13)$$

ΔG^0 : Serbest enerji değişimi, Gibbs serbest enerjisi (kJ/mol)

ΔH^0 : Entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔS^0 : Entropi değişimi (kJ/mol)

T : Mutlak sıcaklık (Kelvin)

Belirli bir sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerjisini bulmak için öncelikle denge sabiti olan K_c Eşitlik 1.14 yardımı ile hesaplanır (Dakiky ve ark., 2002; Nollet ve ark., 2002; Aksu, 2002).

$$K_c = \frac{C_a}{C_e} \quad (1.14)$$

K_c : Denge sabiti

C_a : Adsorban tarafından tutulan madde konsantrasyonu (mg/L)

C_e : Çözeltide kalan madde konsantrasyonu (mg/L)

Eşitlik.1.14 yardımı ile bulunan K_c sabitinin başlangıç boyar madde konsantrasyonlarına (C_0) karşı grafiğe dökülmesi ile bulunan (oluşan doğrunun kesim noktası) K_c^0 , Eşitlik.1.15'e yerleştirilerek adsorpsiyonun Gibbs serbest enerjisi bulunur.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c^0 \quad (1.15)$$

$$\ln K_c^0 = \frac{\Delta S^0 - \Delta H^0}{R} \times \frac{1}{T} \quad (1.16)$$

R: Gaz sabiti (8.314 J/mol K)

Eşitlik 1.16 kullanılarak, $\ln K_c^0$ değerinin $1/T$ değerine karşı grafiğe geçirilmesiyle oluşan doğrunun eğimi ve kesim noktası ile ΔH^0 ve ΔS^0 değerleri hesaplanmaktadır.

ΔH^0 'ın pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik, ΔG^0 'nin negatif değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu göstermektedir. Diğer bir deyişle adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliği entalpi ve Gibbs serbest enerjisinin negatif olması ile anlaşılabilir. ΔS^0 'nin pozitif değerleri ise katı/çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışı göstermektedir.

1.3.6. İzoterm Verilerinin Kullanımı

Adsorpsiyon izotermi, tek basamaklı kesikli (batch) adsorpsiyon sistemlerinin tasarımında kullanılmaktadır. Sisteme giren ve sistemden çıkan maddelere göre kütle eşitliği yazılır (Eşitlik 1.17).

$$V(C_0 - C_1) = W(Q_1 - Q_0) = WQ_1 \quad (1.17)$$

V: Çözeltinin hacmi (litre)

C_0 : Adsorpsiyon öncesi ve litre çözümlüde çözülmüş olan adsorbat (g/L)

C_1 : Adsorpsiyon sonrası çözümlüde kalan adsorbat (g/L)

W: Adsorban miktarı (gram)

Q_0 : Adsorpsiyon öncesi gram adsorban üzerine adsorplanmış adsorbat miktarı ($Q_0=0$)(g/g)

Q_1 : Adsorpsiyon sonrası gram adsorban üzerine adsorplanmış adsorbat miktarı (q_e)(g/g)

Eşitlik.1.17'i düzenlersek, q_e yerine deneysel olarak bulunan adsorpsiyonu en iyi açıklayan izoterm q_e değeri yazılırsa Eşitlik.1.18 elde edilir.

$$\frac{W}{V} = \frac{C_0 - C_1}{q_e} \equiv \frac{C_0 - C_e}{\frac{Q_{\max} a_L C_e}{1 + a_L C_e}} \equiv \frac{C_0 - C_e}{K_F C_e^{\frac{1}{n}}} \quad (1.18)$$

Eşitlik.1.18 yardımı ile belirli bir hacimdeki (V) atık suda bulunan kirleticinin, istenilen derişime kadar düşürülmesi için gerekli adsorban miktarı

bulunabilir. Deneysel veriler sayesinde ön bir tahminde bulunarak tasarım yapılması kolaylaşır (Doğan ve Alkan, 2003).



2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Boyar madde uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanılan birçok madde vardır. Boyar maddelerin ve adsorbanların fiziksel, kimyasal özelliklerine ve çevre şartlarına göre adsorpsiyonun verimi ve hızı da değişiklik göstermektedir.

Başbüyük ve Forster, (2003) yaptıkları çalışmada canlı aktif çamur sistemi üzerinde bazik bir boyar maddenin (Maxilon Red BL-N) adsorpsiyon karakteristiklerini incelemişler ve adsorpsiyon işleminin en iyi yalancı ikinci dereceden hız modeline uyduğunu belirtmişlerdir.

Başbüyük ve ark., (2005) canlı aktif çamur üzerinde asidik boyar maddelerle (Lanaset Yellow 4GN ve Lanaset Red G) yaptıkları adsorpsiyon çalışmasında her iki boyar maddenin de canlı aktif çamur tarafından adsorplandığı ve parçacık içi difüzyonun önemli rol oynadığı sonucuna varmışlardır.

Keskinkan ve ark., (2003) çinko(Zn), bakır(Cu) ve kurşun(Pb) ağır metallerinin sucul bir bitki olan *Myriophyllum spicatum* ile adsorpsiyonunun karakteristiklerini incelemişler ve maksimum adsorplama kapasitelerini bakır için 10.37mg/g, çinko için 15.59 mg/g, kurşun için ise 46.49 mg/g olarak bulmuşlardır.

Dohanyos ve ark., (1978) aktif çamur ile boyar madde adsorpsiyonu ile ilgili yapılmış olan önceki çalışmaların 1947 yılına kadar gittiğini ve boyar maddelerin adsorpsiyon gideriminin ana olarak boyar madde çeşidine, kimyasal yapısına ve bileşimine, adsorbanın türü ve yüzey yapısına, çözeltinin pH ve tuzluluğuna bağlı olduğunu bildirmişlerdir.

Aksu, (2001) yaptığı bir çalışmada reaktif boyar maddelerin (Reactive Blue 2 ve Reactive Yellow 2) kuru aktif çamur tarafından etkin olarak adsorplanabildiğini göstermiştir. Chu ve Chen (2002a) yaptıkları benzer bir çalışmada bazik boyar maddelerin kuru aktif çamur tarafından adsorplanabildiğini ispatlamışlardır.

Aksu ve Tezer, (2005) yaptıkları bir çalışmada üç reaktif boyar maddenin (Reactive Black B, Remazol Red RR ve Remazol Golden Yellow RNL) bir yeşil alg olan *Chlorella Vulgaris* tarafından biosorpsiyonunu 4 farklı sıcaklıkta (25, 35, 45, 55 °C) incelemişlerdir. Sıcaklığın 35 °C'nin üstüne çıkmasıyla Reactive Black B boyar maddesinin biyokütle üzerinde biyosorpsiyonunun arttığını, Remazol Red ve

Remazol Golden Yellow boyar maddelerinin ise sıcaklığın artışıyla biyosorpsiyonlarının azaldığını gözlemlemişlerdir.

Aksu ve Isoglu, (2006) zirai atıklarla yaptıkları çalışmada Gemazol Turquoise blue-G adlı reaktif boyar maddenin etkin bir şekilde adsorplandığını belirtmişlerdir. Langmuir izotermine göre boyar maddenin maksimum adsorplanma kapasitesini 25 °C'de 256.4 mg/g olarak bulmuşlardır.

Robinson ve arkadaşları, (2002) beş farklı reaktif boyar maddenin (Cibacron Yellow C-2R, Cibacron Red C-2G, Cibacron Blue C-R, Remazol Black B ve Remazol Red RB) buğday samanı ve elma posası tarafından adsorpsiyonu ile ilgili çalışmalarında adsorban olarak her iki maddenin etkin kullanılabileceklerini göstermişlerdir.

Özacar ve Şengil, (2003) Reactive Blue 114, Reactive Yellow 64 ve Reactive Red 124 boyar maddelerinin alumünit tarafından maksimum adsorplanma kapasitelerinin sırayla 170.7, 236.0 ve 153.0 mg/g olarak bulmuşlardır.

Netpradit ve arkadaşları, (2004) azo reaktif boyar maddelerin (Reactive Red 2, Reactive Red 120, Reactive Red 141) metal hidroksit çamuru ile adsorpsiyonu konulu çalışmalarında birim adsorban kütlesi tarafından adsorplanan adsorbat miktarını 42-66 mg/g olarak bulmuşlardır.

Aksu ve Dönmez, (2003) *Candida sp.*, *C. Tropicalis*, *C. Lipolytica*, *C. Utilis* ve *C. Quilliermendii* maya mantarlarının Remazol Blue boyar maddesini maksimum adsorplama kapasitelerini sırayla 167, 182, 250, 114 ve 154 mg/g olarak bulmuşlardır.

Annadurai ve arkadaşları, (2003) ısıtılmış işleminden geçirilmiş atık aktif çamurun Rhodamine 6G boyar maddesini adsorpladığını göstermişlerdir.

Morais ve arkadaşları, (1999) Remazol Brilliant Blue reaktif boyar maddesinin adsorpsiyon ile gideriminde adsorban madde olarak okaliptüs kabuğunu kullanmışlardır. Çalışmada okaliptüs kabuğu ile ticari aktif karbonun adsorpsiyon kapasiteleri karşılaştırılmış, okaliptüs kabuğunun adsorpsiyon kapasitesinin aktif karbonunkinin yarısı kadar olduğunu belirtmişlerdir.

Nigam ve arkadaşları, (2000) tarımsal atık olan, buğday sapı, odun çipsleri ve mısır koçanları üzerindeki adsorpsiyon ile Remazol Black B, Remazol Red ve

sekiz boya karışımının (Cibacron Red, Remazol Navy Blue, Remazol Red, Cibacron Orange, Remazol Golden Yellow, Remazol Blue, Remazol Turquoise Blue, Remazol Black B) fiziksel giderimini çalışmışlardır.

Senthilkumaar ve ark., (2006) zirai atıklardan hazırlanmış iki farklı aktif karbon ile Reactive Red boyar maddesinin adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Langmuir ve Freundlich izotermine göre maksimum adsorplama kapasitelerini 181.9 ve 200 mg/g olarak bulmuşlardır.



3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

Bu çalışmada kullanılmış olan aktif çamur Adana Pepsi Meşrubat Dolum Fabrikası'nın uzun havalandırmalı aktif çamur biyolojik arıtım tesisinden alınmıştır. Kullanılan reaktif boyar maddeler Dyestar firmasından temin edilen Cibacron Yellow HR ve Reactive Black 5 olup dalga boyları sırasıyla 425 nm ve 597 nm' dir.

3.2. Metot

Kullanılan aktif çamurun askıda katı madde tayini laboratuvar ortamında Standart Metotlara (1995) göre yapılmıştır. Çözeltilerin başlangıç ve t süre sonundaki adsorbans ve konsantrasyon değerleri spektrofotometrik olarak ve dalga boylarına göre farklı konsantrasyonlarda standart kalibrasyon eğrisi hazırlanarak ölçülmüştür. Aktif çamur tesisten alındıktan hemen sonra laboratuvarda difüzörler yardımıyla havalandırılarak bakteriler için gerekli çözünmüş oksijen sağlanmıştır.

3.3. Adsorpsiyon Çalışmaları

12.5, 25, 50, 100, 200 ve 400 mg/L konsantrasyonlarda hazırlanan boyar madde çözeltilerinden 75'er ml. alınarak 250 ml.'lik erlenlere konulmuş, üzerilerine 75'er ml. aktif çamur eklenmiştir. Daha sonra karışımlar mekanik çalkalayıcı yardımıyla (75 rpm) farklı süreler boyunca (5, 10, 20, 40, 80, 160 dk.) 20⁰C de çalkalanmaya tabi tutulmuşlardır. İşlem sonrası karışım santrifüjlenerek (6000 rpm, 20 dk.) üstteki duru fazdan alınan örneklerle ölçüm yapılmıştır.

3.4. Uygunluk Analizleri

Adsorpsiyon çalışmalarında Freundlich ve Langmuir izotermlerine, kinetik modellere ve diğer matematiksel modellere olan uygunluk analizleri en düşük kareler

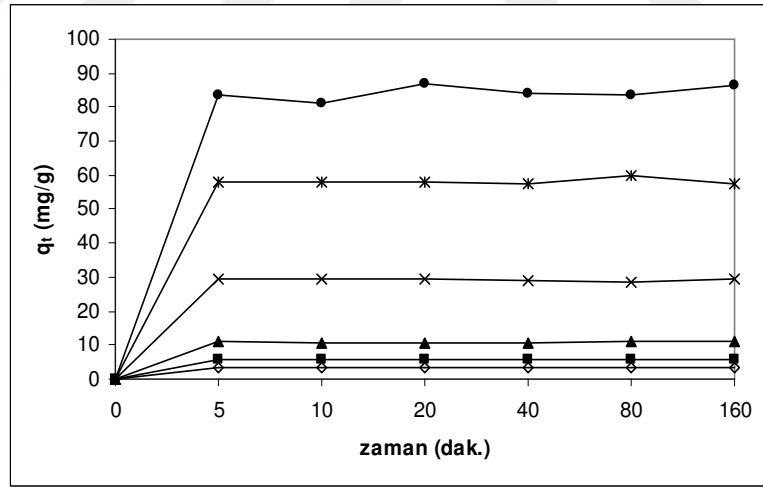
regresyonu metodu (R2) (lineer) uygulanmıştır. Sonuçlar ise korelasyon katsayısı (R) olarak gösterilmiştir (Berthouex ve Brown, 2002).



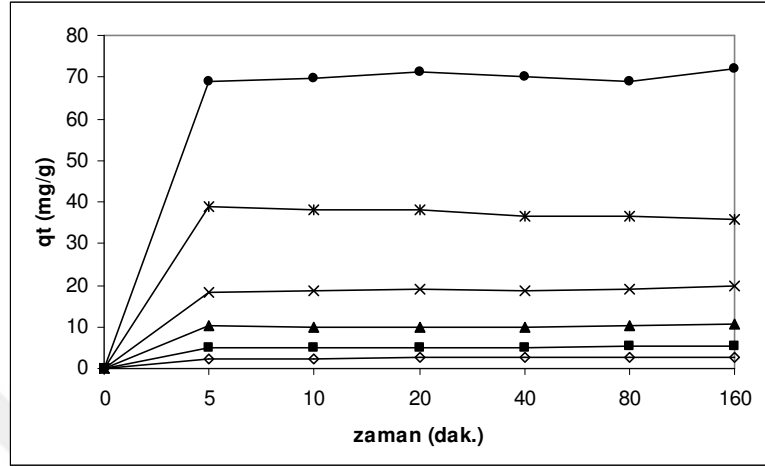
4.BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1.Başlangıç Adsorpsiyon Testleri

Yapılan analizler sonucunda Cibacron Yellow HR (CBYHR) ve Reactive Black 5 (RB5) boyar maddelerinin aktif çamur tarafından adsorplanma işleminin 160 dk boyunca devam ettiği görülmektedir. (Şekil 4.1 ve Şekil 4.2). Grafiklerden de görüldüğü üzere aktif çamurun bu iki boyar maddeyi adsorpladığı ancak düşük verim gösterdiği anlaşılmaktadır. Aktif çamurun CBYHR için maksimum adsorplama kapasitesi 4.660 mg/g ve RB5 için maksimum adsorplama kapasitesi 26.04 mg/g olarak hesaplanmış, RB5 boyar maddesini nispeten daha çok adsorpladığı görülmüştür.



Şekil.4.1 RB5 Başlangıç Adsorpsiyon Grafiği (C_0 değerleri: 12.5 mg/L ◇. 25 mg/L ■. 50mg/L▲. 100mg/L x. 200mg/L *.400mg/L ●)



Şekil.4.2 CBYHR Başlangıç Adsorpsiyon Grafiği (C_0 değerleri: 12.5 mg/L ◇; 25mg/L ■; 50mg/L ▲; 100 mg/L x; 200mg/L *; 400mg/L ●)

4.2.Adsorpsiyon İzotermeleri

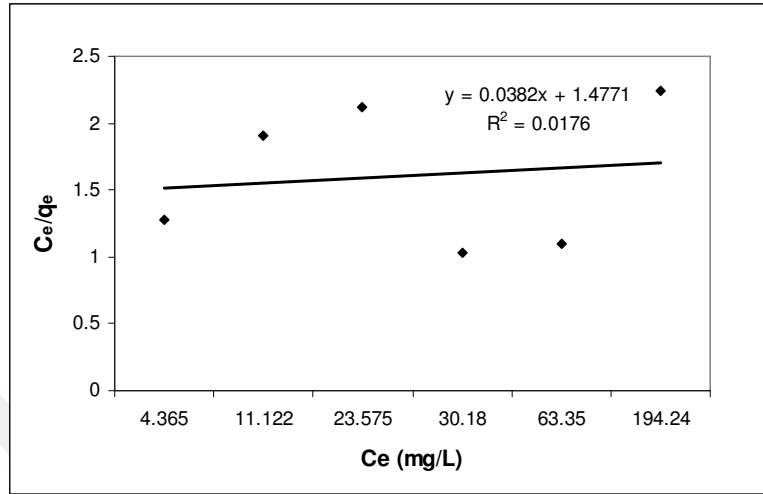
Çeşitli başlangıç konsantrasyonlarına sahip boyar madde çözeltilerinin aktif çamur ile farklı temas sürelerinden sonra elde edilen veriler yardımıyla boyar maddenin izoterm katsayıları elde edilmiştir. Bu katsayılar başka çalışmalarla karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2’de verilmiştir. Adsorpsiyon izoterm grafikleri Şekil 4.3, Şekil 4.4, Şekil 4.5 ve Şekil 4.6’da verilmiştir.

RB5 ve CBYHR için Langmuir ve Freundlich izotermelerine uygunluk durumu korelasyon katsayısı (R) ile bulunmuştur. Korelasyon katsayısı 0 ile 1 arasında değerler almakta ve korelasyon katsayısının 1’e yaklaştıkça uygunluğunun artmakta olduğu bilinmektedir (Basibuyuk ve Forster, 2003; Chiou ve Li, 2002; Berthouex ve Brown, 2002). Aktif çamur ve RB5’in Langmuir modeline uymadığı ancak CBYHR’nin ise uyduğu görülmüştür.

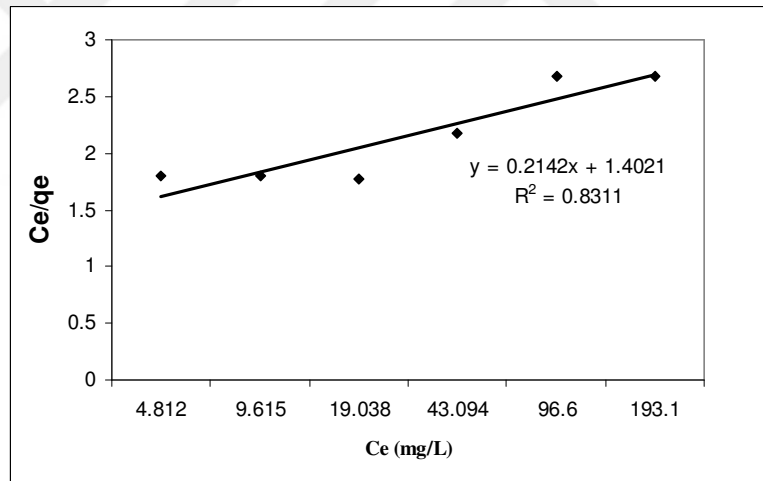
Çizelge.4. 1 Langmuir İzoterm Katsayıları

Adsorban	Boyaz Madde	Langmuir İzotermi			
		K_L (1/g)	a_L (1/mg)	Q_{max} (mg/g)	R
Aktif Çamur ¹	RB5	0.677	0.026	26.04	0.1327
Aktif Çamur ¹	CBYHR	0.713	0.153	4.660	0.9116
Kuru Aktif Çamur ²	Reactive Black5	5.741	0.049	116	0.9964
Chlorella Vulgaris ³	Remazol Black B	-	0.006	476.2	-

Kaynaklar : ¹Bu Çalışma, ²Gulnaz et al. (2006), ³Aksu ve Tezer (2005)



Şekil.4. 3. RB5 için Langmuir İzoterm Grafiği



Şekil.4. 4 CBYHR için Langmuir İzoterm Grafiği

Şekil 4.4 ve Çizelge 4.1'de görüldüğü gibi CBYHR boyar maddesi Langmuir izotermine uygunluk göstermiştir. Nitekim yüksek korelasyon katsayısının ($R=0.9116$) 1'e yakınlığı nedeniyle de uygunluğu belirlenmiştir. Burada aktif çamurun RB5 ve CBYHR boyar maddelerini maksimum adsorplama kapasitesi sırasıyla $Q_{max}= 26.04$ mg/g, $Q_{max}=4.66$ mg/g olarak bulunmuştur.

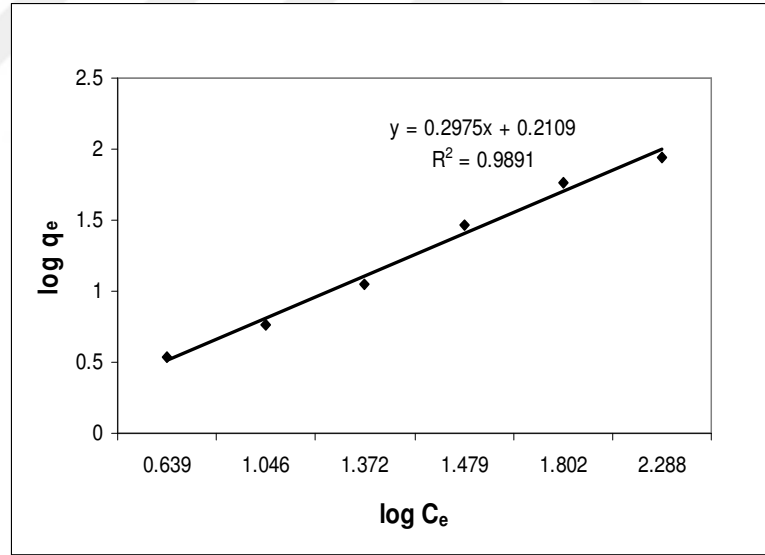
Boyutsuz RL katsayısı, aktif çamur-RB5 için başlangıç boyar madde konsantrasyonları 12.5, 25, 50, 100, 200, 400 mg/L olmak üzere sırasıyla 0.755, 0.606, 0.435, 0.278, 0.161, 0.088 olarak hesaplanmıştır. Aktif çamur- CBYHR için

boyutsuz RL katsayısı ise sırasıyla 0.343, 0.207, 0.116, 0.061, 0.032, 0.016 olarak hesaplanmıştır. Bu hesaplardan yola çıkarak ve Çizelge 1.1'e bakacak olursak RB5 ve CBYHR boyar maddelerinin aktif çamur tarafından adsorpsiyonu elverişlidir sonucuna ulaşmak mümkündür.

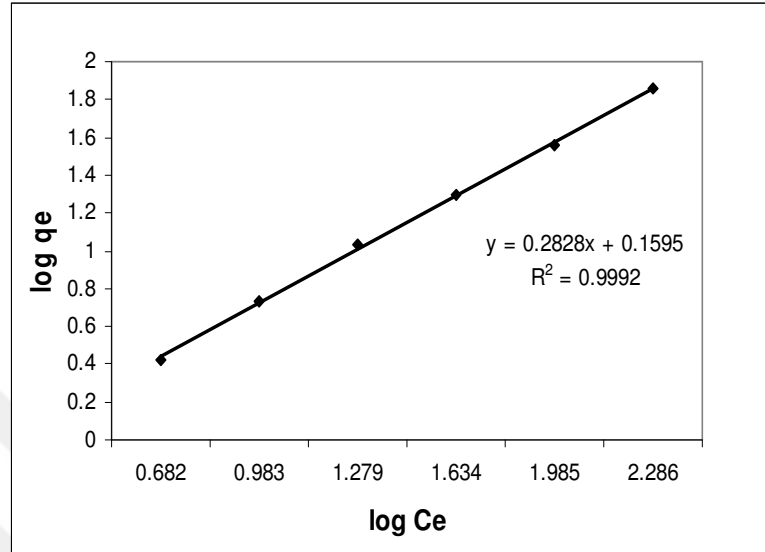
Çizelge.4. 2 Freundlich İzotermi Katsayıları

Adsorban	Boyar Madde	Freundlich İzotermi		
		K_F (1/g)	n	R
Aktif Çamur ¹	RB5	1.625	3.361	0.9945
Aktif Çamur ¹	CBYHR	1.4438	3.536	0.9996
Kuru Aktif Çamur ²	Reactive Black 5	16.1	2.69	0.9370
Chlorella Vulgaris ³	Remazol Black B	6.80	1.49	-

Kaynaklar: ¹Bu Çalışma, ²Gulnaz et al., (2006), ³Aksu ve Tezer, (2005).



Şekil.4. 5 RB5 için Freundlich İzoterm Grafiği



Şekil.4. 6 CBHYHR için Freundlich İzoterm Grafiği

Yüksek korelasyon katsayılarına bakılırsa (RB5 için R=0.9945 ve CBYHR için R=0.9996) her iki boyar maddeyle yapılan adsorpsiyon deneyleri Freundlich izotermine çok iyi uygunluk göstermektedir. Bu izoterminden faydalanarak bulunan n değerlerinin 1'den büyük olması (RB5 için n=3.361 ve CBYHR için n=3.536) aktif çamur biyokütlesinin her iki boyar maddeyi de etkin olarak adsorplayabildiğini göstermektedir.

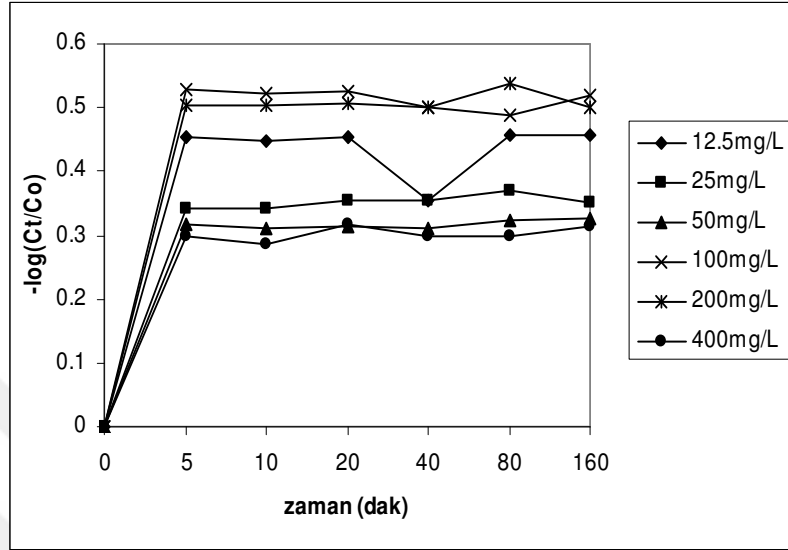
4.3.Adsorpsiyon Kinetiği

Film difüzyonu basamağının etkisini incelemek için $-\log(C_t/C_0)$ değerinin zamana karşı grafiği çıkarılarak ilk 5-10 dakikalık kısmın doğrusallığına bakılır (Şekil 4.7 ve Şekil 4.8).

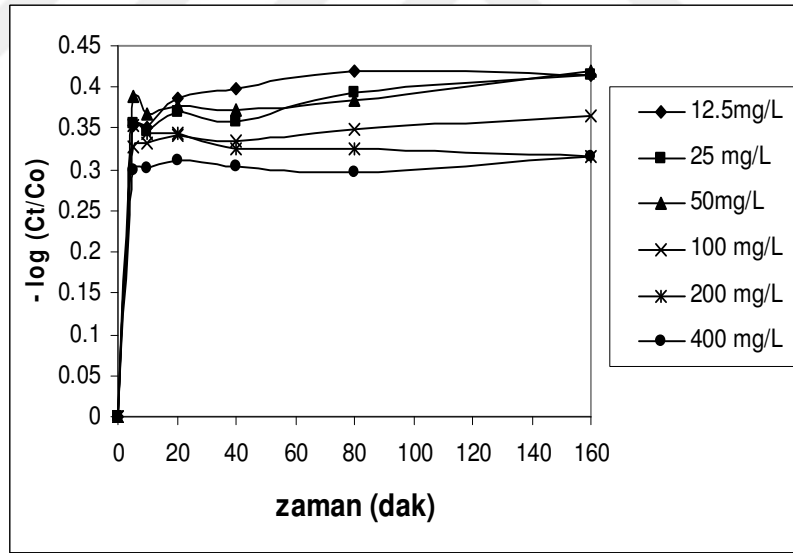
Çizelge.4. 3 Film Difüzyonu Hız Katsayıları (k=dakika⁻¹)

Adsorban	Boyar Madde	Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonları(mg/L)					
		12.5	25	50	100	200	400
Canlı Aktif Çamur ¹	Reactive Black 5	0.046	0.0401	0.0354	0.0521	0.0342	0.0558
Canlı Aktif Çamur ¹	C.Yellow HR	0.0012	0.0012	0.0011	0.001	0.0006	0.0008
Canlı Aktif Çamur ²	Maxilon Red BL-N	-	0.0038	0.0011	-	-	-

Kaynaklar: ¹Bu Çalışma, ²Basıbuyuk ve Forster, 2003



Şekil.4. 7 RB5 için Film Difüzyonu Eğrisi



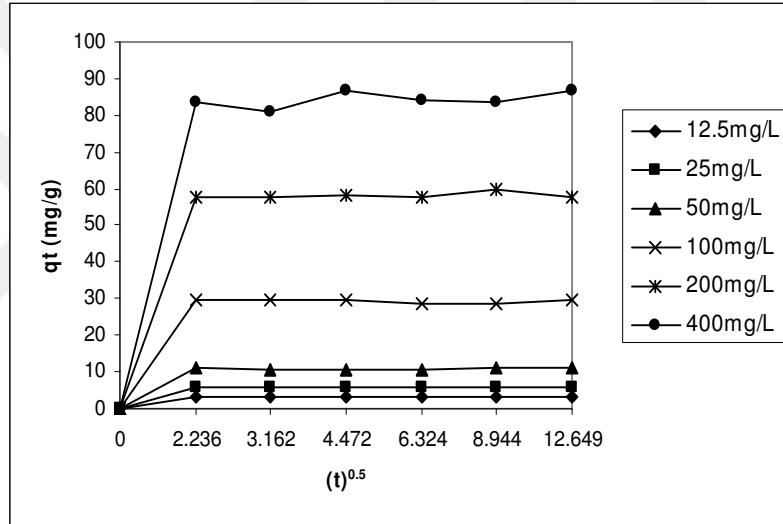
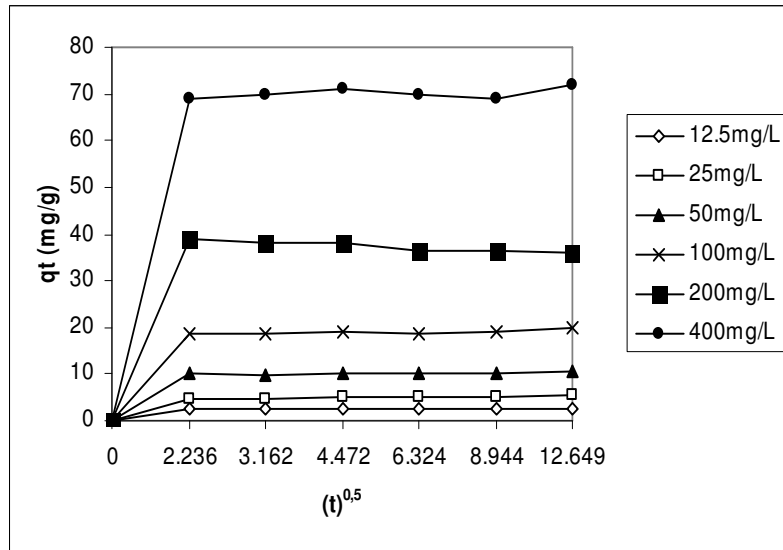
Şekil.4. 8 CBYHR için Film Difüzyonu Eğrisi

Parçacık içi difüzyonun etkisinin bulunmasında öncelikle qt değerlerinin zamanın kareköküne karşı grafiği çıkartılır (Şekil 4.9 ve 4.10). elde edilen grafiklerin regresyonu ve denklemin eğiminden parçacık içi difüzyon etkileri ve hız katsayıları hesaplanır. Bu yolla hesaplanan hız katsayıları Çizelge 4.4'te karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Görüldüğü üzere başlangıç konsantrasyon değerleri arttıkça parçacık içi difüzyon hız sabiti de artış göstermektedir.

Çizelge.4. 4 Parçacık İçi Difüzyon Hız Sabitleri (k_p , mg/g dakika^{0.5})

Adsorban	Boyar Madde	Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonları (mg/L)					
		12.5	25	50	100	200	400
Canlı Aktif Çamur ¹	Reactive Black 5	0.3685	0.6514	1.2047	3.0411	6.3004	9.4
Canlı Aktif Çamur ¹	C. YellowHR	0.3129	0.5996	1.1527	2.174	3.645	7.7044
Kuru Aktif Çamur ²	Basic Yellow 24	-	-	2.347	3.916	5.656	-

Kaynaklar: ¹Bu Çalışma, ²Chu ve Chen, 2002b

**Şekil.4. 9** RB5 için Parçacık İçi Difüzyon Grafiği**Şekil.4. 10** CBYHR için Parçacık İçi Difüzyon Grafiği

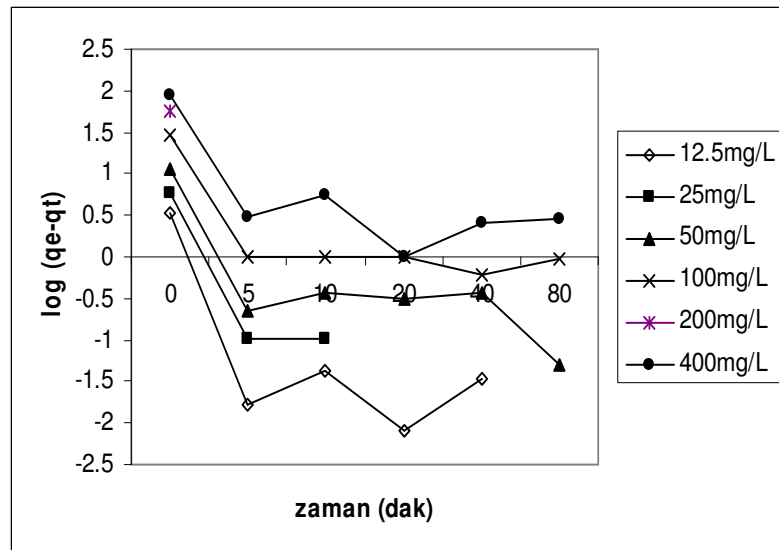
4.4.Adsorpsiyonun Hızı

4.4.1. Lagergren Birinci Dereceden Hız Etkisi

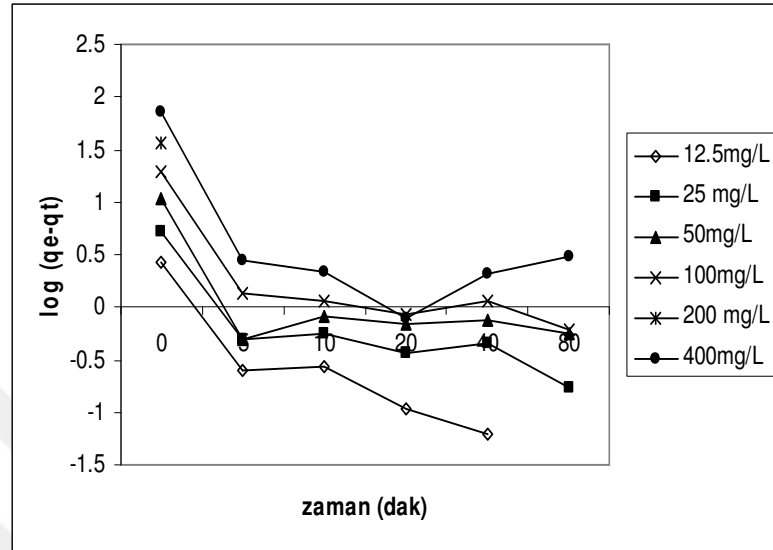
Her iki boyar madde içinde $-\log(q_e - q_t)$ değerlerinin zamana karşı grafikleri çizilmiş ve Şekil 4.11 ve Şekil 4.12 elde edilmiştir.

Çizelge.4. 5 Birinci Dereceden Hız Katsayıları ($k_{1,ad}$) (dakika⁻¹)

Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonları (mg/L)	RB5–Aktif Çamur		CBYHR–Aktif Çamur	
	$k_{1,ad}$	R	$k_{1,ad}$	R
12.5	0.4306	0.6626	0.3617	0.9206
25	0.879	0.8660	0.2207	0.8211
50	0.3181	0.7742	0.1716	0.6347
100	0.2293	0.6891	0.2249	0.7728
200	1	1	1	1
400	0.2385	0.6713	0.2224	0.6181



Şekil.4. 11 RB5 Boyar Maddesi İçin Lagergren 1.Dereceden Hız Grafiği



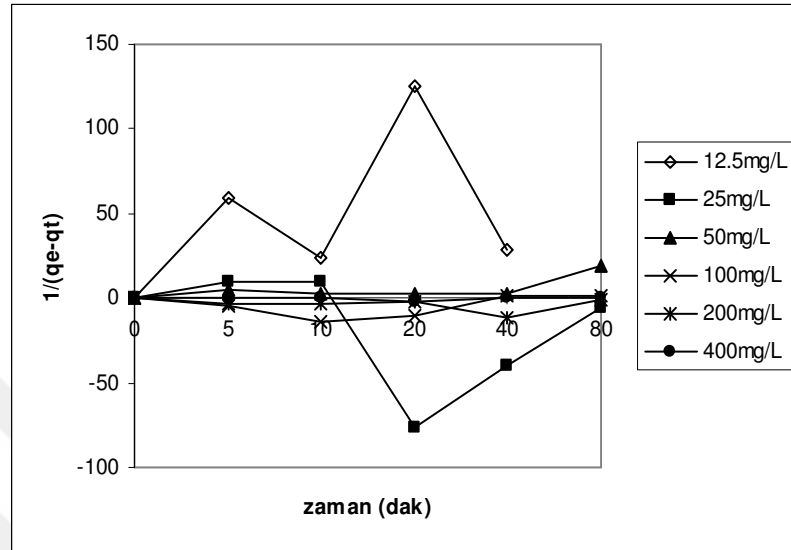
Şekil.4.12 CBYHR Boyar maddesi için Lagergren 1. Dereceden Hız Grafiği

4.4.2. İkinci Dereceden Hız Etkisi

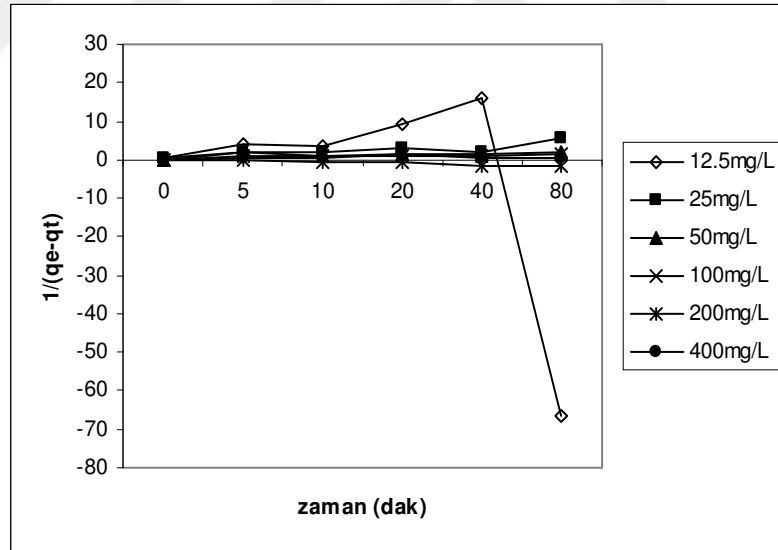
Her iki boyar madde içinde $1/(q_e - q_t)$ değerinin grafikleri çıkartılarak Şekil 4.13 ve Şekil 4.14 elde edilmiştir.

Çizelge.4.6 İkinci Dereceden Hız Katsayıları (k) (g/mg.dakika)

Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonları (mg/L)	RB5–Aktif Çamur		CBYHR–Aktif Çamur	
	k	R	k	R
12.5	12.274	0.4022	8.4042	0.5172
25	7.523	0.4067	0.8382	0.85
50	2.6583	0.7027	0.1943	0.5331
100	0.8282	0.2353	0.244	0.8848
200	0.7342	0.3303	0.336	0.9280
400	0.0275	0.0435	0.0815	0.3542



Şekil.4. 13 RB5 Boyar Maddesi İçin İkinci Dereceden Hız Grafiği



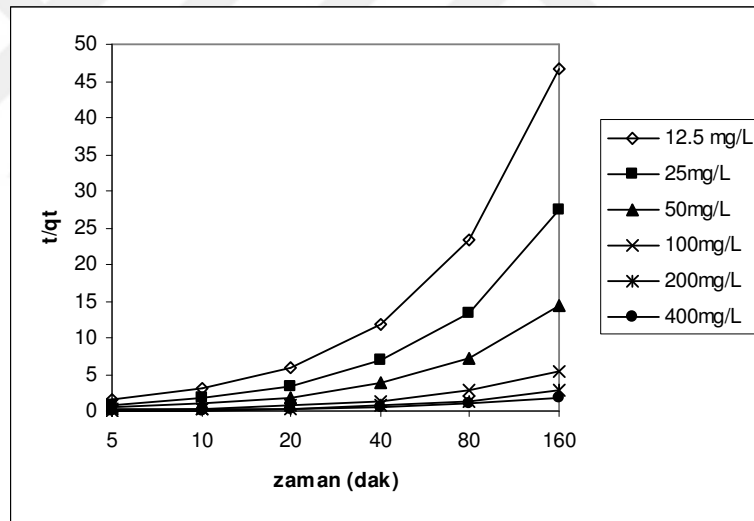
Şekil.4. 14 CBYHR Boyar Maddesi İçin İkinci Dereceden Hız Grafiği

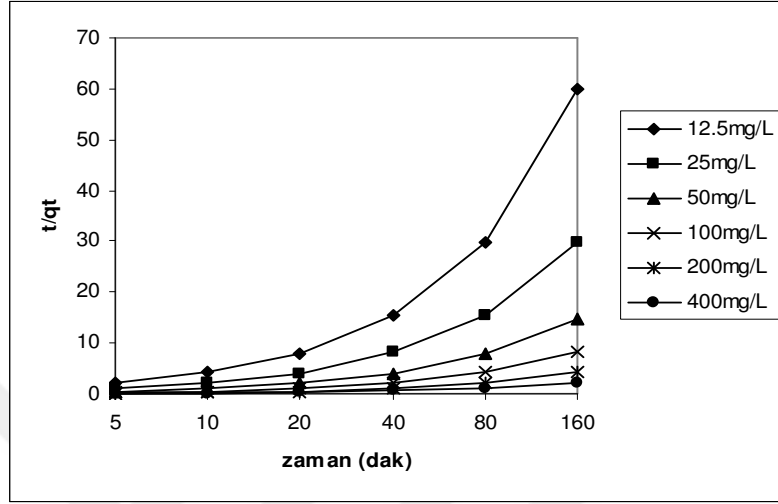
4.4.3. Yalancı İkinci Dereceden Hız Etkisi

RB5 ve CBYHR boyar maddelerinin aktif çamurla adsorpsiyonu sonucu bulunan t/qt değerlerinin zamana karşı grafiği çizilerek Şekil 4.15 ve Şekil 4.16 elde edilmiştir.

Çizelge.4. 7 Yalancı İkinci Dereceden Hız Katsayıları ($k_{2,ad}$) (g/mg.dakika)

Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonları (mg/L)	RB5–Aktif Çamur		CBYHR–Aktif Çamur	
	$k_{2,ad}$	R	$k_{2,ad}$	R
12.5	8.3825	0.9063	10.662	0.9056
25	4.8721	0.9018	5.3889	0.9251
50	2.5819	0.9084	2.6951	0.9156
100	0.9862	0.9087	1.4584	0.9123
200	0.4947	0.9013	0.7982	0.9032
400	0.3338	0.9102	0.4027	0.9114

**Şekil.4. 15** RB5 Boyar Maddesi İçin Yalancı İkinci Dereceden Hız Grafiği



Şekil.16 CBYHR Boyar Maddesi İçin Yalancı İkinci Dereceden Hız Grafiği

Yapılan hesaplamalara göre, kinetik modeller arasında bu sisteme en uygun modelin yalancı ikinci dereceden hız modeli olduğu görülmektedir. Bu sonuç korelasyon katsayılarına bakıldığında daha net anlaşılmaktadır.

4.5.Adsorpsiyon Termodinamiği

Termodinamiksel yönden adsorpsiyon işleminin incelenmesi işlemin uygulanabilirliği açısından önemlidir. İşlemin Gibbs serbest enerjisinin negatif çıkması adsorpsiyonun kendiliğinden meydana geldiğini işaret etmektedir (Aksu, 2002; Ho, 2003).

Eşitlik 1.14 yardımıyla elde edilen K_c denge sabiti değerlerinin başlangıç boyar madde konsantrasyonlarına karşı grafiğe geçirilmesiyle oluşan doğrunun kesim noktası K_c^0 değerini verecektir ve bu değerden yola çıkılarak Gibbs serbest enerjisi hesaplanabilir. Bu çalışmada Gibbs serbest enerjileri her iki boyar madde içinde negatif bulunmuştur. Yani boyar maddelerin aktif çamur tarafından adsorplanması işlemi sisteme dışarıdan hiçbir enerji eklemesi olmadan meydana gelmektedir. Çizelge 4.8 'te bu çalışmanın sonuçları ve ile diğer bazı çalışmaların sonuçları karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Çizelge.4. 8 Gibbs Serbest Enerjileri

Adsorban	Adsorbat	ΔG^0 (kJ/mol)	T(sıcaklık 0 K)
Aktif Çamur ¹	Reactive Black 5	-1.2	293
Aktif Çamur ¹	C.Yellow HR	-1.48	293
Aktif Çamur ²	Basic Blue 41	-5.44	293
Aktif Karbon ³	Methyl Violet	-3.2	289
Şeker Pancarı Küspesi ⁴	G. Turquoise blue	-4.05	298

Kaynaklar: ¹Bu çalışma, ²Çakmak, 2004; ³Dai, 1998; ⁴Aksu ve Isoglu, 2006

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada aşağıda verilen sonuçlara ulaşılmıştır:

- Canlı aktif çamurun biyokütlesi Reactive Black 5 ve Cibacron Yellow HR boyar maddelerini adsorplama kabiliyetleri incelenmiş olup her iki boyar madde için aktif çamurun etkin bir adsorban olduğu görülmüştür. Ayrıca aktif çamurun RB5 boyar maddesini CBYHR boyar maddesine oranla daha iyi adsorpladığı ve maksimum adsorplanma kapasitelerinin sırayla 26.04 ve 4.66 mg/g olduğu saptanmıştır.
- Hem RB5 boyar maddesi ($R=0.9945$, $K_f=1.625$, $n=3.361$) hem de CBYHR boyar maddesinin ($R=0.9996$, $K_f=1.4438$, $n=3.536$) aktif çamur tarafından adsorpsiyonu Freundlich izotermine daha iyi uyum göstermektedir.
- Her iki boyar maddenin de aktif çamur tarafından adsorpsiyonun hızları yalancı ikinci dereceden hız denklemine uyduğu görülmüştür.
- Her iki işlem de termodinamik açıdan incelendiğinde hem RB5 boyar maddesinin hem de CBYHR boyar maddesinin Gibbs serbest enerjileri negatif olarak bulunmuştur. Bunun sonucu olarak her iki adsorpsiyon işleminin de kendiliğinden gerçekleştiği saptanmıştır.

Yukarıdaki sonuçlar ışığında aktif çamurun reaktif boyar maddenin adsorpsiyonunda kullanılabileceği sonucuna varılabilir. Ayrıca reaktif boyar madde içeren atık sularını aktif çamur sistemi ile arıtan işletmelerde arıtma sisteminin modifiye edilerek renk gideriminin yapılıp yapılamayacağı adsorpsiyon deneyleri ile incelenebilir.

Bu çalışma sonucunda, aşağıdaki önerilerin geliştirilmesi durumunda daha gelişmiş sonuçlar elde edileceği düşünülmektedir:

- Farklı pH, sıcaklık ve karıştırma hızı etkilerinin incelenmesi.
- Aktif çamur biyokütlesinin farklı konsantrasyonlarının etkilerinin incelenmesi.
- Canlı aktif çamur biyokütlesinin ayrıntılı olarak yapısının incelenmesi ve farklı mikroorganizma çeşitlerinin adsorpsiyona etkisinin incelenmesi.

- Bir fabrikanın atıksuyunda bulunabilecek boyar madde gruplarının çeşitliliği göz önünde bulundurularak daha çok boyar madde çeşidiyle adsorpsiyon çalışmalarının yapılması.



KAYNAKLAR

- AKSU, Z., (2005). Application of Biosorption for the Removal of Organic Pollutants: A Review. *Process Biochemistry*, 40: 997-1026.
- AKSU, Z. ve AKPINAR, D., 2001. Competitive Biosorption of Phenol and Chromium(VI) From Binary Mixtures onto Dried Anaerobic Activated Sludge. *Biochemical Engineering Journal*, 7:183-193.
- AKSU, Z ve DÖNMEZ, G., 2003. A Comparative Study on the Biosorption Characteristics of Some Yeasts Remazol Blue Reactive Dye. *Chemosphere*, 50(8): 1075-1083.
- AKSU, Z., 2001. Biosorption of Reactive Dyes By Dried Activated Sludge: Equilibrium and Kinetic Modelling. *Biochemical Eng. J.*, 7: 79-84
- AKSU, Z., 2002. Determination of the Equilibrium , Kinetic and Thermodynamic Parameters Of The Batch Biosorption Of Nickel(II) Ions onto *Chlorella Vulgaris*. *Process Biochemistry*, 38:89-99.
- AKSU, Z., TEZER, S., 2005, Biosorption of Reactive Dyes on the Green Alga *Chlorella Vulgaris*, *Process Biochemistry* 40:1347-1361.
- AKSU, Z., ISOGLU, I.A., 2006, Use of Agricultural Waste Sugar Beet Pulp for the Removal of Gemazol Turquoise Blue-G Reactive Dye from Aqueous Solution, *J. of Hazardous Materials*
- AKSU, Z., ÇALIK, A., DURSUN, A. Y., DEMIRCAN, Z., 1999. Biosorption of Iron(III)-Cyanide Complex Anions to *Rhizopus Arrhizus*: Application of Adsorption Isotherms. *Process Biochem.*, 34: 483-491.
- AKSU, Z., YENER, J., 2001. A Comparative Adsorption/Biosorption Study of Mono-Chlorinated Phenols onto Various Sorbents. *Waste Management*, 21: 695-702.
- ALDURI, B., 1996. Adsorption Modelling and Mass Transfer. G. McKay, editor. Use of the Adsorption for the Removal of Pollutants From Wastewaters, CRC Press, s.133-173.

- ANNADURAI, G., JUANG, R. S., YEN, P.S. and LEE, D.J., 2003. Use of Thermally Treated Waste Biological Sludge as Dye Absorbent. *Advances in Environmental Research*, 7(3): 739-744.
- ATUN, G., HİSARLI, G., SHELDRIK, W.S., MUHLER, M., 2003. Adsorptive Removal of Methylene Blue from Colored Effluents on Fuller's earth. *J. Colloid Interf. Sci.*, 261: 32-39.
- BANAT, I., NİGAM, P., SINGH, D. and MARCHANT, R., 1996. Microbial Decolorization of Textile Dye-Containing Effluents: A Review. *Bioresource Technology*, 58: 217-227.
- BASIBUYUK, M. and FORSTER, C. F., 1997a. The Use of Sequential Anaerobic/Aerobic Process for the Biotreatment of A Simulated Dying Wastewater. *Environmental Technology*, 28: 843-845.
- BASIBUYUK, M. and FORSTER, C.F., 2003. An Examination of Adsorption Characteristics of a Basic Dye (Maxilon Red BL-N) on to Live Activated Sludge System. *Process Biochem.*, 38: 1311-1316.
- BASIBUYUK, M. and FORSTER, C. F., 1997b. An Examination of The Treatability of A Simulated Tetile Wastewater Containig Maxilon Red BL-N. *Process Biochemistry*, 32(6): 523-527.
- BASIBUYUK, M., 1998. Biological Treatment of A Simulated Textile Wastewater. Doktora Tezi, University of Birmingham, Birmingham, England.
- BAŞER, İ. ve İNANICI, Y., 1990. Boyarmadde Kimyası. Marmara Üni. Yayın No: 482, İstanbul, 214s.
- BAYAT, B., 2002. Comparative Study of Adsorption Properties of Turkish Fly Ashes: I. The Case of Nickel(II), Copper(II) and Zinc(II). *Journal of Hazardous Materials*, 95(3): 251-273.
- BENGUELLA, B. and BENAİSSA, H., 2002. Cadmium Removal From Aqueous Solutions By Chitin: Kinetic And Equilibrium Studies. *Water Res.*, 36: 2463-74.
- BERTHOUEX, P. M., BROWN, L. C., 2002. *Statistics For Environmental Engineers*. Lewis Pub., CRC Press, USA, e-book.

- BHATTACHARYYA, K.G., SARMA, A., 2003. Adsorption Characteristics of the Dye, Brilliant Green, on Neem Leaf Powder. *Dyes and Pigments* 57: 211-222.
- BITTON, G., 1994. *Wastewater Microbiology*. Wiley-Liss Inc., New York, 450s.
- BROWN, D. and LABOUREUR, P., 1983. The Degradation Of Dyestuffs: Part I- Primary Degradation Under Anaerobic Conditions. *Chemosphere*, 12: 396-404.
- CHIOU, M.-S., LI, H.-Y., 2002. Equilibrium and Kinetic Modeling of Adsorption of Reactive Dye on Cross Linked Chitosan Beads. *Chemosphere*, 50: 1095-1105.
- CHOI, Y.-S. and CHO, J.-H., 1996. Color Removal From Dye Wastewater Using Vermiculite. *Environmental Technology*, 17: 1169-1180.
- CHOY, K. K. H., MCKAY, G., PORTER, J.F., 1999. Sorption of Acid Dyes from Effluents Using Activated Carbon. *Resour. Conserv. Recycl.*, 27: 57-71.
- CHU, H. C. and CHEN, K. M., 2002a. Reuse of Activated Sludge Biomass: I. Removal of Basic Dyes from Wastewater by Biomass. *Process Bio.*, 37: 595-600. CHU, H. C. and CHEN, K. M., 2002b. Reuse of Activated Sludge Biomass: II. The Rate Processes for the Adsorption of Basic Dyes on Biomass. *Process Bio.*, 37: 1129-1134.
- CHUNG, K. T., STEVENS, S. E. and CERNIGLIA, C. E., 1992. The Reduction of Azo Dyes by The Intestinal Microflora. *Critic. Rev. Microbiol.*, 18: 175-190.
- CHURCHLEY, J. H., GREAVES, A. J., HUTCHINGS, M. G., JAMES, A. E., PHILLIPS, D. A. S., 2000. The Development of A Laboratory Method for Quantifying The Bioelimination of Anionic, Water Soluble Dyes by A Biomass. *Water Res.*, 34(5): 1673-79.
- DAI, M., 1998. Mechanism of Adsorption for Dyes on Activated Carbon. *J. Colloid Interf. Sci.* 198: 6-10.
- DAKIKIY, M., KHAMIS, M., MANASSRA, A., MER'EB, M., 2002. Selective Adsorption of Chromium (VI) In Industrial Wastewater Using Low-Cost Abundantly Available Adsorbents. *Advances in Environ. Res.*, 6: 533-540.
- DEY, S., MAITI, T. K. and BHATTACHARYYA, B. C., 1994. Production of Some Extracellular Enzymes by A Lignin Peroxidase-Producing Brown Rot Fungus, *Polyporus ostreiformis*, and Its Comparative Abilities for Lignin Degradation

- and Dye Decolorization. *Applied and Environmental Microbiology*, 60(11): 4216-4218.
- DOĞAN, M., ALKAN, M., 2003. Removal of Methyl Violet From Aqueous Solution By Perlite. *Journal of Colloid and Interface Sci.*, 267(1): 32-41.
- DOHANYOS, M., MADERA, V., SEDLACEK, M., 1978. Removal of Organic Dyes by Activated Sludge. *Prog. Wat. Tech.*, 10(5,6): 559-575.
- DONLON, B., RAZO-ORES, E., LUIJTEN, M., SWARTS, H., LETTIGA, G. and FIELD, J., 1997. Detoxification and Partial Mineralization of the Azo Dye Mordant Orange 1 in A Continious Upflow Anaerobic Sludge-Blanket Reactor. *Appl. Microbiol. Biotechnol*, 47: 83-90.
- EVANS, W. C., 1988. Anaerobic Degradation of Aromatic Compounds. *Ann.Rev. Microbial*, 42: 289-317.
- FU, Y. and VIRARAGHAVAN, T., 2002. Removal of Congo Red from An Aqueous Solution By Fungus *Aspergillus niger*. *Advances in Environmental Research*, 7: 239-247.
- GUELLIL, A., THOMAS, F., BLOCK, J. C., BERSILLON, J. L., GINESTET, P., 2001. Transfer of Organic Matter Between Wastewater and Activated Sludge Flocs, *Water Res.*, 35: 143-150.
- GULNAZ, O., KAYA, A., DINCER, S., 2006. The Reused of Dried Activated Sludge for Adsorption of Reactive Dye, *J. of Hazardous Materials*, B134: 190-196.
- HO, Y. S., 2003. Removal of Copper Ions From Aqueous Solution by Tree Fern. *Water Research*, 37: 2323-2330.
- HO, Y. S., MCKAY, G., 1999. Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes. *Process Biochem.*, 34: 451-465.
- HO, Y. S., PORTER, J. F., MCKAY, G., 2002a. Equilibrium Isotherm Studies for the Sorption of Divalent Metal Ions onto Peat: Copper, Nickel and Lead Single Components Systems. *Water, Air, and Soil Pollution*, 141: 1-33.
- HO, Y. S., WANG, C. C., 2004. Pseudo-Isotherms for the Sorption of Cadmium Ion onto Tree Fern. *Process Biochem.*, 39: 759-763.

- HO, Y. S., CHIANG, T. H., HSUEH, Y. M., 2005. Removal Of Basic Dye From Aqueous Solution Using Tree Fern as a Biosorbent. *Process Biochem.*
- HSU, Y.-C., YEN, C.-H. and HUANG, H.-C., 1998. Multistage Treatment of High Strength Dye Wastewater by Coagulation and Ozonation. *J. Chem. Technol. Biotechnol* , 71: 71-76.
- KAPOOR, A., VIRARAGHAVAN, T., CULLIMORE, D. R., 1999. Removal Of Heavy Metals Using The Fungus *Aspergillus Niger*, *Bioresource Techno.*, 70: 95-104.
- KENNEDY, K. J., JINGHUA, L. and MOHN, W. W., 1992. Biosorption of Chlorophenols to Anaerobic Granular Sludge, *Water Research*, 26(8): 1085-1092.
- KESKINKAN, O., GOKSU, M. Z. L., BASIBUYUK, M., FORSTER, C.F., 2004. Heavy Metal Adsorption Properties of A Submerged Aquatic Plant (*Ceratophyllum demersus*). *Bioresource Tehnology*, 92(2): 197-200.
- KESKINKAN, O., GOKSU, M. Z. L., YUCEER, A., BASIBUYUK, M., FORSTER, C. F., 2003. Heavy Metal Adsorption Characteristics of A Submerged Aquatic Plant (*Myriophyllum spicatum*). *Process Biochem.*, 39(2): 179-183.
- KHATTRI, S. D. and SINGH, M. K., 2000. Colour Removal from Syntetic Dye Wastewater Using A Bioadsorbent. *Water, Air, and Soil Pollution*, 120: 283-294.
- KURBANOVA, R., MIRZAOĞLU, R., AHMEDOVA, G., ŞEKER, R. ve ÖZCAN, E., 1998. *Boya ve Tekstil Kimyası ve Teknolojisi*. Selçuk Üniv. Fen-Edeb. Fak. Yay. No: 34, Konya, 264.
- JAIN, A. K., GUPTA, V. K., BHATNAGAR, A., SUHAS, 2003, Utilization of Industrial Waste Products as Adsorbent for the Removal of Dyes, *J. of Hazardous Materials*, B101: 31-42.
- LEDAKOWICH, S., SOLECKA, M., ZYLLA, R., 2001. Biodegradation, Decolorization and Detoxification of Textile Wastewater Enhanced by Advanced Oxidation Processes. *Journal of Biotechnology*, 89: 175-184.
- LIN, S. and LIU, W. Y., 1994. Continious Treatment of Textile Water by Ozonation and Coagulation. *J. Environ. Engng (N. Y.)*, 120: 437-446.

- LIVERSIDGE, R. M., LLOYD, G. J., WASE, D. A. J., FORSTER, C. F., 1997. Removal of Basic Blue 41 Dye From Aqueous Solution by Linseed Cake. *Process Biochemistry*, 32(6): 473-477.
- LOYD, C. K., GOARDMAN, G. D. and MICHELSEN, D. L., 1992. Anaerobic/Aerobic Treatment of A Textile Dye Wastewater. *Hazard. Ind. Wastes*, 24: 593-601.
- MAGDY, Y. H., DAIFULLAH, A. A. M., 1998. Adsorption of A Basic Dye From Aqueous Solutions onto Sugar-Industry-Mud in Two Modes of Operations. *Waste Management*, 18(4): 219-226.
- MAVRUZ, S., 2004 *Tekstilde Suyun, Jet Makinelerinde Uygulanan Reaktif Boyamalara Etkisinin İncelenmesi*, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, s: 36-61.
- MCKAY, G., 1996 *Use of Adsorbents for The Removal of Pollutions From Wastewater*. CRC Press, New York, 186s.
- MCKAY, G., PORTER, J. F. and PRASAD, G. R., 1999. The Removal of Dye Colours From Aqueous Solution by Adsorption on Low-Cost Materials. *Water, Air, and Soil Pollution* 114: 423-438.
- MESSINA, P. V., SCHULZ, P. C., 2006, Adsorption of Reactive Dyes on Titania-Silica Mesoporous Materials, *J. of Colloid and Interface Science*, 299: 305-320.
- METCALF and EDDY, 2003. *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*. George Tchobanoglous, Franklin I. Burton (editor), H. David Stensel, New York , McGraw-Hill Pub., 1819s.
- NAMASIVAYAM, C., DINESH KUMAR, SELVI, K., ASHRUFFUNISSABEGUM, R., VANATTI, T., ve YAMUNA, R., 2001. 'Waste' Coir Pith-A Potential Biomass for the Treatment of Dyeing Wastewaters. *Biomass and Bioenergy*, 21(6): 477-483.
- NAMASIVAYAM, C., PRABHA, D., ve KUMUTHA, M., 1998. Removal of Direct Red and Acid Brilliant Blue by Adsorption on Banana Pith. *Bioresource Technology*, 64(1): 77-79.

- NASSAR, M. M., MAGDY, Y. H., 1997. Removal of Different Basic Dyes From Aqueous Solution by Adsorption on Palm-Fruit Branch Particles, *Chem. Eng. Journal*, 66: 223-226.
- NETPRADIT, THIRAVETHAN, P., TOWPRAYOON, S., 2004. Adsorption of Three Azo Reactive Dyes by Metal Hydroxide Sludge: Effect of Temperature, pH and Electrolytes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 270(2): 255-261.
- NG, J. C. Y., CHEUNG, W. H., MCKAY, G., 2003. Equilibrium Studies for the Sorption of Lead From Effluents Using Chitosan. *Chemosphere*, 52: 1021-1030.
- NIGAM, P., MC MULLAN, G., BANAT, I. M. and MARCHANT, R., 1996. Decolourisation of Effluent from The Textile Industry by A Microbial Consortium. *Biotechnology Letters*, 18(1): 117-120.
- NOLLET, H., ROELS, M., LUTGEN, P., An der Meeren, P., VERSTRAETE, W., 2003. Removal of PCBs From Wastewater Using Fly Ash, *Chemosphere*, 53: 655-665.
- NOVAES, R. F. V., 1986. Microbiology of Anaerobic Digestion. *Water Science Technology*, 18(12): 1-14.
- OTERO, M., ROZADA, F., CALVO, L. F., GARCIA, A.I., MORAN, A., 2003. Kinetic and Equilibrium Modelling of The Methylene Blue Removal From Solution by Adsorbent Materials Produced From Sewage Sludges. *Biochemical Engineering Journal*, 15: 59-68.
- ÖZACAR, M. ve ŞENGİL, İ. A., 2003. Adsorption of Reactive Dyes on Calcined Alutine From Aqueous Solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 98: 211-224.
- PAGGA, U. and BROWN, D., 1986. The Degradation of Dyestuffs: Part II Behaviour of Dyestuffs in Aerobic Biodegradation Tests. *Chemosphere*, 15(4): 479-491.
- PANSWAD, T. and LUANGDILOK, W., 2000. Decolorization of Reactive Dyes With Different Molecular Structures Under Different Environmental Conditions. *Wat. Res.*, 34(17): 4177-4184.

- RAFII, F., MOORE, J. D., RUSELER-VAN EMBDEN, J. G. H. and CERNIGLIA, C. E., 1995. Bacterial Reduction of Azo Dyes Used in Foods, Drugs And Cosmetics, *Microecology and Therapy*, 25: 147-156.
- RAJAGURU, P., KALAISELVI, K., PALANIVEL, M. and SUBBURAM, V., 2000. Biodegradation of Azo Dyes in A Sequential Anaerobic-Aerobic System. *Apply. Microbiol. Biotechnol.*, 54: 268-273.
- RAJI, C., ANIRUDHAN, T. S., 1998. Batch Cr (VI) Removal by Polyacrylamide-Grafted Sawdust: Kinetics and Thermodynamics. *Water Res.*, 32(12): 3772-80.
- RAZI-FLORES, E., LUIJTEN, M., DONLON, B. A., LETTINGA, G. and FIELD, J. A., 1997. Complete Biodegradation of the Azo Dyes Azodisalicylate Under Anaerobic Conditions. *Environ. Sci. Technol.*, 31: 2098-2103.
- ROBINSON, T., CHADRAN, B., NIGAM, P., 2002. Removal of Dyes From A Syntetic Textile Dye Effluent by Biosorption on Apple Pomace and Wheat Straw. *Water Res.*, 36: 2824-2830.
- ROBINSON, T., MCMULLAN, G., MARVHANT R. and NIGAM P., 2001. Remediation of Dyes in Textile Effluent: A Critical Review on Current Treatment Technologies With Proposed Alternative. *Bioresource Technology*, 77: 247-255.
- SAWYER, C. N., MCCARTY, P. L., 1978, *Chemistry for Environmental Engineering*. McGraw Hill Inc., Singapore, 519s.
- SENTHILKUMAAR, S., KALAAMANI, P., PORKODI, K., VARADARAJAN, P. R., SUBBURAAM, C. V., 2006, Adsorption of Dissolved Reactive Red Dye from Aqueous Phase onto Activated Carbon Prepared from Agricultural Waste, *Bioresource Tech.*, 97: 1618-1625.
- SLOKAR, Y. M., Le Marechal, A. M., 1998. Methods of Decolorization of Textile Wastewaters. *Dyes And Pigments*, 37(4): 335-356.
- SPEECE, R. E., 1996. *Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewaters*. Archae Press, U.S.A., 416s.
- STANDART METOTLAR, A. P. H. A.-A. W. W. A.-W. P. C. F., 1995. *Standart Methods for the Examination of Water And Wastewater*. 19. Baskı, Washington, DC.

- TALARPOSHTI, A. M., DONNELLY, T., ANDERSON, G. K., 2001. Colour Removal From A Simulated Dye Wastewater using A Two- Phase Anaerobic Packed Bed Reactor, *Water Research*, 35(2): 424-432.
- TÜNAY, O. ve KABDAŞLI, 1996. I. Fiziksel Kimya, İ.T.Ü. Yayınları , İstanbul, 168s.
- TÜRKİYE ÇEVRE VAKFI, 1999. Türk Çevre Mevzuatı Cilt: II, Ankara.
- VAN DER ZEE, F. P., LETTINGA, G. and FIELD, J. A., 2001. Azo Dye Decolorization by Anaerobic Granular Sludge. *Chemosphere*, 44: 1169-1176.
- VANDEVIVERE, P. C., BIANCHI, R. and VERSTRAETE, W., 1998. Treatment and Reuse of Wastewater From The Textile Wet-Processing Industry: Review of Emerging Technologies. *Chem. Technol. Biotechnol.*, 72: 289-302.
- WALKER, G. M. and WEATHERLEY, L. R., 2000. Biodegradation and Biosorption of Acid Anthraquinone Dye. *Environmental Pollution*, 108: 219-223.
- WANG, S., LI, H., 2007, Kinetic Modelling and Mechanism of Dye Adsorption on Unburned Carbon, *Dyes and Pigments*, 72: 308-314.
- WARANUSANTIGUL, P., POKETHITIYOOK, P., KRUAETRACHUE, M., UPATHAM, E. S., 2003. Kinetics of Basic Dye (methylene blue) Biosorption by Giant Duckweed (*Spirodela polyrrhiza*). *Environmental Pollution*, 125: 385-392.
- WONG, Y. C., SZETO, Y. S., CHEUNG, W. H., MCKAY, G., 2004. Adsorption of Acid Dyes on Chitosan-Equilibrium Isotherm Analyses. *Process Biochem.*, 39: 693-702.
- YU, Y., ZHUANG, Y.-Y., WANG, Z.-H., QUI, M.-Q., 2004. Adsorption of Water-Soluble Dyes onto Modified Resin, *Chemosphere*, 54(3): 425-30.
- ZAOYAN, Y., K. E, S., GUANGLING, S., FAN, Y., JINGSHAN, D. and HUANIAN, M., 1992. Anaerobic-Aerobic Treatment of A Dye Wastewater by Combination of RBC With Activated Sludge. *Water Sci. Technol.*, 26(9-11): 2093-2096.
- ZHANG, L., ZHAO, L., YU, Y., CHEN, C., 1998. Removal of Lead From Aqueous Solution by Non-Living *Rhizopus nigricans*, *Water Res.*, 32(5): 1437-44.

ÖZGEÇMİŞ

1980 yılında Osmaniye’de doğdum. İlk, orta ve lise eğitimimi Adana’da tamamladım. 1998 yılında Çukurova Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Çevre Mühendisliği bölümüne girdim. 2003 yılında Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimime başladım. Halen aynı bölümde Yüksek Lisans eğitimime devam etmekteyim.

