

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Serpil SAVCI

**BASİC BLUE 41 BOYAR MADDESİNİN CANLI VE İNAKTİF
SUCUL BİTKİ *MYRIOPHYLLUM SPICATUM* TARAFINDAN
ADSORBLANABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ**

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

ADANA, 2005

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BASİC BLUE 41 BOYAR MADDESİNİN CANLI VE İNAKTİF SUCUL BİTKİ
MYRIOPHYLLUM SPICATUM TARAFINDAN ADSORPLANABİLİRLİĞİNİN
İNCELENMESİ**

**Serpil SAVCI
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**Bu tez 21/06/2005 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından
Oybirliği/Oyçokluğu İle Kabul Edilmiştir.**

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

Bu tez Enstitümüz Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

Kod No:

**Prof. Dr. Aziz ERTUNÇ
Enstitü Müdürü**

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

**BASİC BLUE 41 BOYAR MADDESİNİN CANLI VE İNAKTİF SUCUL BİTKİ
MYRIOPHYLLUM SPICATUM TARAFINDAN ADSORPLABİLİRLİĞİNİN
İNCELENMESİ**

Serpil SAVCI

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Danışman :Doç. Dr. Mesut BAŞIBÜYÜK

Yıl: 2005, Sayfa: 91

Jüri :Doç. Dr. Mesut BAŞIBÜYÜK

Prof. Dr. Ahmet YÜCEER

Doç. Dr. İlyas DEHRİ

Boyar maddelerin sulu ortamda ayrılmasında adsorpsiyon işleminin yaygın kullanıldığı ve araştırmaların sürdürüldüğü bilinmektedir. Bu çalışmada canlı ve inaktif sucul bitki *Myriophyllum spicatum*'un sucul ortamdaki Basic Blue 41 (BB41) boyar maddesini adsorpsiyonu araştırılmıştır. Canlı bitkinin ($Q_{max}=11,60$ mg/g) inaktif bitkiye ($Q_{max}=3,928$) göre BB41 bazik boyar maddesini daha iyi adsorpladığı bulunmuştur. İnaktif bitkinin ($R=0,954$, $K_f=0,0078$, $n=0,440$) canlı bitkiye ($R=0,902$, $K_f=1,100$, $n=2,114$) göre Freundlic izotermine daha iyi uyum sağlamakta olduğu görülmüştür. BB41 boyar maddesinin hem canlı hem de inaktif bitki tarafından adsorpsiyon hızlarının yalancı ikinci dereceden hız modeline uyduğu bulunmuştur. Yalancı ikinci dereceden hız denkleminde ve katsayılarından yola çıkarak hesaplanan yalancı izoterm ile gerçek izoterm karşılaştırıldığında inaktif bitki için en uygun izoterm gerçek izoterm, canlı bitki içinse en uygun izoterm yalancı Langmuir izotermi olduğu görülmüştür. Hem canlı (-4,3093 kJ/mol) hem de inaktif (-2,3270 kJ/mol) bitkinin BB41 boyar maddesinin adsorpsiyon verilerinde Gibbs serbest enerjilerinin negatif değerlerde bulunması; adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. Araştırma bulgularında, sucul bitkilerle boyar maddelerin adsorplanarak sulardan giderilebileceği sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelime: *Myriophyllum spicatum*, basic blue 41, biosorpsiyon, yalancı izoterm, kinetik.

ABSTRACT
MSc THESIS

**INVESTIGATION OF ADSORPTION PROPERTIES OF BASIC BLUE 41 DYE BY
LIVING AND NON-LIVING SUBMERGED AQUATIC PLANT *MYRIOPHYLLUM
SPICATUM***

Serpil SAVCI

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

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Mesut BASIBUYUK

Year: 2005, Pages: 91

Jury : Assoc. Prof. Mesut BASIBUYUK

Prof. Dr. Ahmet YUCEER

Assoc. Prof. Dr. İlyas DEHRI

Adsorption is a well known process to remove dyes from aqueous media, and investigations have been deeply sustained for the efficient process. In this study, the adsorption of Basic Blue 41 (BB41) dye by non-living and living submerged aquatic plant *Myriophyllum spicatum* has been investigated. It was found that the adsorption capacity of living submerged aquatic plant ($Q_{\max}=11,60$ mg/g) was higher than that of non-living submerged aquatic plant ($Q_{\max}=3,928$). The adsorption isotherms of non-living submerged aquatic plant ($R=0,954$, $K_f=0,0078$, $n=0,440$) was evaluated by Freundlich adsorption isotherm that suits better than the adsorption isotherm obtained by using the living submerged aquatic plant ($R=0,902$, $K_f=1,100$, $n=2,114$). Kinetics of both adsorption processes was best defined by pseudo-second order adsorption kinetic model. The pseudo isotherms of both adsorption processes were also studied with the help of pseudo second order constants and it was concluded that the real isotherms described the non-living submerged plant/BB41 process better than the pseudo isotherms, but pseudo Langmuir isotherms described the living-submerged plant/BB41 process better than the real isotherms. The Gibbs free energies of both processes were calculated (for non-living plant $\Delta G=-2,3270$ kJ/mol, and for living plant $\Delta G=-4,3093$ kJ/mol). The negative values have indicated that adsorption proceeds spontaneously. From the findings, it can be concluded that the dyes can be removed partly by aquatic living plant from aqueous media.

Keywords: *Myriophyllum spicatum*, basic blue 41, biosorption, pseudo isotherms, kinetics.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim süresince kendilerine danışma ve deneyimlerinden yararlanma olanağı veren tez konumun seçimine, çalışmalarımın yönlendirilmesi ve sonuçlandırılmasına değerli bilgi ve önerileriyle büyük katkıda bulunmuş olan danışman hocam Sayın Doç. Dr. Mesut BAŞIBÜYÜK'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tez jürimde bulunan ve tezimi titizlikle inceleyen Çevre Mühendisliği Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Ahmet YÜCEER'e teşekkür'ü bir borç bilirim.

Deneysel çalışmalarım ve literatur taramalarımında yardım ve desteklerinden dolayı değerli arkadaşım Arş. Gör. Mehmet Ekrem ÇAKMAK'a ve Öğr. Gör. Dr. Olcayto KESKİNKAN'a teşekkür ederim.

Öğrenim hayatım boyunca sürekli yanımda olan ve beni maddi ve manevi olarak destekleyen sevgili anne ve babama yürekten teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VIII
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Adsorpsiyon.....	2
1.1.1. Tanım.....	2
1.1.2. Adsorpsiyonun Oluşum Mekanizması.....	3
1.1.3. Adsorpsiyon Türleri.....	3
1.1.3.1. Fiziksel Adsorpsiyon.....	4
1.1.3.2. Kimyasal Adsorpsiyon.....	5
1.1.3.3. İyonik Adsorpsiyon.....	6
1.1.4. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler.....	6
1.1.4.1. pH.....	6
1.1.4.2. Sıcaklık.....	6
1.1.4.3. Adsorban Özellikleri.....	7
1.1.4.4. Adsorbat ve Çözücü Özellikleri.....	7
1.1.4.5. Polarite.....	7
1.1.4.6. Adsorban Maddeler.....	7
1.1.5. Adsorpsiyonun Kullanıldığı Prosesler.....	9
1.1.6. Adsorpsiyon İzotermi.....	9
1.1.6.1. Langmuir İzotermi.....	10
1.1.6.2. Freundlich İzotermi.....	12
1.1.6.3. Brunauer-Emmett-Teller (BET) İzotermi.....	12
1.1.7. Adsorpsiyon Kinetiği.....	13
1.1.8. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	16
1.2. Su Bitkileri.....	17

1.2.1.	Su Bitkilerinin Yaşama Yerlerine Göre Sınıflandırılması.....	17
1.2.1.1.	Algler.....	18
1.2.1.2.	Yüzen Su Bitkileri.....	18
1.2.1.3.	Suüstü Bitkileri.....	18
1.2.1.4.	Sualtı Bitkileri.....	19
1.2.2.	<i>Myriophyllum</i> (Su Civanperçemleri).....	19
1.2.2.1.	<i>Myriophyllum spicatum</i>	20
1.2.2.2.	<i>Myriophyllum verticillatum</i>	22
1.2.3.	Su Bitkilerinin Kimyasal Yapıları.....	23
1.3.	Boyar Maddeler.....	25
1.4.	Tekstil Endüstrisi Atıksuları.....	29
1.4.1.	Tekstil Endüstrisinde Ana Atıksu Kaynakları ve Çıkış Suyu Özellikleri.....	30
1.4.1.1.	Haşıl Sökme.....	30
1.4.1.2.	Pişirme.....	31
1.4.1.3.	Ağartma.....	31
1.4.1.4.	Merserizasyon.....	31
1.4.1.5.	Boyama.....	32
1.4.1.6.	Apré (bitirme) İşlemleri.....	32
1.4.2.	Tekstil Endüstrisi Atıksularının Çevre Üzerine Olan Etkileri.....	32
1.5.	Boyar Madde Giderim Teknikleri.....	33
1.5.1.	Fiziksel Yöntemlerle Boyar Madde Giderimi.....	34
1.5.2.	Kimyasal Yöntemlerle Boyar Madde Giderimi.....	36
1.5.3.	Biyolojik Yöntemlerle Boyar Madde Giderimi.....	37
1.5.3.1.	Funguslarla (Çürükçül Mantarlar) Boyar Madde Giderimi.....	37
1.5.3.2.	Bakteriyel Kültürlerle Boyar Madde Giderimi.....	38
1.5.3.3.	Aerobik ve Anaerobik Yöntemlerle Boyar Madde Giderimi.....	39
2.	ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	43

3. MATERYAL VE METOD.....	52
3.1. Materyal.....	52
3.1.1. Çalışmada Kullanılan <i>Myriophyllum spicatum</i> Biyokütlesi...52	
3.1.2. Çalışmada Kullanılan Boyar Madde.....52	
3.2. Metod.....	53
3.2.1. İnaktif Bitki Biokütlesinin Hazırlanması.....53	
3.2.2. Canlı Bitki Biokütlesinin Hazırlanması.....53	
3.3. Adsorpsiyon Çalışmaları.....	53
3.4. Uygunluk Analizleri.....	54
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMALAR.....	55
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	75
KAYNAKLAR.....	77
ÖZGEÇMİŞ.....	91

ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Çizelge 1.1. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyonun Karşılaştırılması.....	5
Çizelge 1.2. R_L (Dağılma) Sabiti Değerleri ve İzoterm Tipleri.....	11
Çizelge 1.3. Tatlı Su Bitkilerinin Kimyasal Yapıları, %, Kuru Durumda.....	24
Çizelge 1.4. Kimyasal Yapılarına Göre Kromojen Gruplar.....	25
Çizelge 1.5. Tekstil Proses Grupları ve Atıksu Özellikleri.....	30
Çizelge 2.1. Boyar Maddelerin Gideriminde Kullanılan Çeşitli Adsorbanlar.....	51
Çizelge 3.1. Basic Blue 41 Boyarmaddesinin Maksimum Absorbans Yaptığı Dalga Boy (λ max) ve Bazı Özellikleri.....	52
Çizelge 4.1. Langmuir İzoterm Katsayılarının Karşılaştırılması.....	55
Çizelge 4.2. Freundlich İzoterm Katsayılarının Karşılaştırılması.....	57
Çizelge 4.3. Film Difüzyonu Hız Katsayıları ($k=dakika^{-1}$).....	59
Çizelge 4.4. Birinci Dereceden Hız Katsayılarının ($k_{1,ad}$) ($dakika^{-1}$) Deneysel Ve Teorik Değerleri.....	62
Çizelge 4.5. İkinci Dereceden Hız Katsayılarının (k) ($g/mg.dakika$) Deneysel Ve Teorik Değerleri.....	65
Çizelge 4.6. Yalancı İkinci Dereceden Hız Katsayılarının ($k_{2,ad}$) ($g/mg.dakika$) Deneysel Ve Teorik Değerleri.....	68
Çizelge 4.7. Yalancı Ve Gerçek İzotermilerin Karşılaştırılması.....	71
Çizelge 4.8. Gibbs Serbest Enerjilerinin Karşılaştırılması.....	73

ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 1.1. Çözelti İçerisinde Adsorban Partikülü (Mckay, 1996).....	4
Şekil 1.2. <i>Myriophyllum spicatum</i>	20
Şekil 1.3. <i>Myriophyllum verticillatum</i>	22
Şekil 4.1. İnaktif <i>M. spicatum</i> -BB41 Sistemi İçin Langmuir İzoterm Grafiği.....	56
Şekil 4.2. Canlı <i>M. spicatum</i> -BB41 Sistemi İçin Langmuir İzoterm Grafiği.....	56
Şekil 4.3. İnaktif <i>M. spicatum</i> -BB41 Sistemi İçin Freundlich İzoterm Grafiği.....	58
Şekil 4.4. Canlı <i>M. spicatum</i> -BB41 Sistemi İçin Freundlich İzoterm Grafiği.....	58
Şekil 4.5. Film Difüzyonu, (Canlı <i>Myriophyllum spicatum</i>).....	60
Şekil 4.6. Film Difüzyonu (İnaktif <i>Myriophyllum spicatum</i>).....	60
Şekil 4.7. Parçacık İçi Difüzyon Etkisi (Canlı <i>Myriophyllum spicatum</i>).....	61
Şekil 4.8. Parçacık İçi Difüzyon Etkisi (İnaktif <i>Myriophyllum spicatum</i>).....	61
Şekil 4.9. Birinci Dereceden Hız Grafikleri, Canlı <i>Myriophyllum spicatum</i>	63
Şekil 4.10. Birinci Dereceden Hız Grafikleri, İnaktif <i>Myriophyllum spicatum</i>	63
Şekil 4.11. İnaktif <i>M. spicatum</i> -BB41 Sistemi İçin Birinci Dereceden İzoterm Grafiği.....	64
Şekil 4.12. Canlı <i>M. spicatum</i> -BB41 Sistemi İçin Birinci Dereceden İzoterm Grafiği.....	64
Şekil 4.13. İkinci Dereceden Hız Grafikleri, Canlı <i>Myriophyllum spicatum</i>	65
Şekil 4.14. İkinci Dereceden Hız Grafikleri, İnaktif <i>Myriophyllum spicatum</i>	66
Şekil 4.15. İnaktif <i>M. spicatum</i> -BB41 Sistemi İçin İkinci Dereceden İzoterm Grafiği.....	66
Şekil 4.16. Canlı <i>M. spicatum</i> -BB41 Sistemi İçin İkinci Dereceden İzoterm Grafiği.....	67
Şekil 4.17. Yalancı İkinci Dereceden Hız Grafikleri, Canlı <i>Myriophyllum spicatum</i>	68
Şekil 4.18. Yalancı İkinci Dereceden Hız Grafikleri, İnaktif <i>Myriophyllum spicatum</i>	69
Şekil 4.19. İnaktif <i>M.spicatum</i> -BB41 Sistemi İçin Yalancı İkinci Dereceden Hız Grafiği.....	69

Şekil 4.20. Canlı <i>M. spicatum</i> -BB41 Sistemi İçin Yalancı İkinci Dereceden Hız Grafiği.....	70
Şekil 4.21. Yalancı Langmuir İzoterm Grafikleri.....	72
Şekil 4.22. Yalancı Freundlich İzoterm Grafikleri.....	72
Şekil 4.23. İnaktif <i>Myriophyllum spicatum</i> Biokütlesi İçin K_c^0 Sabitinin Bulunması.....	74
Şekil 4.24. Canlı <i>Myriophyllum spicatum</i> Biokütlesi İçin K_c^0 Sabitinin Bulunması.....	74

1. GİRİŞ

Tekstil endüstrisinde kullanılan boyar madde ve yardımcı kimyasallardan pek çoğu atıksu arıtım tesislerinde işlem boyunca değişmeden kalırlar. Boyar maddeler kısmi olarak parçalandıklarında bile oluşan ürünler daha toksik olabilir.

Kumaş boyama işlemleri tekstil endüstrisinin atıksularının ana kaynağını oluşturmaktadır. Bu atıksular yüksek renk, askıda katı madde ve çözünmüş organikler içermektedir. Boya dışındaki kirleticilerin çoğu kimyasal ve fiziksel metotlarla giderilebilmektedir (Chern ve Huang, 1998; Al-Degs, ve ark, 2000; Yoo ve ark, 2001). Son birkaç yıldan bu yana tekstil atıksularının arıtılmasına sadece toksik özelliğinden dolayı değil aynı zamanda bulanıklık gibi özelliklerinden dolayı büyük önem verilmektedir (ICI Watercare, 1991).

İçinde farklı organik ve inorganik bazlı kimyasal ve boyar maddelerin bulunması nedeniyle tekstil atıksularının arıtılması zor ve pahalıdır. Boyanacak tekstil ürünlerinin özelliğine bağlı olarak farklı tipte boyar maddeler kullanılmaktadır. Asidik, bazik, dispers, azo, pigment, reaktif, vb. olarak sınıflandırılan bu maddeler farklı kimyasal yapıya sahiptirler (Işık ve ark., 2001). Boyar maddelerdeki yapısal farklılık bu maddelerin giderimini zorlaştırmakta ve çoğu zaman farklı arıtma yöntemlerinin aynı süreçte uygulanmasını zorunlu kılmaktadır (Correia ve ark., 1994). Adsorpsiyon hızla özellikle organik içerikli atıksuların giderilmesinde, önemli bir metod haline gelmekte ve endüstriyel proseslerde ayırma ve arıtma amacıyla kullanılmaktadır.

Endüstriyel atıksulardaki renkli ve renksiz organik kirleticilerin giderilmesinde uygun adsorbanların kullanılması adsorpsiyon prosesinin önemli bir uygulaması olarak dikkat çekmektedir (Al-Qudah, 2000). Aktif karbon ve reçineler konsantre atıksulardan kimyasal atıkların giderilmesinde en iyi adsorban olarak ortaya çıkmasına rağmen pahalı ve geri yıkama ihtiyacı gibi dezavantajları da mevcuttur (McKay, 1981; McKay, 1982; Blum ve ark., 1993; Meshko ve ark., 2001). Bununla birlikte araştırmacılar daha ekonomik adsorbanlarla da çalışmalar yapmıştır. Şeker kamışı/vinyl sülfon ve klorotriazine reaktif boyalar (Juang ve ark., 1997), doğal kil/bazik ve asidik boyalar (El-Geundi, 1991), ay çiçeği/ bazik boyalar (Sun ve

Xu, 1997), sepiyolit/Rhodamine (Arbeloa ve ark., 1997), uçucu kül/azo boya (Al-Qudah, 2000), montmorillonit ve sepiyolit/ metilgreen (Rytwo ve ark., 2000), doğal zeolit/ bazik boya (Meshko ve ark., 2001) yapılan çalışmalardan bazılarıdır. Bunların yanında atık portakal kabuğu (Namasivayam ve ark., 1996), mısır koçanı (Nassar ve El-Geundi, 1991), hurma salkımı (Nassar ve ark., 1995; Nassar, 1999), ve sucul bitkiler (Low ve ark., 1993) atıksulardan çeşitli boyaların giderimi için kullanılan adsorbanlardır.

Sucul bitkilerin canlı veya cansız, boyar maddeleri ve ağır metalleri adsorpladığı uzun zamandır bilinmekte ve bundan dolayı da son yıllarda sucul bitkilerin bu tür kirleticilerin uzaklaştırılmasında biosorbent olarak kullanımı önem kazanmış durumdadır.

Myriophyllum spicatum, nemli alanlarda drenaj sistemlerinde ve göllerin littoral zonları ve akarsuya benzer sucul çevreler içinde yetişmektedir. Çukurova'da tarım alanlarının sulanması için tarlaların çevresinde drenaj kanal sistemleri ve çok geniş tarımsal alanlar bulunmaktadır. Drenaj sistemleri içinde *Myriophyllum spicatum* yıl boyunca bulunabilmektedir. Bitki su içinde 0,5 metreden 10 metreye varan derinliklerde yetişebilmektedir. Bununla birlikte çoğu bitki su içinde 0,5-3 metre derinlikte yetişerek ortaya çıkabilmektedir. Yüzeyde yetişmekte ve dipte köklenmektedir. Bu bitkinin dalları yüzeye ulaştığı zaman yoğun bir örtü oluşturmaktadır (Keskinan ve ark., 2003). Bu çalışmada, *Myriophyllum spicatum*'un yaş ve kuru biokütlesinin adsorban olarak kullanım olanağı araştırılmıştır.

1.1. Adsorpsiyon

1.1.1. Tanım

Adsorpsiyon, iki faz arasındaki yüzeyde veya ara yüzeyde belirli bileşenlerin tutunduğu proses olarak tanımlanır. Bu fazlar, sıvı-sıvı, sıvı-katı, gaz-sıvı, gaz-katı olabilir. Adsorplayıcı faz, adsorban olarak adlandırılırken, adsorplanan faz ise adsorbat olarak adlandırılmaktadır (Noll ve ark., 1992).

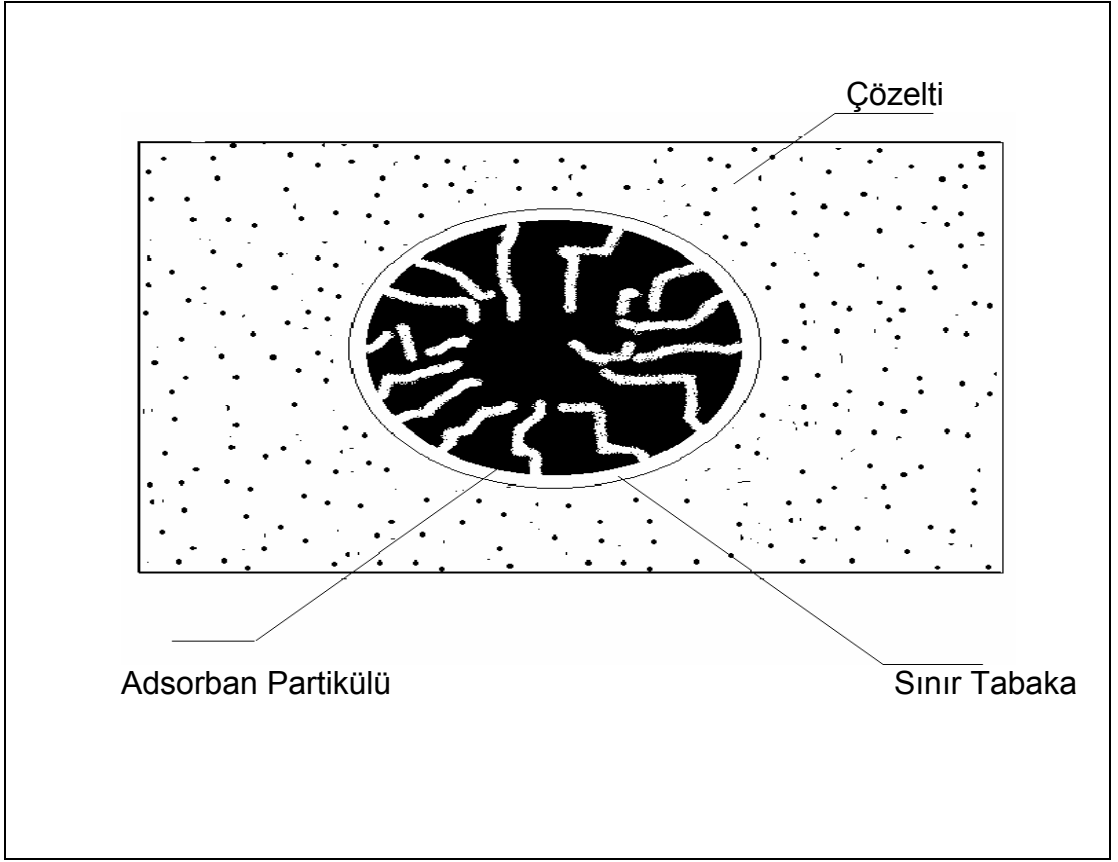
Katı yüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyon, hem sıvı hem de gaz ortamlardaki kirleticileri giderebilmeleri bakımından büyük bir çevresel öneme sahiptirler. Yüksek oranda saflaştırma sağlamasından dolayı adsorpsiyon prosesi arıtımın en son basamağında sıklıkla kullanılmaktadır.

1.1.2. Adsorpsiyonun Oluşum Mekanizması

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 dışa çeken kuvvetten daha büyük olmaktadır. Bu nedenle molekülü aşağı doğru çeken kuvvet yüzeyi küçültme eğilimi göstermektedir. Çözücüde çözülmüş veya gaz halindeki moleküller katı yüzeyindeki atomların doyurulmamış kuvvetleri tarafından katı yüzeyine doğru çekilmektedir ve böylece dengelenmemiş yüzey kuvvetleri gaz veya çözülmüş moleküller tarafından dengelenmektedir. Yani katı maddenin yüzey gerilimi gaz moleküllerinin adsorpsiyonu ile küçültülmüş olmaktadır. Bu olay sistemin yüzey enerjisini azaltmaktadır. Yüzey enerjisini azaltma kendiliğinden gerçekleşen bir olaydır. Adsorpsiyon olayı ile sistemin serbest enerjisinde bir azalma olmaktadır dolayısıyla adsorpsiyon kendiliğinden olan bir olaydır (Özer, 2004).

1.1.3. Adsorpsiyon Türleri

Adsorpsiyonun temel mekanizması ayrılacak maddenin katıya duyduğu ilgiye bağlıdır. Sulu sistemlerde her iki özelliğin bir kombinasyonu önem taşır. Bu özellikleri etkileyen tüm faktörler, bu arada çözünürlük adsorpsiyon için önem taşır. Bir sıvı katı sistemde çözücüden katı faz yüzeyine adsorpsiyon sırasında, katı ve sıvı fazdaki maddelerin derişimleri arasındaki oran adsorpsiyon verimi açısından önem taşır. Bir adsorban partikülünün çözücü içindeki durumu Şekil 1.1'de gösterilmiştir (Mckay, 1996).



Şekil 1.1. Çözelti İçerisinde Adsorban Partikülü (Mckay, 1996).

Adsorpsiyon, fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon olmak üzere üçe ayrılır;

1.1.3.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Adsorplanan madde ve katı molekülleri arasında moleküller arası çekim kuvvetlerinin sonucu kendiliğinden oluşan bir olaydır. Fiziksel adsorpsiyonun oluşabilmesi için düşük sıcaklık aralığı yeterlidir. Van der Waals kuvvetleri adsorplanan madde ile adsorplayıcı arasındaki bağı sağlar ve bu bağlar zayıf ve tersinirdir. Adsorpsiyon çok tabakalı ve adsorbanın geri kazanımı kolaydır. Adsorpsiyonun aktivasyon enerjisi düşüktür (2-5 MJ/mol).

1.1.3.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Adsorplayan ve adsorplanan madde arasında kimyasal bağlanma olur. Kimyasal bağın uzunluğu değişebilir ve genel anlamda bilinen kimyasal bileşenler oluşmayabilir. Kimyasal adsorpsiyondaki yapışma kuvveti fiziksel adsorpsiyondan daha büyüktür. Adsorpsiyon tek tabakalı ve tersinmezdir. Adsorplanan maddenin desorpsiyonunda bir değişim geçirdiği düşünülmektedir. Adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı kimyasal reaksiyon ısısı düzeyindedir ve aktivasyon enerjisi büyüktür (10-50 MJ/mol). Bu nedenle yüksek sıcaklıklarda kimyasal adsorpsiyon daha hızlı gerçekleşir.

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki farklar Çizelge 1.1.'de verilmiştir.

Çizelge 1.1. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyonun Karşılaştırılması (Özer, 2004).

Parametre	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Adsorban	Bütün Katılar	Bazı Katılar
Adsorbat	Kritik Sıcaklığın Altındaki Bütün Gazlar	Kimyasal Olarak Reaktif Bazı Gazlar
Sıcaklık Aralığı	Düşük Sıcaklıklar	Yüksek Sıcaklıklar
Adsorpsiyon Isısı	Düşük	Yüksek
Aktivasyon Enerjisi	Düşük	Non-aktif : Düşük Aktifleşmiş:Yüksek
Yüzey Örtme	Çok Tabakalı	Tek Tabakalı
Tersinirlik	Yüksek Oranda Tersinir	Sıcaklıkla Tersinmez
Önemi	Gözenek Boyutu ve Yüzey Alanı Tayini	Aktif Merkez Alan Tayini Yüzey Reaksiyon Kinetiklerinin Tanımlanması

1.1.3.3. İyonik Adsorpsiyon

Seçimli olarak bir iyonun katı yüzeyine tutulmasında elektrostatik çekim kuvvetlerinin etken olması ile açıklanır. Belirli katılar ve elektrolit bir çözelti arasındaki iyonların tersinir değişimine iyon değişimi adı verilir. İyon değişimi olayı adsorpsiyondan daha kompleks olsa da, genel teknikler ve elde edilen sonuçlar çok benzerdir (Noll ve ark., 1992; Weber, 1972).

1.1.4. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyonu etkileyen faktörler alt başlıklar halinde verilmiştir (Özer, 1994).

1.1.4.1. pH

Ortamin pH'sı birkaç nedenden dolayı adsorpsiyonun büyüklüğünü etkileyebilir; Hidronyum (H_3O^+) ve Hidroksit (OH^-) iyonları kuvvetle adsorplandıklarından, diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH'sından etkilenir. Ayrıca asidik ve bazik bileşiklerin iyonlaşma derecesi, adsorpsiyonu etkiler. Genellikle sulu çözeltilerden organik elektrolitlerin adsorpsiyonunun pH azaldıkça arttığı bilinmektedir.

1.1.4.2. Sıcaklık

Adsorpsiyon işlemi genelde ekzotermiktir ve azalan sıcaklık ile adsorpsiyon kapasitesi artar. Genellikle açığa çıkan ısı miktarları fiziksel adsorpsiyonda

yoğunlaşma veya kristallenme enerjisi mertebesinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon enerjisi mertebesinde olduğu bilinmektedir.

1.1.4.3. Adsorban Özellikleri

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

1.1.4.4. Adsorbat ve Çözücü Özellikleri

Genellikle hidrofobik (suda az çözünebilen) yapıdaki adsorbanlarda, çözünenin sudaki çözünürlüğü ile adsorpsiyon arasında ters ilişki vardır. Çözünürlük arttıkça çözücü-çözünen bağı kuvvetlenir, adsorpsiyon derecesi düşer. İnorganik bileşikler hidrofilik (suda çözünebilen) yapılarından dolayı az adsorplanır, hidrofobik maddeler tercihi olarak adsorplanır.

1.1.4.5. Polarite

Adsorpsiyonda polaritenin etkisini açıklayan genel kural polar bir çözünenin daha polar olan bir adsorbani tercih edeceğidir. Yani, polar maddeler polar olmayan bir çözücünden daha çok adsorplanacaktır.

1.1.4.6. Adsorban Maddeler

Su arıtımında adsorpsiyon teknikleri için çeşitli kimyasal maddeler kullanılmaktadır. Silikajel, gözenek boyutları büyük reçineler; bazik gözenek

boyutları büyük iyon değiştirici reçineler, aktif silika ve aktif karbon en çok bilinen adsorban maddelerdir.

Boksit (Hidratlaşmış Al_2O_3); petrol fraksiyonlarının süzülmesinde, özellikle gazların dehidratasyonunda kullanılmaktadır. Hidrate alüminanın doğal olarak oluşan formunda sıcaklığın $230\text{ }^{\circ}C$ 'den $815\text{ }^{\circ}C$ 'ye çıkartılmasıyla adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır. Ayrıca petrol ürünlerinin ve kurutma gazlarının renk gideriminde kullanılmaktadır.

Aktifleştirilmiş killeri; bentonit ve diğer killerdir. Asitle (H_2SO_4 veya HCl) ile aktifleştirilmedikleri zaman adsorplayıcı özellikleri yoktur. H_2SO_4 veya HCl ile aktifleştirildikten sonra yıkanır, kurutulur ve ince toz halinde bir yapı kazanarak özellikle petrol ürünlerinin renk gideriminde kullanılır.

Alümina; sert bir yapıya sahiptir. Aktifleştirilen Hidrate Aliminyum Oksitinin, yapısındaki nemin ısıtılarak uzaklaştırılması ile oluşmaktadır. Gözenekli yapılı ürünü granüler veya toz halinde kullanılmaktadır.

Kemik kömürü; $600-900\text{ }^{\circ}C$ 'de kurutulmuş kömürden elde edilmektedir. şekerin arıtılmasında, çözeltilerden külün giderilmesinde kullanılmaktadır.

Renk gidericiler; organik veya anorganik maddelerin giderilmesinde, saflaştırılmasında, şeker, bitkisel ve hayvansal yağların saflaştırılmasında kullanılmaktadır.

Gaz adsorban karbon; hindistan cevizi kabukları, meyve kabukları, kömür, linyit ve odunun karbonizasyonu ile elde edilmektedir. Sıcak hava veya alum ile işleme tabi tutularak kısmi oksidasyon prosesi ile aktifleştirilmek zorundadır. Granül veya pelet formunda kullanılmaktadır. Gaz karışımlarından çözücü buharlarının geri kazanımı, endüstriyel kokuların, CO_2 ve diğer endüstriyel gazların giderilmesinde, gaz maskelerinde ve hidrokarbonların fraksiyonlandırılmasında kullanılmaktadır.

Moleküler aktif karbon; özel olarak yapılmaktadır. $5-5,5\text{ }A^{\circ}$ luk ($A^{\circ}=10^{-10}\text{ m}$) açık gözenekli yapıdadır. Bu gözenekler parafin hidrokarbonları geçirebilir fakat büyük molekül çaplı izoparafinleri geçirmemektedir. Asetilen bileşenleri, alkoller, organik asitler, ketonlar, aldehidleri ayırmada kullanılmaktadır.

Sentetik polimerik adsorbanlar (reçineler); 0,5 mm çapında gözenekli küresel taneciklerdir. Her bir tanecik 10^{-4} mm çapındaki mikro küreciklerin bir araya gelmesi ile oluşmaktadır (Özer, 2004).

Silikajel; sodyum silikat çözeltisinin asitle işlenmesi ile çökeltilen jelden elde edilen çok gözenekli, sert ve granüler bir maddedir. Hava ve diğer gazların dehidratasyonunda, hidrokarbonların fraksiyonlanmasında kullanılmaktadır.

Moleküler elekler; gözenekli, sentetik zeolit kristalleri, gümüş alümina silikatlarıdır. Uniform gözeneklidirler ve diğer adsorbanlardan farklıdır. Farklı zeolitler, 3-10 Å⁰ por boyutuna sahiptirler. Zeolitler, kurutma, hidrokarbonların ayrılması ve bir çok uygulamalarda kullanılmaktadır.

Aktifleştirilmiş karbon; odun, meyve kabukları ve kömürün termal bozundurulması ile elde edilen mikrokristalin yapısında bir maddedir. Ortalama gözenek çapı, 10-60 Å⁰ yüzey alanı 300-1200 m²/g'dır. Organik maddelerin adsorpsiyonunda kullanılmaktadır (Özer, 2004).

1.1.5. Adsorpsiyonun Kullanıldığı Prosesler

Yüksek oranda saflaştırma sağlamasından dolayı adsorpsiyon prosesi arıtımın en son basamağında sıklıkla kullanılmaktadır (Noll ve ark., 1992). Adsorpsiyonun kullanıldığı prosesler, aşağıda maddeler halinde verilmiştir (Özer, 2004).

- Gazların gazlardan ayrılması,
- Buharların gazlardan ayrılması,
- Sıvıların renginin giderilmesi ve saydamlaştırılması,
- Suyun sertliğinin giderilmesi,
- Sıvılarda çözülmüş gazların ve koloidal taneciklerin ayrılması,
- Tıpta sıvılarda çözülmüş olan zehirli maddelerin ayrılması,
- Fraksiyonlama işlemlerinde kullanılır.

1.1.6. Adsorpsiyon İzotermleri

Adsorpsiyonda adsorplanan madde miktarı, adsorbatın derişimine ve ortamın sıcaklığına bağıdır. Genellikle sabit sıcaklıkta, adsorplanan madde miktarı, derişimin fonksiyonu olarak belirlenir. Denge durumunda sabit sıcaklıkta çözültide adsorplanmadan kalan çözünenin derişimine karşı birim adsorban kütleinde çözünenin adsorplanan miktarı grafiğe geçirilerek adsorpsiyon izotermi adı verilen sonuç fonksiyonu elde edilir (Lin ve Liu, 2000).

Yaygın olarak kullanılan izoterm modelleri Langmuir ve Freundlich İzotermileridir. Bunun yanında Brunauer, Emmett ve Teller tarafından geliştirilen BET izotermi de çok tabakalı adsorpsiyonu açıklamakla birlikte Langmuir izoterminin her bir tabakaya uygulanmış şeklidir (Sawyer ve McCarty, 1978).

1.1.6.1. Langmuir İzotermi

Tek tabaka adsorpsiyon için en basit teorik model Langmuir modelidir ve aşağıdaki varsayımları içerir:

- Katı yüzeyindeki bütün noktalar aynı adsorpsiyon aktivitesi göstermektedir. Yüzey homojen enerjiye sahiptir.
- Adsorplanmış moleküller arasında karşılıklı etkileşim yoktur. Bu nedenle birim yüzeyde adsorplanmış madde miktarının adsorpsiyon hızına herhangi bir etkisi yoktur.
- Adsorpsiyon işlemi aynı mekanizmaya göre oluşur ve adsorplanmış kompleksler aynı yapıya sahiptir.
- Adsorpsiyon tek tabaka halinde oluşur ve maksimum adsorpsiyon, adsorplayıcı yüzeyine bağlanan moleküllerin doygun bir tabaka oluşturduğu andaki adsorpsiyondur.
- Desorpsiyon hızı sadece yüzeyde adsorplanmış madde miktarına bağıdır.

Bu varsayımlara göre yapılan modelin matematiksel eşitlikleri denklem 1.1-1.2 ve 1.3'de verilmiştir (Mckay, 1996).

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

(1.1)

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

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

Bu eşitlikte;

q_e : Adsorbanın birim kütleinde adsorplanan madde miktarı (mg/g adsorban),

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

a_L : Langmuir sabiti (l/mg),

K_L : Adsorbatın adsorptivitesine bağlı olan sabit (l/g).

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

C_e/q_e değerinin, C_e değerine karşı değişiminin grafiğe geçirilmesiyle ortaya çıkan doğrunun eğimi a_L/K_L sabitinin değerini verirken kesim noktası da $1/K_L$ sabitinin değerini verecektir. 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 denklem 1.4'ten hesaplanır ve bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder (Aksu ve Yener 2001; Basibuyuk ve Forster, 2003). Çizelge 1.2'de R_L değerleri için izoterm tipleri verilmiştir:

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

a_L : Langmuir sabiti (l/mg)

C_0 : Başlangıç çözünen derişimi (mg/l)

Çizelge 1.2. R_L (Dağılma) Sabiti Değerleri ve İzoterm Tipleri

R_L (Dağılma Sabiti)	İzoterm Tipi
$R_L > 1$	Uygun Olmayan

$R_L=1$	Lineer
$0<R_L<1$	Uygun
$R_L=0$	Tersinmez

1.1.6.2. Freundlich İzotermi

Bu model Langmuir modelinde bulunan a_L 'nin q_e 'nin bir fonksiyonu olarak değiştiği heterojen yüzey enerjileri için özel bir durum ifade etmektedir. Bunun gibi durumlar için Freundlich denklem 1.5'i geliştirmiştir.

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}$$

(1.5)

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

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

K_F : Deneysel olarak hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi.

n : Adsorpsiyon yoğunluğu.

Bu eşitlikte K_F ve n sabitleri sıcaklığa, adsorban ve adsorbat maddeye bağlıdır. n 'nin değeri 1'den büyük olmalıdır. Bu durum ($n>1$) adsorpsiyon işleminin elverişli olduğunu göstermektedir (Mckay, 1996).

Denklem 1.6; yukarıda (Denklem 1.5) verilen eşitliğin her iki tarafının da logaritması alınarak doğrusal hale getirilmesiyle elde edilmiştir.

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

$\log q_e$ 'nin $\log C_e$ 'ye karşı değişimi grafiğe geçirilirse K_F ve n sabitleri bulunur. Grafikten elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktası $\log K_F$ 'yi ve eğimi de $1/n$ 'i vermektedir (Chiou ve Li, 2002).

1.1.6.3. Brunauer-Emmett-Teller (BET) İzotermi

Genellikle iki adsorpsiyon tabakası olduğunu ve her tabakanın eşit adsorpsiyon enerjisine sahip olduğunu kabul eden BET modeli çok tabakalı adsorpsiyonu gösteren izotermi belirtir (Weber, 1972, Treybal, 1981, Smith, 1970). BET İzotermi için eşitlik denklem 1.7 ile verilmiştir.

$$q_e = \frac{BC_e Q_{\max}}{(C_s - C_e) + (B + 1)(C_e / C_s)} \quad (1.7)$$

Burada;

C_s : Çözünen doyumluk derişimi (mg/l),

B: Yüzeyle iç etkileşme enerjisini belirten bir sabit,

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

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

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

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 katsayısının bulunmasına yardımcı olur) izoterm çeşidi o adsorpsiyon için en uygun olanıdır. Ama bir veya daha fazla izoterm de uygun olabilmektedir.

1.1.7. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile etkin adsorbat-adsorban temas süresi yani alıkonma süresi bulunur. Adsorpsiyon kinetiğinin irdelenmesi adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemli bir adımdır (Ho ve McKay, 1999). Bir çözültide bulunan adsorbatın

adsorban tarafından adsorplanması işleminde 4 ana basamak vardır (Sawyer ve McCarty, 1978; Chu ve Chen, 2002b; Keskinan ve ark., 2003).

1. Gaz ya da sıvı fazda bulunan adsorbat, adsorbanı kapsayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur (*bulk solution transport*). Bu basamak, adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik (karıştırma) olduğu için çoğunlukla ihmal edilir.
2. Film tabakasına gelen adsorbat buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru ilerler (*sınır tabakası difüzyonu*) (*film mass transfer/boundary layer diffusion*).
3. Daha sonra adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler (*parçacık içi difüzyon*) (*intraparticle diffusion*).
4. En son olarak da adsorbatın adsorbanın gözenek yüzeyine tutunması meydana gelir (sorpsiyon).

Eğer adsorbanın bulunduğu faz hareketsiz ise, birinci basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilmektedir. Bu nedenle, eğer akışkan hareket ettirilse, 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, parçacık içi difüzyon ise adsorpsiyon işleminin geri kalan daha uzun bir süresinde meydana geldiği için, adsorpsiyon hızını tam olarak etkileyen basamağın parçacık içi difüzyon olduğunu söylenebilir (Basibuyuk ve Forster, 2003). Sınır tabakası difüzyonu adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında etkili olmaktadır, ama parçacık içi difüzyon ise daha uzun zaman almaktadır. Bu nedenle parçacık içi difüzyonun hız belirleyici ana basamak olduğu bildirilmektedir (Basibuyuk ve Forster, 2003; Keskinan ve ark., 2004; Keskinan ve ark., 2003). Adsorpsiyon işleminin ilk birkaç

dakikasında sınır tabakası difüzyonunun etkisinin olup olmadığını anlamak için (Denklem 1.8) $-\log C_t/C_0$ değerinin zamana (ilk 5-10 dakikalık kısım için) karşı grafiği çıkartılır. Meydana gelen eğrinin doğrusallığı ne kadar bire yakınsa sınır tabakası difüzyonunun etkisinin o kadar önemli olduğu söylenebilir. Adsorpsiyon işlemine parçacık içi difüzyonunun etkisinin bulunması için ise q_t değerinin zamanın kareköküne (Denklem 1.9) karşı grafiği çıkartılarak anlaşılır. Eğim hız sabitini verecektir (Waranusantigul ve ark., 2003).

$$-kt = 2.303 \log \frac{C_t}{C_0}$$

(1.8)

C_t : Her bir temas zamanında çözültide kalan adsorbat derişimi (mg/l).

C_0 : Başlangıçtaki adsorbat derişimi (mg/l)

k : Sınır tabakası difüzyonu sabiti (zaman⁻¹)

$$k_p = \frac{q_t}{t^{0.5}} \quad (1.9)$$

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 (Ho ve ark., 1996; Aksu ve ark., 2001; Basibuyuk ve Forster, 2003; Keskinan ve ark., 2003; Keskinan ve ark., 2004; Benguella ve Benaissa, 2002, Raji ve Anirudhan, 1998; Zhang ve ark., 1998; Kapoor ve ark., 1999):

Birinci derece Lagergren eşitliği:

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

(1.10)

Yalancı ikinci dereceden reaksiyon hız eşitliği:

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

(1.11)

İkinci dereceden hız eşitliği:

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

(1.12)

$k_{1,ad}$: 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 $k_{1,ad}$, $k_{2,ad}$ ve k değerleri hesaplanır.

Deneylerden elde edilen veriler, grafikler yardımıyla değerlendirilerek adsorpsiyona en uygun izoterm ve adsorpsiyon hızının derecesi bulunur.

1.1.8. Adsorpsiyon Termodinamiği

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

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

(1.13)

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

ΔH^0 : Entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔS^0 : Entropi değişimi (kJ/mol K)

T: Mutlak sıcaklık (Kelvin)

Belirli bir sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerjisini bulmak için öncelikle denge sabiti olan K_c Denklem 1.14 yardımı ile hesaplanır. (Dakiky ve ark., 2002; Nollet ve ark., 2003; 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)

Denklem 1.14 yardımı ile bulunan K_c 'nin C_e 'ye karşı grafiğe geçirilmesi ile bulunan K_c^0 Denklem 1.15'e yerleştirilerek adsorpsiyonun Gibbs serbest enerjisi bulunur (Dakiky ve ark., 2002; Nollet ve ark., 2003).

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

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

R: Gaz sabiti (8,314 J/mol K)

Denklem 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 hesaplanmaktadır (Nollet ve ark., 2003).

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

1.2. Su Bitkileri

Su bitkileri, su bulunan çevrelerin doğal ve yararlı varlıklarından olup, besin ağının başlangıcındaki canlılarla, diğer bitki ve hayvanlar arasında önemli bir bağ oluşturur. Bu bitkilerin su böcekleri, su memeli hayvanları, su kuşları ve balıklar için; korunma, beslenme ve üreme ortamı sağladıkları; suyun niteliklerini iyileştirdikleri; kıyıların ve su tabanının aşınmasını önledikleri bilinmektedir.

Su bitkilerinin gelişmesi için, besin maddeleri ve güneş ışınlarına gereksinim vardır. Bu nedenle su içinde gelişebildikleri derinlik, güneş ışınlarının ulaşabildiği derinlikle; gelişme düzeyleri ise, özellikle azot ve fosfor olmak üzere, suda bulunan besin maddelerinin nicelikleriyle sınırlanmaktadır.

1.2.1. Su Bitkilerinin Yaşama Yerlerine Göre Sınıflandırılması

Su bitkileri, su ile doymuş toprakta yada su bulunan alanlarda yaşayan bitkilerdir. Su bulunan alanlar; göller, gölcükler, havuzlar vb. durgun su bulunan alanlarda, sulama ve boşaltma kanalları, akıntılar, dere, çay, ırmaklar gibi akarsu bulunan alanların çevresinde yer alır.

Su bitkileri yaşama yerlerine, biçimlerine, boyutlarına ve gelişme özelliklerine göre, 4 grup olarak sınıflandırılmaktadır (Altınayar, 1988).

1.2.1.1. Algler

Gerçek kök, gövde ve yaprakları bulunmayan, çiçeksiz ilkel bitkilerdir. Çoğunlukla suda yaşarlar. İpliksi alg türleri ile yüksek bitkilere benzeyen ancak gerçek birer alg olan su avizeleri türleri, sulama sistemlerinde gelişen türleri yeşil alglerle, mavi-yeşil algler bu gruba girmektedir.

1.2.1.2. Yüzen Su Bitkileri

Su yüzeyinin hemen altında yada su yüzeyinde özgürce yüzen yada kökleri su tabanındaki toprakta bulunmakla birlikte, yaprakları su yüzeyinde yüzen su bitkileridir. Su yüzeyinin hemen altında yada su yüzeyinde yüzen su bitkileridir. Su yüzeyinin hemen altında yada su yüzeyinde özgürce yüzen türleri *Lemna*, *Spirodela*, *Salvinia* ve *Azolla*; su tabanındaki toprakta köklenen ancak yaprakları su yüzeyinde yüzen türleri *Potamogeton*, *Nymphaea* ve *Trapa* cinslerinde bulunmaktadır.

1.2.1.3. Suüstü Bitkileri

Kökleri su altındaki çamur tabanda, yapraklarının çoğu ile çiçekleri, su yüzeyinin üzerinde bulunan, su bitkileridir. Su ile doymuş ancak yüzeyinde su bulunmayan alanlardaki su bitkileri de, bu gruba girmektedir.

En önemli türleri; *Phragmites*, *Typha*, *Cyperus*, *Schoenoplectus*, *Bolboschoenus*, *Juncus*, *Sparganium*, *Veronica*, *Polygonum*, *Menyanthes* ve *Nasturtium* cinslerinde bulunmaktadır.

Su bitkilerinin yaşama yerlerine göre verilmiş olan bu sınıflandırma, her tür için kesin değildir. Çevresel koşullar ve özellikle su düzeyine bağlı olarak, bazı sualtı bitki türlerinin, suüstü yada yüzen su bitkisi olarak nitelendirilmeleri, sözkonusu olabilir (Altınayar, 1988).

1.2.1.4. Sualtı Bitkileri

Yaşam dönemlerinin tümünü su altında geçiren bitkiler bu gruba girmektedir. Bazı türler su içinde özgür olarak yüzer, bazı türler kökleri ile tabana tutunmuş olarak yaşarlar. Çiçeklenme döneminde, çiçekleri su yüzeyine yada su yüzeyi üzerine çıkan türleri de bulunmaktadır. En önemli türleri; *Potamogeton*, *Ceratophyllum*, *Myriophyllum*, *Zannichellia*, *Callitriche*, *Utricularia*, *Ranunculus* ve *Najas* cinslerinde gözlenmektedir.

1.2.2. *Myriophyllum* (Su Civanperçemleri)

Su tabanındaki çamurda kökleri ve toprak altı gövdeleri bulunan, bazen suda özgürce yüzen, çok yıllık su altı bitkileridir. Gövdeleri, yuvarlak kesitli, ışınsal perdeli, yeşilden kırmızımsı veya kahverengiye kadar değişen renklidir. Gövdeler 2-3 metreye kadar boylanabilir, yalın ya da dallanmış olabilir. Yapraklar yalın, tüysü yaprak biçimindedir ve yaprak bölümleri bizbiçimli (awl-shaped)'dir. Yapraklar gövdede halka biçiminde dizilmiştir ve her halkada 3-6 adet yaprak bulunur. Çiçekler gövde ucunda ve su yüzeyi üzerinde bulunan başaklarda, pulsus yaprak koltuklarında oluşur. Pulsus yapraklar yalın yada tüysüdür. Çiçekler halka biçiminde dizilmiştir, bir eşeylidir. Erkek çiçekler başağın üst bölümünde bulunur, çanakları küçük ve dört bölümlü, taç yaprakları dört adettir, erken dökülürler. Erkek organ sayısı 4-8 adettir. Dişi çiçekler başağın alt bölümünde bulunurlar, çanak ve taçları küçüktür yada yoktur. Tepecikler kısa saplı ve dört tanedir. Meyve olgunlaştığında, 4 adet findıksı meyveye ayrılır (Altınayar, 1988).

Myriophyllum cinsinin Türkiye'de iki türü saptanmıştır. Bu türler; *Myriophyllum verticillatum* ve *Myriophyllum spicatum* olarak isimlendirilmektedir.

1.2.2.1. *Myriophyllum spicatum*

Water-milfoil veya Eurasian water-milfoil olarak da adlandırılmaktadır.



Şekil 2.2. *Myriophyllum spicatum*

Myriophyllum spicatum (başaklı su civanperçemi) Haloragidaceae familyasından yaklaşık 40 türün kosmopolitan cinsindedir. Genel adı Greek *myrios*'dan türemiştir. *Myriophyllum spicatum* 1753'te Linnaeus tarafından açıklanmıştır. Türün diğer parçalarının yakın benzerliği *Myriophyllum spicatum*'u tanımayı zorlaştırmaktadır (Ceska ve ark., 1985). Türlerin kesin tanısı için, başakların bulunması gerekir. *Myriophyllum verticillatum* ve *Myriophyllum spicatum* için tanı anahtarı aşağıda verilmektedir:

Myriophyllum verticillatum'un, başaktaki çiçek halkalarında tüm pulsu yapraklar tüysüdür, pulsu yaprak boyları, çiçekleri açacak kadar uzundur, sonbaharda kış tomurcukları oluşur.

Myriophyllum spicatum'un, başağın altındaki, çiçek halkalarındakiler dışındaki, tüm pulsu yaprakları düz kenarlıdır, pulsu yaprak boyları çiçek boyları kadardır, kış tomurcukları yoktur.

Başaklı su civanperçemi, su tabanındaki çamurda köklenebilmekte ve boyu 2-3 metreye kadar uzanabilmektedir. *M. verticillatum*'dan kış tomurcuklarının bulunmayışı, çiçek halkalarındaki pulsu yaprak kenarlarının düz ve boylarının, çiçek boyları kadar oluşu ile ayrılır. Yaprakları yeşil renklidir, gövde üzerinde halkalar biçiminde dizilmiştir. Her halkada genellikle 4 adet yaprak bulunur. Yapraklar yalın tüysü yaprak biçimindedir ve yaprak ekseninin her iki yanında 10-16 adet arasında,

bölüm bulunur. Çiçekler su yüzeyinde oluşan başaklarda, halkalar biçiminde dizilmiştir. Çiçekler, pulsu yaprakların üzerinde oluşur. Erkek çiçekler başağın üst bölümünde bulunur, çanakları küçük ve 4 bölümlü, taç yaprakları dört adet, donuk kırmızı renklidir ve erken dökülürler. Erkek organlar 4-8 adettir. Dişi çiçekler başağın alt bölümündedir, taç ve çanak yaprakları küçüktür yada yoktur. Tepecikler küçük saplı ve dört adettir. Meyve olgunlaştığında, 4 adet findıksı meyveye ayrılır (Altınayar, 1988).

Göllerde, ırmaklarda ve sulama sistemlerinde gelişir. Tatlı sulardan, tuzlu sulara kadar değişik nitelikli sularda, 5 metre derinliğe kadar yaşayabilir. Serin sularda da yaşayabilmektedir. Tohumla yada bitki parçaları aracılığıyla üremektedir.

Bütün Türkiye'ye yayılmıştır. Sulama sistemlerinde saptanmış olduğu yerler aşağıda verilmiştir:

A1 (E) Edirne: Enez Gala Gölü; İpsala Su Ürünleri Üretim İstasyonu Üretim Havuzları; A5 Amasya: Merkez Ovasaray Sulama Kanalı; A6 Tokat: Merkez Sağ Sahil Ana Boşaltma Kanalı; A9 Kars: Alabalık Sulaması Ana Sulama Kanalı; B2 Manisa: Adala Sulaması Sol Sahil Ana Sulama Kanalı; Ahmetli Sulaması Sağ Sahil Ana Sulama Kanalı; B4 Konya: Çumra Sulaması Yeni İsmail Yedeği; B5 Kayseri: Sultansazı ve Karasaz Bataklıkları; B7 Erzincan: Merkez Ana ve Yedek Boşaltma Kanalları; B9 Ağrı: Eleşkirt Sulaması Ana Sulama Kanalı; B9 Muş: Malazgirt Sulaması Adalar Regülatörü ve Ana Sulama Kanalı; B9 Van Erciş Sulaması Y-5 Sulama Kanalı; B-10 Kars: Iğdır Sulaması B-20 Boşaltma Kanalı; C2 Antalya: Kaş Ova Gelemiş Bataklığı, Ana ve Yedek Boşaltma Kanalları; C3 Antalya: Köprüçay Sulaması Sol Sahil T-2 Boşaltma Kanalı; C-5 Adana: Doğankent Sulaması TS-5 sulama Kanalı ve Boşaltma Kanalları.

1.2.2.2. *Myriophyllum verticillatum*

Myriophyllum verticillatum (halkalı su civanperçemi), su tabanındaki çamurda köklenen ve toprakaltı gövdeleri bulunan, çok yıllık bir su altı bitkisidir. *M. spicatum*'dan kış tomurcukları oluşturması çiçek halkalarındaki pulsu yapraklarının tüysü oluşu ve boylarının çiçeklerden daha uzun oluşu ile ayrılır. Kış tomurcukları birbiri üzerine sıkıca yerleşmiş yapraklardan oluşur. Yaprakları, yalın, tüysü yapraktır, gövde de halkalar biçiminde dizilmiştir ve her halka da 25-30 parçadan oluşmuş, 5 adet yaprak bulunur. Çiçekleri su yüzeyi üzerine çıkan başaklarda, halkalar biçiminde dizilmiştir.



Şekil 1.3. *Myriophyllum verticillatum*

Pulsu yapraklar her halkadaki 5 adet çiçeğe taşıyıcı görev yaparlar. Başağın üst bölümünde bulunan erkek çiçekler, yeşilimsi veya sarı renkli, ender olarak kırmızımsı renklidir. Dişi çiçekler başakçığın alt bölümündedir. Fındıkçık tipindeki meyveler, yarıküreseldir.

Bilinen yaşayış alanları *Myriophyllum spicatum*'a göre sınırlıdır. Sulama sistemlerinde saptanmış olduğu yerler aşağıda verilmiştir:

B 2 Denizli: Çivril Işıklı Gölü; Işıklı Bataklığı Boşaltma Kanalları, B 2 Uşak: Eşme Takmak Göleti; C 2 Antalya: Kaş Ova Gelemiş Ana Boşaltma Kanalı; C 6 Kahramanmaraş: Bağlama Kaynakları (Altınayar, 1988).

1.2.3. Su Bitkilerinin Kimyasal Yapıları

Su bitkilerinin kimyasal yapıları kara yem bitkilerine benzerlik göstermektedir ve kuru maddeleri %4 ile %23 arasında değişmektedir. Ham kül miktarı kara bitkilerine oranla daha yüksek olup %6 ile %40 arasında değişme göstermektedir. Ham protein, ham yağ ve ham selüloz düzeyleri kuru çayır otları ile yonca unu arasında olup proteinler %9 ile %24, ham yağlar % 1,6 ile % 8 ve ham selülozları % 10 ile 41 arasında bulunmaktadır.

Kara yem bitkilerinden yüksek kaliteli olanlar % 2,3'den daha az tanin içermektedirler. Su bitkilerinden yarısı % 6-7'den fazla tanin içerdiklerinden yem değerlilikleri düşüktür. Tatlı su bitkilerinde tanin miktarı %1 ile %16 arasında büyük değişme göstermektedir. Çeşitli su bitkilerinin kimyasal yapıları Çizelge 1.3.'de verilmiştir (Altınayar, 1988).

Çizelge 1.3. Tatlı Su Bitkilerinin Kimyasal Yapıları, %, Kuru Durumda

(Altınayar, 1988).

Su Bitki Türleri	Kuru Maddeler	Ham Protein	Ham Kül	Ham Yağ	Ham Sellüloz	Tanin	Kalori Mik. Kcal/g
------------------	---------------	-------------	---------	---------	--------------	-------	--------------------

<i>M. spicatum</i>	12,8	40,6	9,8	1,81	18,8	3,2	2,47
<i>M. brasiliense</i>	13,7	11,2	14,1	3,78	20,6	11,0	3,69
<i>M. heterophyllum</i>	10,0	15,5	8,5	2,67	32,7	3,2	3,35
<i>P. diversifolius</i>	9,8	22,7	17,3	2,87	30,9	2,0	3,40
<i>P. crispus</i>	11,8	16,0	10,9	2,85	37,2	7,2	3,61
<i>P. nodosus</i>	15,8	10,9	11,2	3,62	21,7	3,4	3,77
<i>Elodea densa</i>	9,8	22,1	20,5	3,27	29,2	0,8	3,35
<i>C. demersum</i>	5,2	20,6	21,7	5,97	27,9	1,9	3,71
<i>N. guadalupensis</i>	7,3	18,7	22,8	3,75	35,6	1,4	3,55
<i>H. caroliniana</i>	6,4	22,7	9,7	3,85	29,5	2,5	3,32
<i>C. caroliniana</i>	7,0	9,6	13,1	5,42	26,8	15,6	3,78
<i>E. acicularis</i>	11,1	9,9	12,5	3,59	27,9	2,0	3,91
<i>P. hydropiperodes</i>	19,2	7,8	11,9	2,39	26,9	6,8	4,06
<i>P. sagittatum</i>	15,0	8,0	11,0	2,99	31,2	5,9	4,01
<i>P. pensylvanicum</i>	23,9	7,4	10,3	2,77	23,1	6,8	3,90
<i>J. peruviana</i>	18,5	7,8	9,4	7,10	27,5	15,6	3,89
<i>J. diffusa</i>	13,1	11,1	10,7	3,76	24,2	12,6	3,68
<i>J. decurrens</i>	11,8	11,7	19,1	3,93	29,5	4,1	3,88
<i>J. americana</i>	15,0	17,4	22,9	3,40	25,9	1,8	3,98
<i>O. aquaticum</i>	13,2	14,1	19,8	7,85	23,9	3,3	3,74
<i>S. americanum</i>	10,9	11,4	23,7	8,11	20,5	3,7	4,17
<i>A. philoxeroides</i>	14,5	13,9	15,6	2,68	21,3	1,2	3,46
<i>Sagittaria latifolia</i>	15,0	10,3	17,1	6,71	27,6	2,5	4,12
<i>Typha latifolia</i>	22,9	6,9	10,3	3,91	33,2	2,1	3,69
<i>Brasenia schreberi</i>	10,4	8,8	12,5	4,71	23,7	11,8	3,79
<i>N. aquaticum</i>	10,3	7,6	9,3	3,29	37,4	2,9	3,95

1.3. Boyar Maddeler

Boyarmaddeler 400nm-700nm arasında görünür ışığı absorbe edebilme yetenekleriyle karakterize edilir ve ışığı absorbe ederek renkli görünürler. Çok değişik yapıda olan ve değişik amaçlarla kullanılan bu bileşiklerin çeşitli sınıflandırmaları mevcuttur. Renklendiriciler iki büyük gruba ayrılırlar;

- İnorganik Boyarmaddeler
- Organik Boyarmaddeler

Renklendiriciler, boyalar yada pigmentlerdir. Pigmentler su ortamında çözünmemeleriyle karakterize edilirler. Diğer taraftan su ortamında tümüyle çözünebilen boyalar tekstil materyalleri, saç, tırnak ve deri gibi çeşitli maddelere uygulanırlar (Zollinger, 1991).

Boyalar genellikle iki anahtar bileşenden oluşan küçük moleküllerdir. Bunlardan kromofor grup, boyaya rengini veren grup; fonksiyonel grup ise boyanın kumaşta sabitlenmesini sağlayan gruptur (Correia ve ark., 1994).

Normalde bütün hidrokarbonlar renksizdirler. Ancak bunlara kromofor adı verilen doymamış gruplar bağlanırsa renkli görünürler. Kromofor grup bağlanmış hidrokarbonlara ise kromojen adı verilmektedir. Kromofor, kimyasal yapısına göre yedi gruba ayrılmaktadır (Zollinger, 1991).

Çizelge 1.4. Kimyasal Yapılarına Göre Kromojen Gruplar (Zollinger, 1991).

Kimyasal Yapı Grupları	İçerdikleri Bağlar
Nitroso Grubu	-NO (veya =N-OH)
Nitro Grubu	-NO ₂
Azo Grubu	-N=N-
Etilen Grubu	=C=C=
Karboksil Grubu	=C=O

Karbon-Azot Grubu	=C=NH ve -CH=N-
Kükürt Grubu	=C=S ve ≡C-S-S-

Kromojenlerin tam olarak boyar madde özelliği kazanabilmesi için “oksokrom” adı verilen ikinci seri grup moleküllerinin bileşiğe bağlanması gerekmektedir. Oksokrom gruplar kromojene bağlanarak hem renk şiddeti hem de renk denkliliğini arttırmaktadır. Bunlar genellikle -NH₂, -OH gibi tuz oluşturan gruplar veya bunların türevi çözünebilir radikaller -COOH veya -SO₃H'dır. Bu oksokromozomlar, kromoforlar, kromojenler boyaların sınıflandırılmasında rol oynarlar, fakat -OH, -NH₂, -SO₃H, -COOH gibi radikaller boyaların kimyasal sınıflandırılmasından sorumludurlar (Shreve ve Brink, 1977). Boyar maddeler boyama özelliklerine göre aşağıdaki gibi sınıflandırılmaktadırlar (Seventekin, 1988):

- Bazik Boyarmaddeler
- Substantif (Direkt) Boyarmaddeler
- Diazolama Boyarmaddeleri
- Asit Boyarmaddeleri
- Mordan Boyarmaddeler
- Küp Boyarmaddeleri
- Suda Çözünen Küp Boyarmaddeleri (İndigosoller)
- Reaktif Boyar Maddeler
- Kükürt Boyarmaddeleri
- İnkişaf (Naftol) Boyarmaddeleri
- Oksidasyon Boyarmaddeleri
- Ftalogen Boyarmaddeleri
- Dispersiyon Boyarmaddeleri
- Pigment Boyarmaddeleri

Bazik boyarmaddeler katyonik boyarmaddeler olup, renkli bir katyon ile renksiz bir anyondan ibarettir (Seventekin, 1988).



Pozitif yük taşıyıcı olarak N veya S atomu içerirler. Yapılarından dolayı bazik (proton alan) olarak etki ettiklerinden anyonik grup içeren liflerle bağlanırlar. Başlıca poliakrilonitril, kısmen de yün ve pamuk elyafının boyanmasında kullanılırlar (Başer ve İnanıcı, 1990). Bu Boyarmaddeler yün liflerindeki –COOH grupları ile elektrostatik bağ oluşturabildiklerinden yün liflerini direkt olarak boyayabilmektedir.

Yün-COO⁻[BM]

Bazik boyarmaddeler parlak ve canlı renk vermelerine karşın yaş haslıkları ve ışık haslıkları düşüktür (Seventekin, 1988).

Poliakrilonitril liflerinin boyanması için özel olarak geliştirilen bazik boyarmaddeler, bugün poliakrilonitril liflerinin boyanmasında en çok kullanılan boyarmaddelerdir. Bu boyarmaddelerin poliakrilonitril lifleri üzerindeki haslıkları yüksektir (Seventekin, 1988).

Substantif (Direk) Boyarmaddeler, selüloz liflerini ve kısmen de protein liflerini boyayan boyarmaddelerdir. Bu boyarmaddeler anyonik boyarmaddeler olup, çözücü grup olarak –SO₃Na grubu içermektedirler. Sudaki çözünürlükleri fazla olduğundan düşük yaş haslıkları gösterirler (Seventekin, 1988).

Diazolama Boyarmaddeleri, molekülünde diazolanabilecek serbest –NH₂ grubu içeren bazı substantif boyar maddeler lif üzerinde diazolama ve uygun bir kenetleme komponentiyle molekülü büyütürken yaş haslıkları yükseltebilmektedir. Bu tip boyarmaddelere diazolama boyarmaddeleri adı verilmektedir (Seventekin, 1988).

Asit Boyarmaddelerinin, genel formülleri Bm-SO₃⁻ Na⁺ (Bm: boyarmadde, renkli kısım) şeklinde yazılabilir. Molekülde bir veya birden fazla –SO₃H sülfonik asid grubu veya COOH karboksilik asid grubu içermektedirler. Bu boyarmaddeler öncelikle yün, ipek, poliamid, katyonik modifiye akrilonitril elyafı ile kağıt, deri ve besin maddelerinin boyanmasında kullanılmaktadır (Başer ve İnanıcı, 1990).

Mordan boyarmaddeler, metal iyonları (genellikle krom) ile iç kompleks oluşturabilen asit boyarmaddelerdir. Bu boyarmaddeler bir yandan asit boyarmaddelerinde olduğu gibi elektrostatik çekim kuvvetleri ile diğer yandan metal iyonları vasıtasıyla koordinatif olarak protein liflerine bağlandığından, elde edilen boyamaların yaş ve ışık haslıkları yüksektir (Seventekin, 1988).

Küp boyarmaddeleri, suda çözünmeyen boyarmaddeler olup boyama amacı için bazik ortamda indirgenmek suretiyle suda çözünür hale getirilir ve bu haliyle boyama yapılır. Boyamadan sonra lif üzerinde oksidasyona tabi tutularak tekrar çözünmez hale getirilir. Yüksek ışık ve yaş haslığı gösteren boyarmaddelerdir (Seventekin, 1988).

İndigosoller, indirgenmiş küp boyarmaddelerinin H_2SO_4 ile yapmış oldukları esterlerin sodyum tuzları olup suda çözünmektedirler. Bu boyarmaddeler ile boyama yaptıktan sonra sabunlaştırma ve oksidasyon işlemi yaparak çözünmez küp boyarmaddesi şekline dönüştürülürler (Seventekin, 1988).

Reaktif boyarmaddeler, selüloz fiberlerini boyamak için kullanılan renkli moleküllerdir. Bu boyalar, kimyasal yapıları, molekül boyutu ve yapısı nedeniyle biyolojik indirgenmeye dayanıklıdır. Alıcı ortamlarda kolayca biyolojik indirgenmeye uğramayan reaktif boyalar tekstil atıksularında problem yaratan bileşikler olarak tanımlanırlar (Al-Degs, ve ark., 2000). Reaktif boyarmaddeler selülozik elyafın boya ve baskısına yarayan çok önemli bir boyarmadde grubudur. Ayrıca çok fazla olmamakla beraber yün, ipek, naylon ve deri boyamada da kullanılmaktadır. Reaktif boyarmaddelerde bütün renk serisi bulunmaktadır ve renkleri oldukça parlaktır (Özcan, 1978).

Kükürt boyarmaddeleri, suda çözünmeyen boyarmaddeler olup boyama amacı için bazik ortamda Na_2S ile indirgenerek suda çözünür hale getirilir. İndirgenmiş haliyle boyama yapıldıktan sonra oksitlenek tekrar çözünmez hale getirilmektedir. Fiyatlarının ucuz olması, haslıklarının iyi olması nedeniyle pamuk boyamacılığında çok kullanılan bir boyarmadde grubudur. Ancak renkleri mattır (Seventekin, 1988).

İnkişaf boyarmaddeleri, suda çözünen iki komponentin (Naftolat ve Diazonyum tuzu) lif üzerinde birleşmesiyle oluşan azo boyarmaddeleridir. Komponentlerin her biri yalnız başlarına suda çözünürlerken lif üzerinde birleştiklerinde suda çözünmez hale gelmektedirler. Bu nedenle de yaş haslıkları yüksektir (Seventekin, 1988).

Oksidasyon boyarmaddeleri, küçük moleküllü ara maddelerin (aromatik aminler) asidik ortamda oksidasyonu sonucu lifler üzerinde oluşturulan boyarmaddelerdir (Seventekin, 1988).

Ftalogen boyarmaddeleri, İsoindol türevlerinin metal veya metal tuzlarıyla oluşturmuş olduğu boyarmaddelerdir. Suda çözünmeyen ftalosiyanimler pigment boyarmaddesi olarak basmacılıkta ve sentetik liflerin lif çekimleri sırasında boyanmasında kullanılmaktadırlar. Sülfü grubu içeren suda çözünen ftalosiyanim boyarmaddeleri ise substantif boyarmaddesi olarak kullanılmaktadırlar (Seventekin, 1988).

Dispersiyon boyarmaddeleri, suda eser miktarda çözünebilen, bu nedenle sudaki dispersiyonları halinde uygulanabilen boyar maddelerdir. Bu boyarmaddeler, boyama işlemi sırasında dispersiyon ortamından hidrofob elyaf üzerine difüzyon yolu ile çekilmektedirler (Başer ve İnancı, 1990).

Pigment boyarmaddeleri, suda çözünmeyen boyarmaddeler olup liflere karşı herhangi bir afinitesi de yoktur. Bunların lifleri boyaması, boyarmadde pigmentinin life bir yardımcı madde (binder) aracılığıyla yapıştırılması şeklinde olmaktadır (Seventekin, 1988).

1.4. Tekstil Endüstrisi Atıksuları

Tekstil endüstrisinde, hammaddenin prosese girişinden, ürünlerin elde edilmesine kadar geçen bütün aşamalarda, uygulanan kimyasal işlemlerin hepsinde çok fazla miktarda su kullanılmaktadır. Bu işlemler sonucunda prosesten çıkan atıksular, hem hammaddeden gelen kirliliği hem de kimyasal işlemlerden sonra kalan kimyasal maddeleri içermektedir. Yüksek miktarlarda çıkan bu atıksuyun kimyasal bileşimi ve kirlilik yükü de değişkenlik göstermektedir.

Amerika Çevre Koruma Örgütü (EPA) tarafından, tekstil atıksularındaki bu değişkenliğin kontrol teknolojilerinin belirlenmesinde kolaylık sağlamak amacıyla 7 gruba ayrılmıştır. EPA'nın gruplandırması ve her bir prosesten çıkan atıksuyun tipik özellikleri Çizelge 1.5.'de verilmiştir (Correia ve ark., 1994).

1. Ham Yün Yıkama
2. İplik ve Kumaş İmalatı
3. Yün Apre İşlemleri
4. Dokunmuş Kumaş Apre İşlemleri
5. Örme Kumaş Apre İşlemleri
6. Halı İmalatı
7. Elyaf ve İplik Boyama ve Apre İşlemleri

Çizelge 1.5. Tekstil Proses Grupları ve Atıksu Özellikleri (Correia ve ark., 1994).

Parametreler	Kategoriler						
	1	2	3	4	5	6	7
BOİ ₅ /KOİ	0,2	0,29	0,35	0,54	0,35	0,3	0,31
BOİ ₅ (mg/L)	6 000	300	350	650	350	300	250
TKM (mg/L)	8 000	130	200	300	300	120	75
KOİ (mg/L)	30 000	1 040	1 000	1 200	1 000	1 000	800
Yağ ve gres (mg/L)	5 500	-	-	14	53	-	-
Toplam Krom (mg/L)	0,05	4	0,014	0,04	0,05	0,42	0,27
Fenol (mg/L)	1,5	0,5	-	0,04	0,24	0,13	0,12
Sülfid (mg/L)	0,2	0,1	8,0	3,0	0,2	0,14	0,09
Renk (ADMI)	2 000	1 000	-	325	400	600	600
pH	8,0	7,0	10	10	8,0	8,0	11
Sıcaklık (°C)	28	62	21	37	39	20	38
Su Kullanımı (Lsu/kg ürün)	36	33	13	113	150	69	150

1.4.1. Tekstil Endüstrisinde Ana Atıksu Kaynakları ve Çıkış Suyu Özellikleri

1.4.1.1. Haşıl Sökme

Haşıl sökme işlemi, pamuk ipliklerinin, nişasta, modifiye edilmiş nişasta, polivinil alkol, polivinil asetat, karboksimetil ve selüloz gibi haşıl maddeleri ile haşılınmasının ardından, ortamdaki kimyasal maddeleri gidermek için, basit olarak sıcak deterjanlı yıkama şeklinde uygulanan işlemdir. Haşıl sökme sonucunda oluşan atıksuyun kirlilik yükü, haşıl reçetelerinde kullanılan haşıl kadar, yüzey aktif maddeler, enzimler, asidik veya alkali maddeler gibi ilave kimyasal maddelerden de kaynaklanmaktadır. Haşıl sökme işlemi, BOİ ve TÇK yükünün geldiği en önemli prosestir (Işık ve Sponza, 2001).

1.4.1.2. Pişirme

Sentetik ve doğal maddelere uygulanan pişirme işlemi, kumaşta doğal safsızlıkları (pamuk yağları vs.) gidermek için, deterjan veya sabunları da içeren sıcak alkali çözeltilerle (NaOH veya Na₂CO₃) uygulanan işlemdir. Depolama ve taşıma sırasında küflenmeyi önlemek için, kullanılan pentaklorofenoller gibi fungusidlerle beraber pamuklu tekstil üretiminde kullanılan herbisitler, insektisitler, kurutucular, pişirme atıksuyunun kirlilik yükünü arttırabildiğinden, pişirme atıksuları, toksik olabilmektedir. Pamuklu tekstil üretiminde haşıl sökme ile beraber pişirme prosesi organik yükün esas kaynağını teşkil etmektedir (Işık ve Sponza, 2001).

1.4.1.3. Ağartma

Bu proses, hidrojen peroksit, sodyum hipoklorit veya sodyum klorit ile oksidasyon işleminden ibarettir, pamuk veya diğer materyallerin doğal sarımsı rengini gidermek için uygulanmaktadır. Eğer apre edilmiş kumaş beyaz yada açık renge boyanacaksa ağartma işlemi zorunlu olmaktadır. Ağartma işlemi sırasında ayrıca, sülfürik asit, hipoklorit asit, kostik soda, sodyum bisülfid, yüzey aktif maddeler ve şelatlaştırma ajanları gibi kimyasal maddeler de yardımcı kimyasallar

olarak kullanılmaktadır. Ağartma atıksuları, genelde yüksek katı madde içeriği, düşük veya orta derecede BOİ içermektedir (Işık ve Sponza, 2001).

1.4.1.4. Merserizasyon

Merserizasyon, sadece pamuklu tekstil üretiminde kostik soda ile pamuğun muayenesi ve daha sonra nötralizasyon için bir asitle yıkama işlemi şeklinde uygulanmakta ve pamuğun parlaklığını geliştirmek, uygulanacak boyanın etkinliğini ve kumaşın gerginliğini arttırmak için yapılmaktadır. Merserizasyonda oluşan atık sular düşük BOİ ve AKM içermektedirler (Işık ve Sponza, 2001).

1.4.1.5. Boyama

Boyama kumaşa renk vermek için uygulanmaktadır. Boyama işleminden çıkan atıksular, genellikle yüksek renge, yüksek çözünmüş katı ve orta derecede BOİ değerlerine sahip olmaktadır (Işık ve Sponza, 2001).

1.4.1.6. Apre (bitirme) İşlemleri

Su geçirmezlik, alev almazlık, buruşmazlık, topraktan arındırma, çürümezlik, küflenmezlik ve benzeri apre işlemlerinden gelen atıksular hacimce küçük miktarlardadır. Apre işlemlerinden gelen atıksular değişken olmakta, toksik olabilecek pentaklorofenoller, etilklorofosfatlar gibi organik maddeler atıksulara geçebilmektedirler (Işık ve Sponza, 2001).

1.4.2. Tekstil Endüstrisi Atıksularının Çevre Üzerine Olan Etkileri

Tekstil endüstrisinde yüksek miktarlarda su ve kimyasal madde tüketilmektedir. Bu kimyasallar ağartma, boyama, baskı ve apre (bitirme) işlemleri için kullanılmaktadır. Kullanılan kimyasal maddeler, organik bileşikler ve polimerlerle, inorganik bileşikler ve elementlerden oluşmaktadır. Günümüzde

100000 farklı türde ve yılda yaklaşık 7×10^5 tonun üzerinde boyar madde üretilmektedir. Color Index'te boyama prosesinde 8000'den fazla kimyasal maddenin kullanılabilmesi listelenmiştir. Bu boyalar asidik, bazik, reaktif, dispers, azo, diazo, metal kompleks vb. olarak çeşitli yapısal farklılıklar gösterirler. Bu yapısal farklılığa rağmen onların ortak özelliği görünür bölgede ışığı absorplayabilmeleridir.

Renk, atıksuyun alıcı ortama deşarj edilmeden önce giderilmesi gereken birinci kirleticidir. Sudaki boyanın çok küçük miktarlarının varlığı (bazı boyalar için 1 ppm'den daha az) göller, nehirler ve diğer su kütlelerinde suyun ışık geçirgenliği ile gaz çözünürlüğünü azaltma etkilerini göstermekle birlikte estetik açıdan hoş olmayan görüntülere neden olurlar (Banat ve ark., 1996). Tekstil endüstrisi atıksuları, genellikle BOİ, KOİ, askıda katı madde, pH düzeyleri yüksek ve oldukça renklidirler. Çok renkli bu atıksuların alıcı ortama verilmesi sadece estetik açıdan hoş olmayan bir durum oluşturmaz aynı zamanda alıcı ortamdaki canlıların durumunu etkileyecek şekilde ışık penetrasyonunu (geçirgenliğini) da engeller. Bu nedenle ekosistem ciddi boyutlarda etkilenebilir (Choi and Cho, 1996; Asfour ve ark., 1985; Daniş ve ark., 1998). Bunun yanında renkli atıksuların doğrudan alıcı ortama deşarj edilmesi, kontrolsüz anaerobik şartlarda toksik-karsinojenik aromatik aminlerin oluşması gibi çevresel etkisi de vardır (Kapdan ve ark., 2000).

Atıksulardan rengin giderimi, çözünabilir renksiz organik maddelerin gideriminden daha önemlidir. Çözünabilir renksiz organik maddelerin giderimi için bir çok metot geliştirilmekle birlikte boyaların kompleks aromatik moleküler yapıları ve sentetik orjinlerinden dolayı arıtılmaları zordur (Banat ve ark., 1996).

Pek çok endüstri, boyar madde ve pigmentleri ürünlerini renklendirmek için kullanmaktadır. Boyarmaddeler alıcı ortamlara verildiğinde inert ve non-toksiktir ancak kullanılan suya istenilmeyen renk verirler. Bazı boyar madde atık suları özellikle de oldukça toksik metal kompleks boyarmaddeler (örneğin Cr veya Co kompleksleri) sucul ortamlar için zararlıdır (Juang ve ark., 1997). Halı ve yünlü mamül üretim endüstrisinde boyama işlemlerinde çoğunlukla krom boyalar kullanılmaktadır. Bu işlemler boyunca halıların boyanması ve yıkanması yapılır ve bu işlemlerde çıkan sular alıcı ortam olarak toprak ve suya bırakılırlar. Bu durumda suda yaşayan canlılar için ve toprağın verimliliğini etkilemesi bakımından olumsuz

etkiler gösterir. Bu boyar maddelerin sindirimle alınması acı verebilir, kusma, mide bulantısı ve ciddi ishale neden olabilir (Gül, 1989).

1.5. Boyar Madde Giderim Teknikleri

Literatürde tekstil atıksularının renk gideriminde kullanılan özel bir arıtma prosesi gösterilmemekle birlikte genellikle çoğu uygulanabilir metotların bileşimi kullanılmaktadır. Bu metotlarla elde edilen renk giderim veriminin atıksudaki boya türüne bağlı olarak değişiklik göstermesi, atıksulardan renk giderimi için en uygun yöntemin seçimini daha da zorlaştırmaktadır (Kapdan ve ark., 2000).

Geçmişte tekstil endüstrisi atıksularının arıtımı için belediye arıtma sistemleri kullanılmıştır. Bu sistemler boya giderimi için test edilip geliştirilmiştir. Bununla birlikte çoğu etkili metotlar, daha az hassas dirençli sentetik boyaların gideriminde yetersiz kalmıştır. Öncelikle bu metotlar, kullanılan fiziksel ve kimyasal arıtma proseslerine dayalıdır ve zaman zaman da biyolojik arıtma ile birlikte kullanılmaktadır (Banat ve ark., 1996).

1.5.1. Fiziksel Yöntemlerle Boyar Madde Giderimi

Atık sulardan renk giderimi için kullanılan fiziksel yöntemler; adsorpsiyon, membran filtrasyonu, elektrokinetik koagülasyon ve iyon değişimini kapsamaktadır (Liu ve ark., 2000).

Adsorpsiyon, renk ve boyar madde gibi kirleticilerin giderilmesinde ve BOİ kontrolünde etkili ve ekonomik yönden de ucuz bir proses olduğu tespit edilmiştir. Alüminyum, silika ve karbon gibi inorganik oksitler adsorban olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Aktif karbonun kullanıldığı adsorpsiyon prosesinin atık su içerisinde mevcut olan parçalanmayan pek çok organik kirleticinin uzaklaştırılmasında etkili olduğu görülmüştür. Su arıtımından kimyasal geri kazanmaya kadar geniş kullanım alanı olan aktif karbon endüstriyel adsorpsiyon proseslerinde kullanılan büyük yüzey alanına sahip poröz bir maddedir. Ayrıca tekstil boyalı atık sularındaki rengin uzaklaştırılmasında etkin bir adsorbandır.

Adsorpsiyon özelliklerini belirlemek, adsorpsiyon özelliklerini önceden tahmin etmek ve belirli bazı sistemlerin adsorpsiyon miktarını önceden tahmin etmek için pek çok adsorpsiyon model ve mekanizması önerilmektedir. Genellikle, elektrostatik ve hidrofobik olmak üzere iki tip adsorpsiyon mekanizması olduğu kabul edilir. Elektrostatik adsorpsiyonda iyon değişimi, iyon çiftleşmesi ve hidrojen bağı vb. gibi adsorbat ve adsorban arasında çeşitli etkileşimler meydana gelmektedir (Daniş ve ark., 1998).

Adsorpsiyon atık sulardan boyarmadde, pestisit, fenol vb. gibi çeşitli çözünebilir organik maddelerin gideriminde kullanıldığı gibi içme suyundan doğal renk, koku, tat unsurlarını gidermek amacıyla da uygulanabilir. Atık su arıtımında adsorban olarak genellikle granüle aktif karbon (GAC) kullanılmaktadır. Ancak eldesinin ve rejenerasyonunun oldukça pahalı olması, GAC'nin kullanımını kısıtlamaktadır. Adsorpsiyonla renk gideriminde yaygınlaştırılması ve geliştirilmesi için adsorpsiyon kapasitesi yüksek, elde edilmesi kolay, rejenerasyon gerektirmeyen, ucuz adsorban maddelerin bulunması gerekmektedir (Yeh ve ark., 1995).

Sıvı faz adsorpsiyonu, askıda katıların, koku, organik madde ve yağların sulu akımlardan giderilmesi için etkili bir teknik olduğunu göstermiştir. Aktif karbon, bu prosesler için oldukça yaygın kullanılan bir adsorbandır fakat organik maddelerin adsorpsiyonu için yüksek bir kapasiteye sahip olmasına karşın maliyeti oldukça yüksektir. Kömür, uçucu kül, odun, silikajel, bentonit kili, mısır sapı, Hindistan cevizi kabuğu, pirinç kabuğu ve pamuk atıkları renk giderimi için çeşitli verimliliklerde uygulanmıştır (Juang, 1997).

Koagülasyon (pıhtılaştırma) prosesi, çözünmeyen boyaeri etkin olarak giderir örneğin dispers boyalar gibi, ancak çözünebilir boyalar için etkin değildir. Koagülasyon prosesi boyunca oldukça fazla miktarda çamur oluşur, oluşan bu çamur da tek başına bakıldığında bir kirleticidir ve arıtım maliyetini artırır (Daniş ve ark., 1998).

İyon değişimi yöntemiyle de renk giderimi sağlanabilmesine rağmen, ekonomik nedenlerden dolayı bu yöntemler yaygın olarak uygulanamamaktadır (Kuo, 1992).

Wu ve ark. (1998), reaktif boyalı atıksuların membran filtrasyonu ve ozonlama ile arıtımını çalışmışlardır. Seçilen membran filtrasyon prosesi ile rengin %99'u ortamdaki uzaklaştırılmıştır. Çalışmada; basıncın, akış hızının, besleme konsantrasyonunun ve membranın geçirgenliğinin etkileri incelenmiştir. ZnO veya TiO₂'in fotokatalizör olarak kullanıldığı çalışmalarda tamamen renk giderimi sağlanabilmiştir.

1.5.2. Kimyasal Yöntemlerle Boyar Madde Giderimi

Kimyasal yöntemlerle boyar madde giderim teknikleri, Fe(II)/Ca(OH)₂ ile flokülasyon (yumaklaştırma), kimyasal oksidasyon, ozonlama, fotokimyasal prosesler ve çöktürmeyi, içermektedir (Banat ve ark., 1996).

Kimyasal oksidasyon, renk gideriminde kullanılan kimyasal arıtım tekniklerinden biridir. Bu yöntem, UV/O₃ ve H₂O₂/Fe²⁺ gibi homojen oksidasyonları ve katalizleyici olarak CdS, Fe₂O₃, ZnO ve TiO₂ kullanılan heterojen fotokatalitik oksidasyonları içermektedir (Liu ve ark., 2000).

Ozonlama ve klorlama yöntemleriyle de rengin tamamen giderilmesi mümkündür. Ancak ozon üretiminin ekonomik olmaması, çıkış suyunda ozon miktarını arttırması, klorlama sonucunda da karsinojen klorlu organik bileşiklerin meydana gelmesi bu metotların kullanımını kısıtlamaktadır. Ancak, normal düzeyde ve yüksek düzeydeki kuvvetli atık sular için ozonasyon rengi gidermek için yeterli görülmesine karşın bulanıklılığı gidermek için yeterli değildir (Daniş ve ark., 1998).

Zamora ve ark. (1999), reaktif boyaların ozonlama ile ve fotokimyasal proseslerle renk giderimini çalışmışlardır. Çalışmada ozonlama ile renk giderimi sağlanırken boyanın etkin bir mineralizasyonu gözlenmemiştir. ZnO ve TiO₂'in fotokatalizör olarak kullanıldığı çalışmalarda tamamen renk giderimi sağlanabilmiştir.

Balcioğlu ve Arslan'nın 1998'de yapmış oldukları çalışmada tekstil atık suları heterojen fotokatalitik oksidasyon prosesleri ile arıtılmıştır. Arıtım iki basamakta gerçekleştirilmiştir. Birinci basamakta pH 8'de Al₂(SO₄)₃.14H₂O (alum) ve

polielektrolitle çöktürme yapılmış, ikinci basamakta ise fotokatalitik oksidasyon uygulanmıştır. Arıtım verimi pH'a, H₂O₂ ve Fe dozajına bağlı olarak değişmiştir. Katalizleyici olarak TiO₂ kullanılan araştırmada % 75 KOİ, % 58 BOİ giderimi sağlanmıştır.

Tan ve ark. (2000), magnezyum klorürle boyaların atık sudan uzaklaştırılmasını çalışmışlardır. Çalışmada magnezyum klorür koagülant olarak kullanılarak kimyasal çöktürme yapılmıştır. Ayrıca koagülant dozunun ve pH'nın etkisi araştırılmıştır. Çalışma sonucunda 4 g MgCl₂/L boya çözelti dozajında pH 11'de %90 boya giderimi sağlanmıştır.

1.5.3. Biyolojik Yöntemlerle Boyar Madde Giderimi

Boyar maddelerin karmaşık organik yapıya sahip olmaları biyolojik olarak parçalanmalarını zorlaştırmakta bu nedenle klasik biyolojik sistemler renk gideriminde yetersiz kalmaktadır. Biyolojik prosesler ticari boyarmaddelerin rengini etkin olarak gideremez çünkü pek çok ticari boya proseste kullanılan organizmalara toksiktir (Kuo, 1992).

Son yıllarda boyar maddeleri parçalayan anaerobik bakteri türleri ile beyaz çürükçül küflerin izole edilmesi ile biyolojik yöntemlerle renk giderimi tekrar önem kazanmıştır.

Mevcut çoğu biyolojik sistemler içinde; aerobik aktif çamur veya döner biofilm reaktörler, aerobik-anaerobik paket yatak reaktörler, aerobik-anaerobik ardışık kesikli veya sürekli akış reaktörler, anaerobik kesikli reaktörler sayılabilir (Banat ve ark., 1996).

1.5.3.1. Funguslarla (Çürükçül Mantarlar) Boyar Madde Giderimi

Fungusların, farklı yapıdaki boyar maddeler üzerinde etkin bir şekilde renk giderimi sağladığı pek çok araştırmacı tarafından saptanmıştır.

Beyaz çürükçül funguslarla yapılan lignin ve organik kirleticilerin yıkım çalışmalarının büyük bir çoğunluğu *Phanerochaete chrysosporium* ile

gerçekleştirilmiştir. Bu fungusun karbon ve azot sınırlı ortamda LiP ve MnP salgıladığı deneysel çalışmalarla belirlenmiştir. Fungustan saflaştırılan LiP ve MnP enzimleri çeşitli boya renk gideriminde kullanılmaktadır (Swamy ve ark., 1999).

Lignin içeren meyva suyu ve kağıt endüstrisi atıksularının biyolojik yöntemlerle renk giderimi için iki "white rot" fungi türü olan *Phanerochaete chrysosporium* ve *Tinctoporia sp.* ile 1980'den önce rapor edilmiştir. Sonraki yıllarda yapılan çalışmalarda "white rot" türü fungusların izole edilmesiyle renk giderimi sağlanmıştır (Banat ve ark., 1996).

Young ve You (1997) sentetik boya renk giderimini araştırmışlardır. Çalışmada; azo, antrakinon, metal kompleks ve indigo yapılarını içeren isimleri İndigo Carmine, Reactive Blue 15, Acid Violet 7, Reactive Black 5, Acid Green 27, Acid Blue 25, Acid Orange 74, Acid Black 24 olan sekiz sentetik boyayı kullanmışlardır. Boyaların mangan peroksidazla renk giderimi sağlamadığı fakat ligninaz enzimi ile oksidasyon yoluyla % 80 renk giderimi sağladığı belirtilmiştir. Boyanın renk giderim oranı ligninaz miktarı ile lineer olarak artmıştır ve saf ligninaz, veratril alkol ve hidrojen peroksit kullanıldığı zaman asidik şartlar sağlandığında renk giderim oranının daha da arttığı gözlenmiştir. Boya konsantrasyonundaki artış genelde renk giderim oranını olumsuz etkilemektedir. Bu çalışmada 10, 25, 50, 75, 100, 125 mg/L boya konsantrasyonları denenmiş ve 100 mg/L'den sonra toksik etkinin başladığı, 50 mg/L'nin ise maksimum renk gideriminin sağlandığı konsantrasyon olduğu belirlenmiştir. Çalışmada kültür ortamına karbon kaynağı olarak 10 mg/L glukoz eklenmiş ve aşılama için 3-4 günlük kültürlerden 20 mL besiyerine 2 mL spor solüsyonu olacak şekilde ekim yapılmıştır. Çalışma sonunda saf ligninazla maksimum renk giderimi *Phanerochaete chrysosporium* ile Acid Black 24'de %98 oranında, *Trametes versicolor* ile yine Acid Black 24'de %96,6 oranında sağlanmıştır.

Nagarajan ve Annadurai, (1999) beyaz çürükçül fungus *Phanerochaete chrysosporium* ile reaktif boyar madde Verofix Red'in biyolojik indirgenmesini araştırmışlardır. Çalışmada boya konsantrasyonunun artması ile indirgenme azalmış, maksimum boya indirgenmesi ve biokütle artışı ise azot sınırlı ortamda meydana

gelmiştir. Ortamların hepsinde boya indirgenmesi zamanla artarken biokütle miktarı da artmıştır.

1.5.3.2. Bakteriyel Kültürlerle Boyar Madde Giderimi

Boya içeren atıksulardan renk giderimi için çok sayıda bakteri saptanmıştır. *Pseudomonas*'ın iki türünün izole edilmesiyle renk giderimi sağlanmıştır. Azo redüktaz enzimi, zor parçalanan azo gruplarının kimyasal yapısına yakın grupların yerine geçen ve bu yapılarla Orange II boyasının parçalanmasının başlamasından sorumlu olmaktadır. Bir Japon grup tarafından da *Pseudomonas* ve *Aeromonas* türlerinin renk gideriminde kullanılabilirlikleri saptanmıştır.

Paszezynski (1992), toprak aktinomiset kültürünün renk giderimindeki etkinliğini “white-rot” mantarı ile karşılaştırmıştır. Sonuçlar “white-rot” mantarının daha fazla renk giderimi sağladığını göstermiştir.

Diğer çeşitli aktinomiset türleri, parçalanmanın dışında biokütle hücrelerine boyanın adsorpsiyonu ile azo, phthalocyaninc ve antrakuinon içeren reaktif boyaların renk giderim kapasitesini göstermiştir (Banat ve ark., 1996).

1.5.3.3. Aerobik ve Anaerobik Yöntemlerle Boyar Madde Giderimi

Aerobik sistemlerde renk giderim mekanizması, oksidasyonun yerine boyar maddelerin bakteri üzerine adsorpsiyonuna dayandığından dolayı, etkili bir yöntem değildir (Pagga ve Brown, 1986). *Phanerachyta crysosporium*, *Coriolus versicolor* gibi beyaz çürükçül küflerle yüksek renk giderim verimleri elde edilmesine rağmen, özel nütrient gereksinimleri (veratril alkol, tween 80 thiamin gibi kimyasal maddeler) çevre şartlarına karşı hassas olmaları ve düşük pH değerlerinde (pH=4.5) renk giderimi yapmalarından dolayı gerçek arıtma tesislerinde uygulanabilirliği zordur (Kapdan ve ark., 2000; Glenn ve Gold, 1983; Kirby ve ark., 1995).

Çeşitli anaerobik bakteri kültürlerinin boyar madde parçalama özellikleri yapılan çalışmalar sonucunda gözlenmiştir. Gerek saf anaerobik bakteri kültürleri, gerekse anaerobik çamur kullanılarak yapılan renk giderimi çalışmalarından yüksek

verimler elde edilmiştir. Anaerobik şartlarda renk giderimi, ya azo redüktaz enzimi vasıtasıyla biyolojik parçalanma (Idaka ve ark., 1987; Dubin ve Wright, 1975) yada redoks potansiyelinde düşme nedeniyle gerçekleşen indirgenme reaksiyonu sonucunda meydana gelmektedir (Chung ve ark., 1992; Craille ve ark., 1995; Flores ve ark., 1997). Ancak anaerobik renk giderimi sonucunda toksik aromatik aminlerin oluşması söz konusu olabilir (Brown ve De Vito, 1993). Bazı çalışmalarda ise son ürünlerin toksik olmadığı da gözlenmiştir (Flores ve ark., 1997; Sacks ve Buckley, 1981). Anaerobik renk gideriminde karşılaşılan diğer problemler ise, çıkış suyunun oksijenle teması sonucunda rengin geri gelmesi (Knapp ve Newby, 1995; Van der Zee ve ark., 2001) ve ek karbon kaynağı ihtiyacıdır (Bras ve ark., 2001; Cruz ve Buitron, 2001; Kapdan ve ark., 2000).

Aerobik sistemlerle karşılaştırıldığında anaerobik sistemler, oksijene gereksinim duymamaları, metan gazı açığa çıkarmaları ve düşük miktarlarda çamur oluşturmaları gibi avantajlara sahiptirler. Bunun yanında boyar maddelerin bakteriyel olarak biyolojik parçalanması beyaz çürükçül küflere nazaran çok daha hızlıdır. Ayrıca anaerobik parçalanmanın ardından aerobik ünite ile daha iyi KOİ, toksik madde ve diğer kirleticilerin giderimini sağlamak mümkündür (Fitzgerald ve Bishop, 1995; Başbüyük ve Forster, 1997).

Anaerobik şartlar altında, bir çok bakteri türü azo bağlarını açıp iki aromatik amin oluşturarak boyaları indirgeyebilmektedir. Biyolojik indirgenme çalışmalarının çoğu anaerobik prosten sonra ancak aerobik bir proses kullanılırsa renk gideriminin tam olarak gerçekleşebileceğini göstermektedir (Chinwetkitvanich ve ark., 2000).

Ogawa ve arkadaşları (1990), aerobik şartlarda *Pseudomonas cepacia* 13NA ile azo boyalarının çoklu döner disk bioreaktörlerde biyolojik indirgenmesini çalışmışlardır. Çalışmada 10 ppm p-aminoazobenzen boyar maddesi içeren atıksu kullanılmıştır. Sisteme 2. ve 3. reaktörler eklenerek sürenin azaltılması ve giderim veriminin artırılması amaçlanmıştır. Çalışma sonucunda %75-80 oranında renk giderim verimi elde edilmiştir.

Ganish ve arkadaşları (1994), Reactive Black 5 ve üç azo boyasının karışımı olan Navy 106'nın aerobik ve anaerobik şartlarda giderimini araştırmışlardır.

Çalışmada biokütle konsantrasyonu ve boya konsantrasyonunun renk giderimi üzerinde etkileri araştırılmıştır. Aerobik şartlarda Reactive Black 5 boyasının vinil sülfon grubu, boyanın hidrolize olmuş formundan daha kolay uzaklaştırılmıştır. Navy 106'nın sorpsiyonu ve aerobik renk indirgenmesi reaktördeki biokütle artışı ile arttırılmıştır. Aerobik şartlarda toplam organik karbon (TOK) ve KOİ azalırken anaerobik şartlarda bu daha az gerçekleşmiştir. Aerobik şartlarda boya giderimi ilk olarak sorpsiyon ile gerçekleşmiştir. Boya giderimi 15. günde %92'ye ulaşmıştır.

Carliell ve arkadaşları (1995), anaerobik şartlar altında bir azo boya olan Reaktif Red 141'in mikrobiyal renk giderimini çalışmışlardır. Anaerobik şartlar altında azo boyaları mikrobiyal solunumda terminal elektron alıcısı gibi kullanılabilmekte ve indirgenmiş flavin nükleotitleri tekrar oksitleyerek renk giderimini ve indirgenme sağlayabilmektedir. Çalışmada 100 mg/L boya kullanılmış ve karbon kaynağı eklenmediğinde belirgin bir renk giderimi sağlanamadığı saptanmıştır. Ortamda nitratın olması renk giderimini inhibe ederken sülfat varlığı belirgin bir etki göstermemiştir. 100 mg/L'nin üzerindeki boya konsantrasyonu ise mikrobiyal popülasyona toksik etki göstermiştir.

Rajaguru ve arkadaşları (2000), tekstil atıksuları ile kombine olmuş topraktan izole edilen karışık bir bakteriyel kültür içeren aerobik-anaerobik arıtım prosesi ile azo boyaların biyolojik indirgenmesini araştırmışlardır. Çalışmada sülfonlanmış azo boyaları; Orange G, Amido Black 10B, Direct Red 4BS ve Congo Red kullanılmıştır. Anaerobik şartlarda ko-substrat olarak glukoz kullanılmış ve azo boyaları bakteriyel biokütle tarafından aminlere indirgenmiştir. Aminler bir sonraki basamak olan Aerobik şartlarda tamamen mineralize olmuştur. Maksimum indirgenme oranları; Orange G için 60,9 mg/L-gün (16,99 mg/g glukoz ile), Amido Black 10B için 571,3 mg/L-gün (14,46 mg/g glukoz ile), Direct Red 4BS için 112,5 mg/L-gün (32,02 mg/g glukoz ile) ve Congo Red için 134,9 mg/L-gün (38,9 mg/g glukoz ile) olarak bulunmuştur.

Kapdan ve arkadaşları (2000), tekstil atıksularının karışık bir bakteriyel kültür ile renk giderimini çalışmışlardır. Çalışmada Drimaren Orange K-GL, Everzol Red RBN ve Everdirect Suupra Yellow PG boyarmaddeleri kullanılmıştır. Boyar madde

karışım konsantrasyonu 200 mg/L olarak seçildiğinde 24 saatte tamamen renk giderimi sağlanmış ve en uygun ko-substrat olarak glukoz seçilmiştir.

Haugh ve arkadaşları (1991), bir bakteri kültürü karışımı ile sülfonlanmış azo boyası Mordant Yellow 3'ün mineralizasyonunu çalışmışlardır. Çalışmada bir aerobik-anaerobik reaktör kullanılmış ve glukoz konsantrasyonu ile boya konsantrasyonunun renk giderim verimine etkileri araştırılmıştır. Anaerobik aşamada aromatik aminler 6-aminonaftalen-2-sülfonat ve 5-aminosalisilat oluşurken aerobik aşamada bu aminler farklı bakteriyel kültürler tarafından mineralize edilmiştir. Mordan Yellow 3 boyasının 5 günde başlangıç konsantrasyonunun %50'si dönüştürülmüştür. Çalışmada anaerobik ortam glukozla zenginleştirilmiştir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Adsorpsiyon prosesinin, özellikle kolay elde edilebilir ve pahalı olmayan adsorbanlarla etkili bir arıtma sağladığı bilinmektedir (Namasivayam ve ark., 1998). Düşük maliyetli adsorbanlar, renkli atıksuların arıtımı için başarılı bir şekilde kullanılmaktadır (Bhattacharyya ve ark., 2003). Birçok araştırmacı, boyar maddelerin adsorpsiyonunda daha ekonomik malzemelerin kullanılması üzerinde çalışmışlardır (Armağan ve ark., 2003b).

Poots ve arkadaşları (1976), turba (bataklık kömürü) üzerindeki Telon Blue (Acit Blue 25)'nin adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Turba partikül boyu, başlangıç boya konsantrasyonu, temas süresinin etkisi çalışılmıştır ve adsorpsiyon parametreleri Langmuir ve Freundlich izotermi için belirlenmiştir.

McKay ve arkadaşları (1980), Sorpsil Silika üzerindeki bazik boya Basic Blue 41'in adsorpsiyon hızını araştırmışlardır. Başlangıç boya konsantrasyonu, partikül boyu, çalkalama ve boya çözelti sıcaklığını içeren parametreleri çalışmışlardır. Silika üzerindeki Basic Blue 41'in adsorpsiyonu için aktivasyon enerjisi $13.2 \pm 0.6 \text{ kJ kg}^{-1}$ dir. Difüzyon katsayısı $82 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de $10 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 'den $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de $9 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 'e değişmiştir.

Shoji (1982), boya gideriminde ikili ve üçlü kompleks oksit içeren silika jellerin adsorban olarak kullanımını araştırmıştır. Titanyum-magnezyum oksitleri içeren silika jel Asit Blue 40 için titanyum oksidi içeren silika jel, Basic Blue 3 için alkali ortamda işlem görmüş titanyum oksitli silika jel ise Reaktif Red 5 boyar maddeleri için iyi bir adsorban özelliği göstermiştir. Her üç durumun da Freundlich Adsorpsiyon İzotermine uygun olduğu görülmüştür.

Gupta ve arkadaşları (1990), Omega Krom Kırmızısı'nın (Krom Boyası) sulu ortamlardan uçucu kül ve kömürün homojen karışımının, adsorban olarak kullanımı ile giderimini çalışmışlardır. Adsorpsiyonda düşük boya derişimi, adsorban için küçük tanecik boyutu, düşük sıcaklık ve asidik ortam tercih edilmiştir. Kinetik ve kütle transferi çalışmaları yapılmış ve adsorpsiyon denge verileri Langmuir adsorpsiyon modeline uyum sağlamıştır.

Namasivayam ve arkadaşları (1993), atık muz sünger dokusunu adsorban olarak kullanarak, sulu ortamlardan Rhodamine-B boyar maddesinin giderimini çalışmışlardır. Çalışmada değişik başlangıç derişimleri, karıştırma zamanı, adsorban miktarı ve farklı pH koşullarında boyanın muz sünger dokusuna adsorpsiyonunun, Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uyduğu belirlenmiştir. pH 4'te maksimum boyar madde gideriminin % 87 olduğu saptanmıştır.

Namasivayam ve arkadaşları (1994), Congo Red boyar maddesinin gideriminde gübre endüstrisi atık sularından Cr(VI)'nın arıtımından çıkan atık Fe(III)/Cr(III) hidroksiti, kullanılmıştır. Adsorpsiyon parametreleri, karıştırma zamanı, başlangıç boya derişimi, pH ve adsorban miktarı olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi kullanılarak değerlendirilmiş, pH 3'de maksimum giderimin % 91 olduğu rapor edilmiştir.

Kaul ve arkadaşları (1995), altı adet su altındaki sucül bitki türü; *Elodea canadensis* Michx., *Myriophyllum spicatum* L., *Nitellopsis obtusa* (Desv.) J. Gr., *Potamogeton lucens* L., *Potamogen pectinatus* L., ve *Potamogen perfoliatus* L. yüzey alanıyla biokütle arasındaki matematiksel bağıntıyı geliştirmişlerdir. Sonuçlar her bir tür için yapraklar, dallar ve bitkinin tamamı olmak üzere verilerin üç setini içermektedir. *E. canadensis* için 1255 cm², *M. spicatum*, için 1205 cm², *N. obtusa* için 560 cm², *P. lucens* için 653 cm², *P. pectinatus* için 500 cm² ve *P. perfoliatus* için 762 cm² dir. Yüzey alanı bütün bitkinin 1 gram kuru ağırlığı için hesaplanmıştır. En düşük yüzey alanı; *N. obtusa* ve *P. pectinatus*, en yüksek yüzey alanı; *E. canadensis* ve *M. spicatum*'dur. Aynı biokütle için bitki türlerine göre sonuçlar farklı olarak bulunmuştur.

Al Mansi (1996), bazik boyar maddelerin sabit yataklı adsorpsiyonunda bıçkı tozu kullanarak adsorpsiyonunu araştırmıştır. Sonuçların Freundlich izotermine uygun olduğunu rapor etmiştir.

Fernandez ve arkadaşları (1996), sulu çözeltilerden Liner Alkil Benzen Sülfonat'ın (LAS) giderimi için biosorbent olarak *Albizia lebbek*'i kullanmışlardır. Sonuçların, Langmuir ve Freundlich denklemlerine uygun olduğu görülmüştür. Langmuir denklemine dayanan maksimum adsorpsiyon kapasitesi 25,43 mg/g olarak bulunmuştur.

Navasivayam ve arkadaşları (1996), atık portakal kabuğunu Congo Red, Procion Orange ve Khodamine-B boyalarının gideriminde kullanmışlardır. Çalışmada adsorban miktarı, karıştırma zamanı, ve pH'nın boyaların farklı konsantrasyonlarında atık portakal kabuğuna adsorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uyduğu belirlenmiştir. Asidik pH'da her üç boya için adsorpsiyonun elverişli olduğu gösterilmiştir.

Özer ve arkadaşları (1996), dört fazlı kesikli reaktörde *Rhizopus arrhizus*' un kuru hücrelerinde Demir (III), Kurşun (II) ve Kadmiyum (II) iyonlarının adsorpsiyonu araştırmışlardır. Optimum adsorpsiyon şartlarında Freundlich ve Langmuir sabitleri kuru biyokütle oranının (V_0/x) çözeltiyi içeren ağır metal iyon/miktarının alınan hacmi için her bir halde dengede kalıntı veya absorbat metal iyon konsantrasyonlarını hesaplamışlardır. Freundlich ve Langmuir izoterm denklemlerinden değerler bulunarak deneysel denge değerleriyle karşılaştırmışlardır. Bu sonuçlar sulu çözeltilerden Demir, Bakır ve Kadmiyumun giderildiğini büyük miktarlarının V_0/x oranından etkilendiğini, bu oranın eksilmesini veya biyokütle miktarındaki artışı göstermiştir.

Wang ve arkadaşları (1996), zehirli ağır metallerin *Myriophyllum spicatum* tarafından giderimi için parametreleri araştırmışlardır. Bu çalışmanın amacı *Myriophyllum spicatum*'un metal adsorplama kapasitesinin farklı pH değerlerinde belirlenmesidir. Cd, Zn, Ni, Pb ve Cu çalışma için kullanılmıştır. Hem maksimum spesifik adsorpsiyon hem de varılabilir en düşük metal konsantrasyonu ölçülmüştür. Bu çalışma *Myriophyllum spicatum*'un kısa temas süresi içinde metal adsorpsiyonunu yüksek derecede gerçekleştirdiğini ortaya koymaktadır.

Bousher ve arkadaşları (1997), düşük maliyetli atık maddeler üzerindeki adsorpsiyon ile renkli organik maddelerin giderimini araştırmışlardır. Atık maddelerden meydana gelen on iki farklı adsorban kimyasal çalışmalarda karışık bileşenlerden oluşan atık suların arıtımında kullanılmıştır. Her bir adsorbanın etkinliği, renk üzerindeki etkisine ve atık suyun KOİ miktarına göre ve aynı zamanda atık suyun her bir bileşeninin adsorpsiyon kapasitesine göre açıklanmıştır. Sonuçlar bütün adsorbanların tersinir bir proseste bileşenlerin fiziksel olarak adsorplandığını göstermiştir.

Namasivayam ve arkadaşları (1997), boksit işleyen endüstrilerden çıkan atık kırmızı çamuru, Congo Red'in gideriminde kullanmışlardır. Adsorpsiyon parametreleri, başlangıç boya konsantrasyonu, adsorban miktarı, çalkalama zamanı ve pH olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi, Langmuir ve Freundlich izotermi kullanılarak değerlendirilmiştir. Langmuir denklemine dayanan maksimum adsorpsiyon kapasitesi, 4,05 mg/g olarak bulunmuştur.

Ho ve McKay (1998), turba (bataklık kömürü) ile sulu çözeltiden boyaların (Basic Blue 69 ve Acid Blue 25) sorpsiyonunu araştırmışlardır. Bazik boya Basic Blue 69'un sorpsiyon kapasitesi asidik boya Acid Blue 25'ten daha yüksek olarak bulunmuştur. Bunun nedeni turbanın özelliği ve boya üzerindeki iyonik yüklerden kaynaklanmaktadır.

Aksu ve arkadaşları (1999), *Rhizopus arrhizus* biokütlesi ile Demir (III) Siyanit bileşiğinin biosorpsiyonunu araştırmışlardır. Biosorbentin Demir (III) Siyanit bileşiğini bağlama kapasitesi; başlangıç pH'sı, başlangıçtaki Demir (III) Siyanit bileşiği ve biosorbent konsantrasyonunun fonksiyonudur. Sonuçlar yüksek alkali şartlarda pH 13'te Demir (III) Siyanit bileşiğinin önemli bir azalma gösterdiğini belirtmiştir. pH 3,0, 7,0 ve 13,0'da veriler dengede Freundlich, Langmuir ve Redlich-Peterson adsorpsiyon modellerine uygun bulunmuştur.

Kapoor ve arkadaşları (1999), *Aspergillus niger*'in (bir mantar türü) Kurşun, Kadmiyum, Bakır ve Nikel iyonlarının giderimindeki potansiyelini araştırmışlardır. Kurşun ve Kadmiyum'un biosorpsiyonu 5 saatte dengeye ulaşırken, Bakır ve Nikel için sırasıyla 6 ve 8 saatte dengeye ulaşılmıştır. *Aspergillus niger*'in adsorpsiyon performansı aktif karbonla (F-400) karşılaştırılmıştır. *Aspergillus niger* biokütlesinin ağır metallerin gideriminde granüler aktif karbondan daha etkin olduğu belirlenmiştir.

Lin Lee ve arkadaşları (1999), Bakır, Kurşun, Kadmiyum ve Nikel'in tek yada çift bileşenlerini içeren atıksularda 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 atıksulardan metallerin gideriminde etkisi kanıtlanan *Najas graminea* ile Bakır da artırılmıştır.

Morais ve arkadaşları (1999), reaktif boya olan Remazol Brilliant Blue'nin adsorpsiyon ile gideriminde adsorban madde olarak okaliptüs kabuğunu kullanmışlardır. Çalışmada okaliptüs kabuğu ile ticari aktif karbonun adsorpsiyon kapasiteleri karşılaştırılmıştır. Okaliptüs kabuğunun adsorpsiyon kapasitesinin aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesinin yarısı kadar olduğu belirlenmiştir.

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

Ajmal ve arkadaşları (2000), adsorpsiyon ile sulu çözeltilerden Zn, Ni, Cu, Pb ve Cr gideriminde portakal kabuğunun yeterliliğini araştırmışlardır. Adsorpsiyon sırasıyla Ni (II) > Cu (II) > Pb (II) > Zn (II) > Cr (II) olarak bulunmuştur. Ni (II)'nin giderim miktarı; sıcaklık, pH, başlangıç konsantrasyonu, sorbent dozuna dayalı olarak hesaplanmıştır.

Nigam ve arkadaşları (2000), tarımsal atık olan, buğday sapı, odun cipsleri 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. Çalışmada, oda sıcaklığında 500 ppm boya çözeltilerinden % 70-75'in üzerinde renk giderimi sağlamışlardır.

Gupta ve arkadaşları (2001), yeşil alg *Spirogyra* türleri ile sulu çözeltilerden Krom (VI)'nin biosorpsiyonunu araştırmışlardır. Sonuçlar filamentli alg *Spirogyra* türlerinin biokütlesi ile çözeltiden Cr (VI)'nin sorpsiyonunu göstermiştir. Maksimum Krom giderimi, başlangıç konsantrasyonu 5 mg/l'de 120 dakika içinde ve pH 2,0'da $14,7 \times 10^3$ mg metal/kg biokütle kuru ağırlık olarak bulunmuştur.

Fu ve Viraraghavan (2002), *Aspergillus niger*'in canlı ve inaktif biokütlesi ile sulu çözeltilerden Congo Red'in giderimini araştırmışlardır. *Aspergillus niger*'in adsorpsiyon kapasitesi granürlü aktif karbon ve tozlaştırılmış aktif karbon ile

karşılaştırılmıştır. Adsorpsiyon kapasitesi granürlü aktif karbon için, 13,80 mg/g, tozlaştırılmış aktif karbon için 16,81 mg/g, inaktif mantar biokütle için 14,16 mg/g ve canlı mantar biokütlesi için 12,10 mg/g olarak rapor edilmiştir.

Ho ve arkadaşları (2002), sulu çözeltilerden ağır metal iyonlarının örneğin Zn (II), Cu (II) ve Pb (II)'nin giderimi için yeni bir sorbent olan eğrelti otunu araştırmışlardır. Adsorpsiyon parametleri, adsorban partikül boyu ve çözelti sıcaklığını içermektedir. Langmuir denklemine göre eğrelti otu üzerindeki metal iyonlarının maksimum sorpsiyon kapasiteleri: Pb (II) için 39,8 mg/g, Cu (II) için 10,6 mg/g ve Zn (II) için 7,58 mg/g olarak bulunmuştur. Sonuçlar eğrelti otunun Zn^{2+} , Cu^{2+} ve Pb^{2+} 'nin sorpsiyonu için kullanılabileceğini göstermiştir.

Kannan ve Meenakshisundaram (2002), bambu tozu, hindistan cevizi kabuğu, yerfıstığı kabuğu, pirinç kabuğu ve saman gibi materyallerden elde edilmiş aktif karbonlar ile ticari aktif karbonların Congo Red boyasının adsorpsiyon ile giderimini araştırmışlardır. Renk giderim verimi, başlangıç boya derişimi, sulu çözeltinin başlangıç pH'sı ve tanecik boyutunun azalması, temas süresinin ve adsorban miktarının artması ile artmıştır. Sonuçların Freundlich ve Langmuir İzotermlerine uygun olduğu görülmüştür.

Robinson ve arkadaşları (2002), düşük maliyetli maddeler olan, buğday samanı ve elma posası ile Cibacron Yellow C-R, Remazol Black B ve Remazol Red RB, boyar maddelerinin giderimini araştırmışlardır. Çalışmada, başlangıç boya derişimi, biosorbentin partikül boyutu ve miktarı, etkin adsorban, boya giderimi ve Langmuir ve Freundlich izotermlerine uygulanabilirliği incelenmiştir. Elma posasının, buğday samanına göre daha hızlı adsorplama özelliği gösterdiği ve elma posası için elde edilen verilerin her iki izoterm için uygulanabilir olduğu bulunmuştur.

Sternberg ve arkadaşları (2002), kesikli, yarı kesikli ve akışlı reaktörlerde *Clodophora* (bir alg türü) kullanılarak Kadmiyum giderimini araştırmışlardır. Kesikli ve yarı kesikli testler Kadmiyum'un % 80-94 giderimini sağlarken akışlı reaktör içinde Kadmiyum'un sadece % 12,7 ($\pm 6,4$)'ü giderilmiştir.

Allen ve arkadaşları (2003), Basic Yellow 21 ve Basic Red 22'nin kurutulmuş kudzu (bir çeşit asma) kullanılarak adsorpsiyonunu araştırmışlardır.

Deneysel izoterm verileri Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Temkin ve Toth izoterm denklemleri kullanılarak analiz edilmiştir. Kudzunun adsorpsiyon performansı aktif karbonla (Chemviron F-400) karşılaştırılmıştır. Kudzunun aktif karbon kadar olmasa da bazik boyaların gideriminde etkin olduğu belirlenmiştir. Aktif karbonun maliyeti nedeniyle kudzunun alternatif adsorban olarak kullanılabilmesi belirtilmiştir.

Keskinkan ve arkadaşları (2003), su altında yetişen sucul bitki *Myriophyllum spicatum*'un ağır metal adsorpsiyon özelliklerini incelemişlerdir. *Myriophyllum spicatum*'un adsorpsiyon özellikleri, Kurşun, Çinko ve Bakır 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 sağlanmıştır. 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 analizlenmiştir. Su altında yetişen sucul bitki *Myriophyllum spicatum* ağır metal gideriminde başarı ile kullanıldığı belirlenmiştir.

Armağan ve arkadaşları (2003a), tekstil endüstrisinde boyama işleminde kullanılan ve piyasa adı Everzol Black B, Everzol Yellow 3RS H/C, Everzol Red 3BS olan reaktif boyar maddelerin doğal kil minerallerinden sepiyolit ve zeolit kullanılarak adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Deneysel; pH, karıştırma süresi, katı konsantrasyonu ve boyama konsantrasyonları belli başlı parametreler olarak ele alınmıştır. Bu kapsamda sepiyolit ve zeolit ile boya maddelerinin adsorpsiyonu mekanizmasını ortaya koymak amacıyla, katı konsantrasyonu ve temas süresinin adsorpsiyona olan etkilerini de incelemişlerdir. Yapılan deneysel çalışmalarda her iki mineral için katı konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon yoğunluğunun azaldığını ve 50 mg/ml katı konsantrasyonundan sonra sabit kaldığı görülmüştür. Sepiyolit ve zeolit boyar madde ile olan temas süresinde ise, temas süresi arttıkça, çözeltide kalan reaktif miktarının belirgin bir şekilde azaldığı ve 4 saat temas süresi sonunda sabit kalmakta olduğu belirtilmiştir.

Waranusantigul ve arkadaşları (2003), Metilen Blue'nun giderimi için adsorban biokütle *Spirodela polyrrhiza*'nın (bir tür su mercimeği) potansiyel kullanımını araştırmışlardır. Bu çalışma laboratuvar ortamında sentetik atıksu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deney serileri çalkalayıcıda temas süresi, pH ve adsorban miktarı gibi sistem çeşitliklerinin etkisini değerlendirmek için yapılmıştır. Sonuçlar, boyanın adsorpsiyonunun pH 2,0'da uygun olmamakla birlikte diğer pH'larda (3,0-11,0) mükemmel olduğunu göstermiştir. *Spirodela polyrrhiza* biokütlesi Metilen Blue için adsorban olduğu gibi aynı zamanda çok büyük potansiyel göstermiştir.

Turabik ve Kumbur (2003), bazı bazik boyar maddelerin doğal ve aktive edilmiş kil üzerine adsorpsiyonu ile giderilmesini araştırmışlardır. Doğal kil ve aktive edilmiş kil örnekleri üzerine, iki bazik boyar maddenin (Basic Red 46 ve Basic Blue 41) sulu çözeltilerinden adsorpsiyonları incelenmiş, bu bazik boyar maddeleri adsorplama kapasiteleri saptanmıştır. Basic Red 46'nın doğal ve aktive edilmiş kil üzerine adsorpsiyonunda maksimum adsorplama kapasitesi sırasıyla 312,12 mg/g, 130,21 mg/g olarak belirlenmiştir. Doğal ve aktive edilmiş kilin Basic Blue 41'i adsorplama kapasitesi sırasıyla 476,45 mg/g, 143,01 mg/g olarak belirlenmiştir. Sonuçlar, doğal kilin bazik boyaları asitle aktive edilmiş killere göre daha yüksek oranda adsorpladıklarını göstermektedir.

Armağan ve arkadaşları (2003b), modifiye sepiyolit ve zeolit ile boyar madde giderimi karşılaştırmalı olarak araştırmışlardır. Kesikli reaktörde yapılan deneylerde Everzol Black B, Everzol Yellow 3RS H/C, Everzol Red 3BS isimli üç çeşit reaktif boya kullanmışlardır. Bu kapsamda sepiyolit ve zeolit boyar madde adsorplama kapasitesini artırmak amacıyla, katyonik yüzey aktif bir madde olan HTAB (hegzadesil trimetil amonyum bromür) ile yüzey modifikasyonu yapılmıştır. Her üç boyar madde için elde edilen adsorpsiyon değerlerinin Langmuir denklemine uygunluğu grafiksel olarak ispatlanmıştır. Bu çerçevede Everzol Yellow 3RS H/C, Everzol Black B ve Everzol Red 3BS için 169, 120, 108 mg/g değerleri elde edilmiştir. Diğer adsorban olan zeolit için de Langmuir izoterminden adsorpsiyon kapasitesi Everzol Red 3BS için 111 mg/g, Everzol Yellow 3RS H/C için 89 mg/g ve Everzol Red 3BS için ise 61 mg/g olarak tespit edilmiştir.

Turabik (2003), bentonitin atıksulardan adsorpsiyonla boyar madde giderimini incelemiştir. Boyar madde içeren sentetik atıksu, tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan Basic Blue 3 boyar maddesinin suda çözülmesi ile hazırlanmıştır. Adsorpsiyon üzerine temas süresi, başlangıç boyar madde konsantrasyonu, adsorban miktarı, karıştırma hızı, pH ve sıcaklığın etkisi araştırılmıştır. Çalışmada elde edilen adsorpsiyon izotermelerinin Langmuir adsorpsiyon izotermelerine uygunluk sağladığı saptanmış ve bentonit için Basic Blue 3'ü maksimum adsorplama kapasitesi 75,18 mg/g olarak elde edilmiştir.

Keskinkan ve arkadaşları (2004), *Ceratophyllum demersum* biokütlesinin Kurşun, Çinko ve Bakır için adsorpsiyonunu araştırmışlar ve sonuçları diğer sucul bitkilerle karşılaştırmışlardır. Kesikli çalışmalardan sağlanan verilerden 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.

Çizelge 2.1.'de bazı boyar maddelerin gideriminde kullanılan çeşitli adsorbanlar verilmiştir.

Çizelge 2.1. Boyar Maddelerin Gideriminde Kullanılan Çeşitli Adsorbanlar

Adsorbat	Adsorban	Kaynak
Basic Blue 3 Basic Red 22 Basic Yellow 21 Basic Blue 69	Şeker Pancarı Özü	McKay, 1995
Mordant Yellow 5 Acid Blue 25 Acid Blue 158 Direct Red 84	Kitin	McKay ve ark., 1983
Reactive Yellow 2 Reactive Blue 2	Aktif Çamur	Aksu, 2001
Reactive Yellow 2	Bakteri	Hu, 1996
Acid Orange II Reactive Red 222 Reactive Red 189 Reactive Yellow 145	Chitosan (Kitin polimeri)	Yoshida ve ark., 1993 Juang ve ark., 1997 Chiou ve Ya Li, 2002 Wu ve ark., 2001
Astrazone Blue	Silika	McKay ve ark., 1984
Reactive Blue 2	Pirinç Kabuğu	Low ve Lee, 1997
Acid Blue 29 Basic Blue 29	Turba, Uçucu Kül	Ramakrishna ve ark., 1997
Reactive Blue 2	Toprak	Low ve Lee, 1999

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

3.1.1. Çalışmada Kullanılan *Myriophyllum spicatum* Biyokütlesi

Çalışmada adsorban madde olarak; Adana- Tuzla yakınlarında bulunan bir sulak alandan toplanan *Myriophyllum spicatum* sucul bitki biyokütlesi, canlı ve inaktif olarak kullanılmıştır.

3.1.2. Çalışmada Kullanılan Boyar Madde

Adsorpsiyon deneylerinde, katyonik Basic Blue 41 ($\lambda=609$ nm) boyar maddesi kullanılmıştır. Boyar madde ise Ciba firmasından temin edilmiştir. Boyar madde çözeltileri, saf su kullanılarak hazırlanan stok boyar madde çözeltisinin seyreltilmesiyle hazırlanmıştır.

Boyar maddelerin, 25, 50, 100, 200 ve 400 mg/L konsantrasyonlarda hazırlanan standart çözeltilerinin, boyar maddenin maksimum absorbans gösterdiği dalga boyunda absorbansı saptanarak konsantrasyon-absorbans grafiği çizilmiştir. Adsorpsiyon deneylerinde boyar madde çözeltisinin konsantrasyonu, boyar maddenin konsantrasyon-absorbans grafiğinden hesaplanmıştır.

Basic Blue 41 boyarmaddesinin maksimum absorbans yaptığı dalga boyu ve çeşitli özellikleri Çizelge 3.1.'de verilmektedir.

Çizelge 3.1. Basic Blue 41 Boyarmaddesinin Maksimum Absorbans Yaptığı Dalga Boyu (λ_{max}) ve Bazı Özellikleri.

Ticari Adı	Yapı	Dalga Boyu (nm)	Renk	Fiziksel Durumu
Basic Blue 41	Katyonik	609	Mavi	Toz

3.2. Metod

3.2.1. İnaktif Bitki Biokütlesinin Hazırlanması

Myriophyllum spicatum sucul bitki biyokütlesi kullanılmadan önce distile su ile hazırlanan %3'lük HCl çözeltisi ile yıkanmıştır. Yıkama işlemi sonrasında 105 °C'de 2 saat süreyle etüvde kurutulmuştur. Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan bitki örnekleri, blender kullanılarak parçalanıp homojen hale getirilmiştir.

3.2.2. Canlı Bitki Biokütlesinin Hazırlanması

Myriophyllum spicatum sucul bitki biyokütlesi kullanılmadan önce distile su ile hazırlanan %3'lük HCl çözeltisi ile yıkanmıştır.

3.3. Adsorpsiyon Çalışmaları

25, 50, 100, 200 ve 400 mg/L konsantrasyonlarda hazırlanan boyar madde çözeltilerinden, 150 mililitre alınarak 250 mililitrelik erlenlere konulmuştur. Her bir erlene, 2 g bitki biyokütlesi ilave edilmiştir. Adsorpsiyon işlemleri; madde miktarları aynı olacak şekilde ayarlanarak canlı ve inaktif *Myriophyllum spicatum* biyokütlesi için mekanik çalkalayıcı yardımı (75 rpm) ile sürekli karışım sağlanarak 20 °C sabit sıcaklıkta ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir.

Langmuir ve Freundlich İzoterm sabitlerinin elde edilmesi amacıyla çeşitli başlangıç boyar madde konsantrasyonları (25, 50, 100, 200 ve 400 mg/l) uygulanmıştır. Temas süresi 160 dakikadır. İşlem sonrası kalan boyar madde miktarı, karışımın santrifüjlenerek (6000 rpm, 10 dakika) duru fazın spektrofotometre (Bausch and Lomb, Spectronic 21 model spektrofotometre) ile ölçülmesiyle bulunmuştur.

3.4. Uygunluk Analizleri

Adsorpsiyon çalışmalarında izotermlere, kinetik modellere ve diğler matematiksel modellere olan uygunluk analizleri en düşük kareler regresyonu metodu (R^2) (lineer) uygulanmıştır, sonuçlar ise korelasyon katsayısı (R) olarak gösterilmiştir (Berthouex ve Brown, 2002).

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMALAR

4.1. İnaktif ve Canlı *Myriophyllum spicatum*-Basic Blue 41 Sistemleri İçin Denge Modellemesi

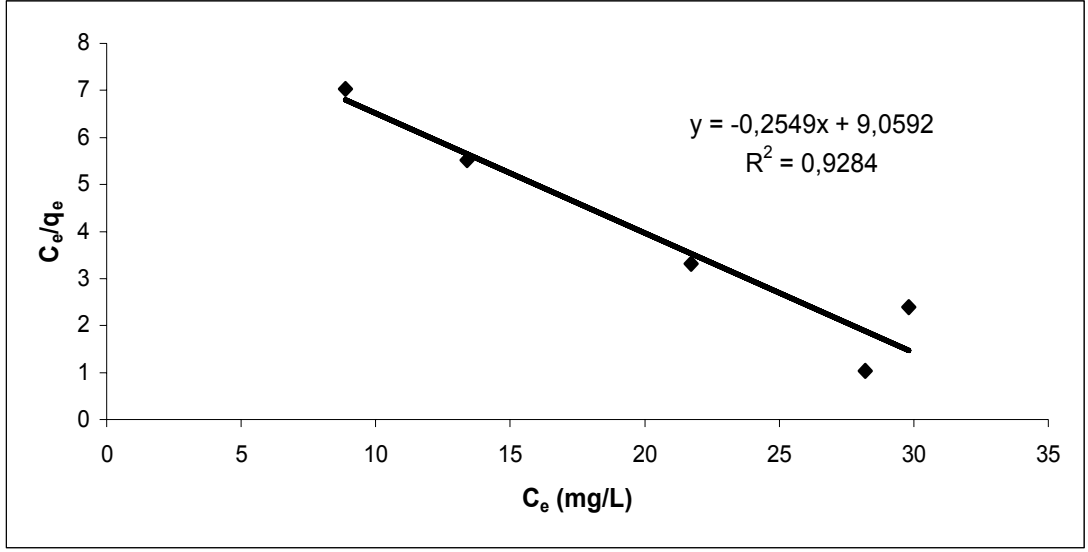
İnaktif *Myriophyllum spicatum*-Basic Blue 41 ve canlı *Myriophyllum spicatum*-Basic Blue 41 sistemleri için Langmuir ve Freundlich İzoterm Modelleri uygulanmıştır. 25, 50, 100, 200 ve 400 mg/l başlangıç konsantrasyonlarına sahip boyar madde çözeltilerinin her iki sistem için 160 dakikalık temas süresi sonunda elde edilen veriler yardımıyla boyar maddenin izoterm katsayıları hesaplanmıştır. Hesaplanan Langmuir izoterm modelinin sabitleri diğer bazı çalışmaların da sonuçlarıyla karşılaştırılabilmesi amacıyla Çizelge 4.1. verilmiştir.

Çizelge 4.1. Langmuir İzoterm Katsayılarının Karşılaştırılması

Adsorban	Boyar Madde	K_L (l/g)	a_L (l/mg)	Q_{max} (mg/g)	R
Portakal Kabuğu ¹	Congo Red	1,525	0,0680	24,44	-
Muz Özü ²	Direc Red	0,3552	0,06	5,92	-
Keten Tohumu ³	Basic Blue 41	3,63	0,0063	572,95	0,98
Buğday Samanı ⁴	Bm Karışımı	-1,3608	0,36	-3,78	-
İnaktif <i>M. spicatum</i> ⁵	Basic Blue 41	0,110	-0,028	-3,928	0,964
Canlı <i>M. spicatum</i> ⁵	Basic Blue 41	0,587	0,05	11,60	0,994

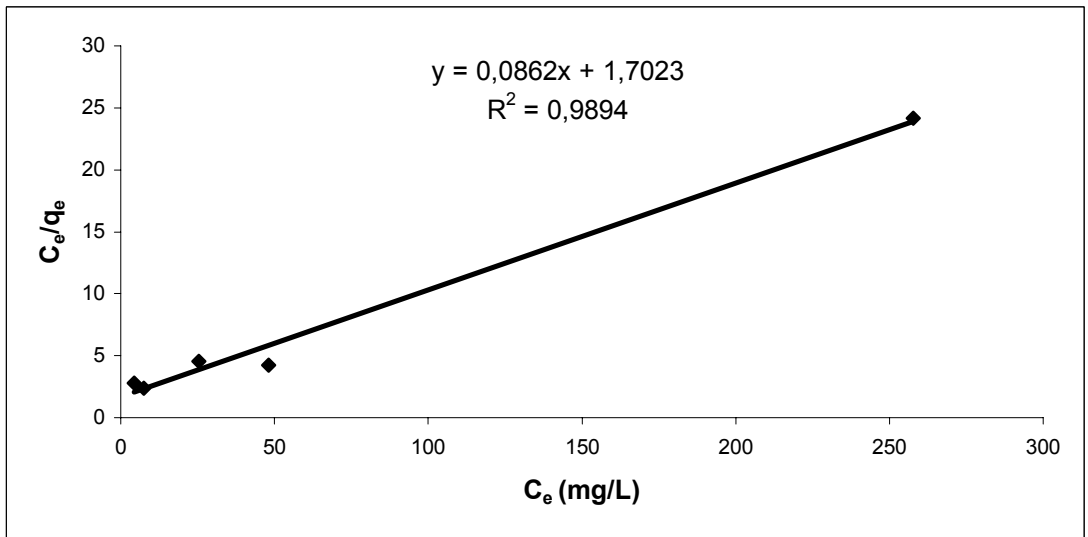
Kaynaklar: ¹Namasivayam (1996), ²Namasivayam (1998), ³Liversidge ve ark. (1997),

⁴Robinson ve ark. (2002), ⁵Bu çalışma



Şekil 4.1. İnaktif *M. spicatum*-BB41 Sistemi İçin Langmuir İzoterm Grafiği

Şekil 4.1.'de gösterildiği gibi İnaktif *Myriophyllum spicatum*-Basic Blue 41 sistemi Langmuir İzoterm Modeline uyum (eğim eksi çıkmıştır) sağlamamıştır. Benzer durum Robinson ve arkadaşlarının (2002), beş boyar madde karışımının buğday samanı tarafından adsorpsiyonu ile ilgili yaptıkları çalışmada da gözlenmiştir. Bu çalışmaya göre Langmuir İzoterm sabitleri için negatif değerler (Çizelge 4.1.) adsorpsiyon prosesinin açıklanmasında izoterm modellerinin yetersizliğini göstermiştir.



Şekil 4.2. Canlı *M. spicatum*-BB41 Sistemi İçin Langmuir İzoterm Grafiği

Yüksek korelasyon katsayısı ($R=0,994$) nedeniyle Şekil 4.2.'de gösterildiği gibi Canlı *Myriophyllum spicatum*-Basic Blue 41 sisteminin Langmuir İzoterm Modeline uygun olduğu bulunmuştur. Benzer bir sonuç da Liversidge ve arkadaşlarının (1997) çalışmasında aynı boyar maddenin (Basic Blue 41) keten tohumu (linseed) tarafından adsorpsiyonunda yüksek korelasyon katsayısı nedeniyle ($R=0,98$) Langmuir izoterm modeline uygunluğu açıklanmıştır. Canlı *Myriophyllum spicatum* sucul biokütlesinin maksimum adsorplayabileceği boyar madde miktarı $Q_{max} = 11,60$ mg/g'dır. İnaktif *Myriophyllum spicatum* sucul biokütlesi için ise $Q_{max} = -3,928$ mg/l olarak hesaplanmasına karşın bu değer izoterm modelinin yetersizliği nedeniyle dikkate alınmamalıdır.

Boyutsuz R_L katsayısı canlı *Myriophyllum spicatum*-Basic Blue 41 sistemi için başlangıç boyar madde konsantrasyonları 25, 50, 100, 200 ve 400 mg/l için sırasıyla 0,441, 0,283, 0,164, 0,089, 0,047 olarak hesaplanmıştır. Bu değerler Çizelge 1.2.'ye göre incelendiğinde canlı *Myriophyllum spicatum* ile BB41 boyar maddesinin adsorpsiyonu elverişlidir sonucuna ulaşılmaktadır. İnaktif *Myriophyllum spicatum* Basic Blue 41 sisteminin Langmuir izotermine uygunluğundan söz etmek mümkün olmadığı için R_L değerinden söz etmek de mümkün değildir. Bu nedenle inaktif *Myriophyllum spicatum*'un kullanılan boyar maddenin adsorplanabilmesinde elverişliliğinden bahsetmek için Freundlich izotermine uygunluğuna ve n katsayısına da bakmak daha doğru olacaktır. Çizelge 4.2.'de Freundlich izoterm katsayıları ve diğer bazı çalışmaların sonuçları ile karşılaştırılması verilmiştir.

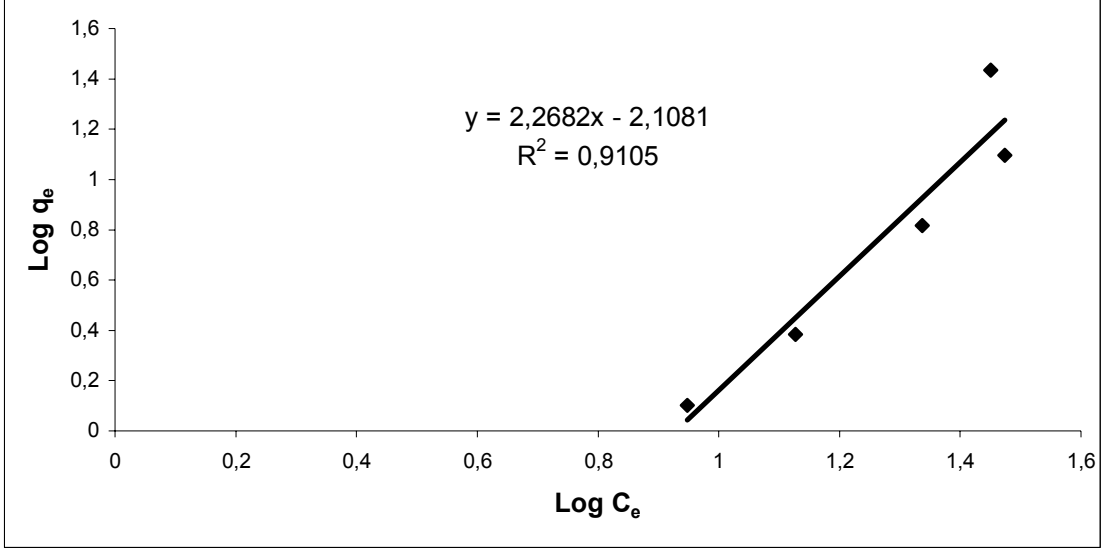
Çizelge 4.2. Freundlich İzoterm Katsayılarının Karşılaştırılması

Adsorban	Boyar Madde	K_f	n	R
Muz Özü ¹	Congo Red	1,20	1,46	-
Muz Özü ²	Acid Brilliant Blue	1,000	2,63	-
Kuru Aktif Çamur ³	Basic Blue 2	1,40	1,16	1,000
İnaktif <i>M. spicatum</i> ⁴	Basic Blue 41	0,0078	0,3440	0,954
Canlı <i>M. spicatum</i> ⁴	Basic Blue 41	1,100	2,114	0,902

Kaynaklar: ¹Namasivayam (1996), ²Namasivayam (1998), ³Aksu, (2001),

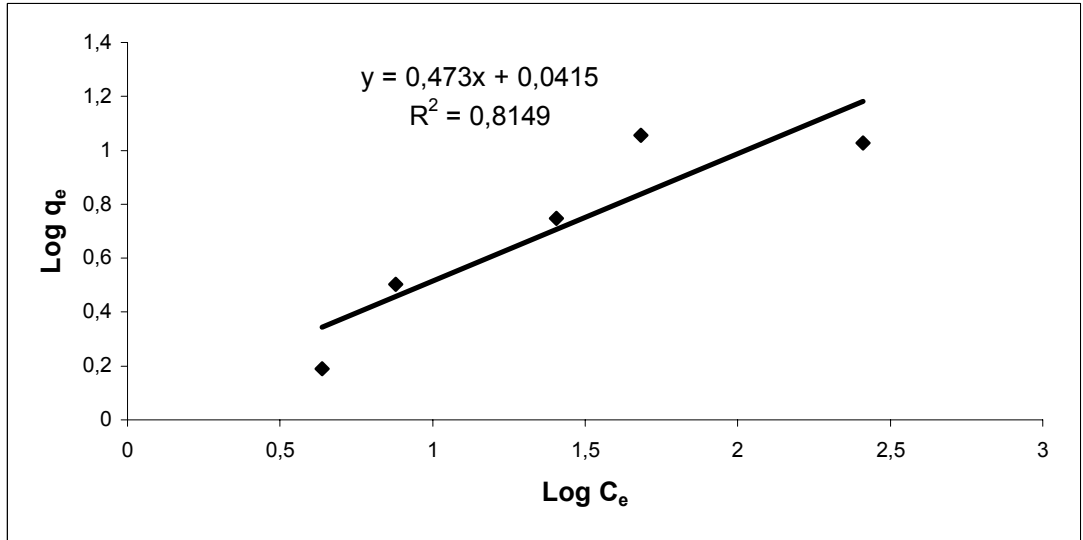
⁴Bu Çalışma

İnaktif *Myriophyllum spicatum*-Basic Blue 41 sisteminin Freundlich İzoterm Modeline uygun olduğu bulunmuştur. Bu durum Şekil 4.3.'de gösterilmiştir.



Şekil 4.3. İnaktif *M. spicatum*-BB41 Sistemi İçin Freundlich İzoterm Grafiği

Şekil 4.4.'de Canlı *Myriophyllum spicatum*-Basic Blue 41 sistemi için Freundlich izoterm grafiği verilmiştir.



Şekil 4.4. Canlı *M. spicatum*-BB41 Sistemi İçin Freundlich İzoterm Grafiği

Canlı *Myriophyllum spicatum* Basic Blue 41 sisteminin Langmuir izotermine olan uygunluğu Freundlich izotermine (Şekil 4.4.) olan uygunluğa göre daha iyidir. Canlı *Myriophyllum spicatum* Basic Blue 41 sistemi için n değerinin birden büyük olduğu görülmüştür. Bu durum Basic Blue 41 bazik boyar maddesinin Canlı *Myriophyllum spicatum* sucul biokütlesi tarafından etkin olarak adsorplanabildiğini göstermektedir.

4.2. Adsorpsiyon Kinetiği

4.2.1. Adsorpsiyon Hızını Etkileyen Basamakların İnaktif ve Canlı *Myriophyllum spicatum*- Basic Blue 41 Sistemine Uygulanması

Film difüzyonu basamağının etkisini incelemek için $-\log(C_t/C_0)$ değerlerinin zamana karşı grafiğe dökülmesiyle elde edilen grafiklerin (Şekil 4.5 ve Şekil 4.6) ilk 5-10 dakikalık kısmının doğrusallığına bakılır. Bu durum bir çok araştırmacı tarafından da rapor edilmiştir (Chu ve Chen, 2002a; Başbüyük ve Forster, 2003). Film Difüzyonu hız katsayıları Çizelge 4.3.'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

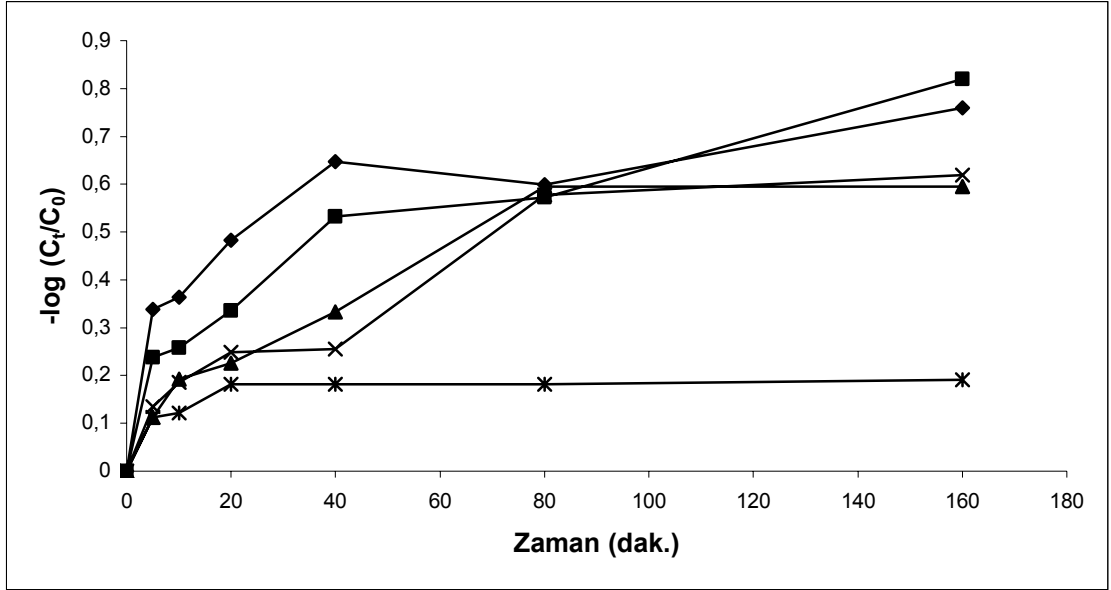
Çizelge 4.3. Film Difüzyonu Hız Katsayıları (k =dakika⁻¹)

Adsorban	Boyur Madde	Başlangıç Boyur Madde			
		Konsantrasyonu (mg/l)			
		25	50	100	200
400					
Canlı Aktif	Maxilon Red BL-N	0,0038	0,0011	-	-
-					
Çamur ¹					
İnaktif	Basic Blue 41	0,0061	0,0177	0,0071	
0,0275	0,0613				
<i>M. spicatum</i> ²					
Canlı	Basic Blue 41	0,005	0,004	0,0159	

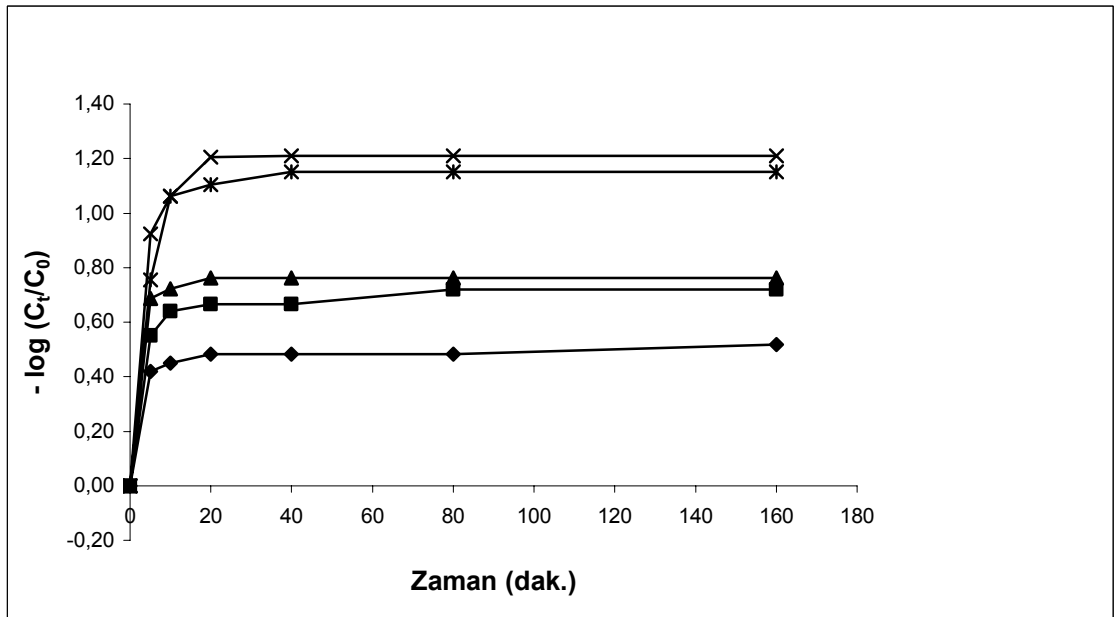
0,0101 0,0018

*M. spicatum*²

Kaynaklar: ¹Başıbüyük ve Forster (2003), ²Bu Çalışma

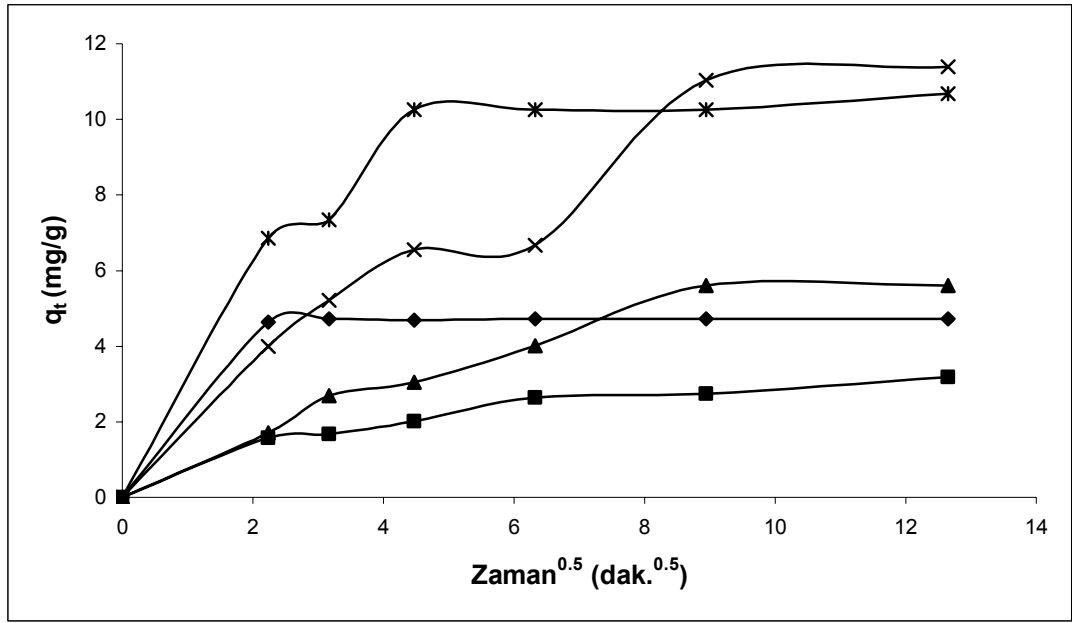


Şekil 4.5. Film Difüzyonu, (Canlı *Myriophyllum spicatum*)
(◆) 25 mg/l, (■) 50 mg/l, (▲) 100 mg/l, (x) 200 mg/l, (*) 400 mg/l

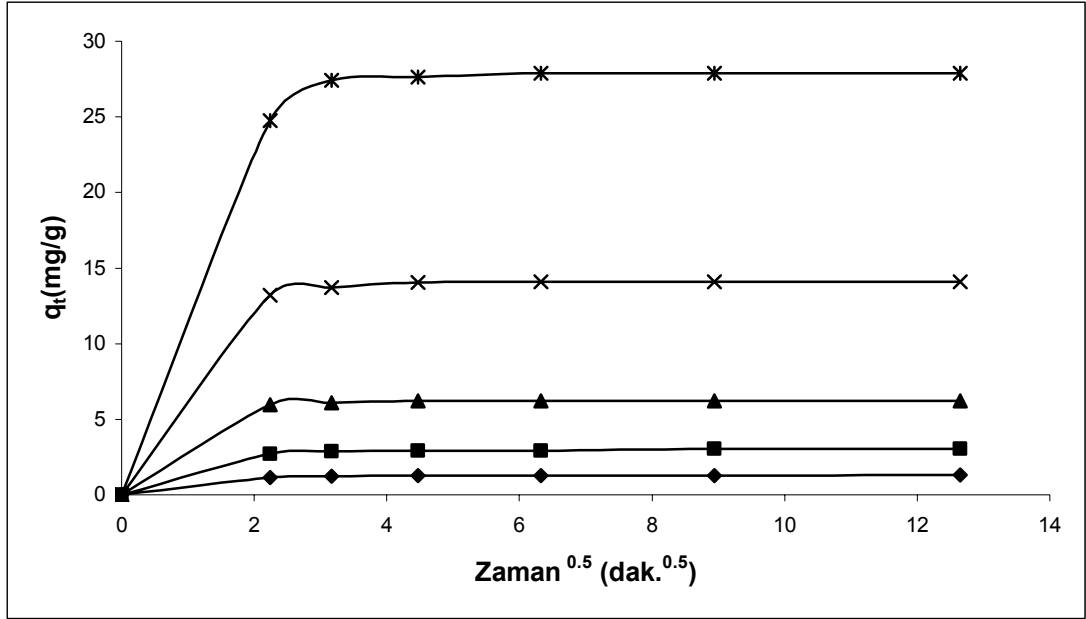


Şekil 4.6. Film Difüzyonu (İnaktif *Myriophyllum spicatum*)
(◆) 25 mg/l, (■) 50 mg/l, (▲) 100 mg/l, (x) 200 mg/l, (*) 400 mg/l

Parçacık içi difüzyonun etkisinin bulunmasında öncelikle q_t değerinin zamanın kareköküne karşı değişiminin grafiği çıkartılır (Şekil 4.7. ve Şekil 4.8.). Elde edilen grafiklerin, ilk lineer kısımları dışarıda tutulacak şekilde geriye kalan lineer kısımlarının regresyonu ve denklemin eğiminden parçacık içi difüzyonun etkisi ve hız katsayıları hesaplanır.



Şekil 4.7. Parçacık İçi Difüzyon Etkisi (Canlı *Myriophyllum spicatum*)
(◆) 25 mg/l, (■) 50 mg/l, (▲) 100 mg/l, (x) 200 mg/l, (*) 400 mg/l



Şekil 4.8. Parçacık İçi Difüzyon Etkisi (İnaktif *Myriophyllum spicatum*)
 (◆) 25 mg/l, (■) 50 mg/l, (▲) 100 mg/l, (x) 200 mg/l, (*) 400 mg/l

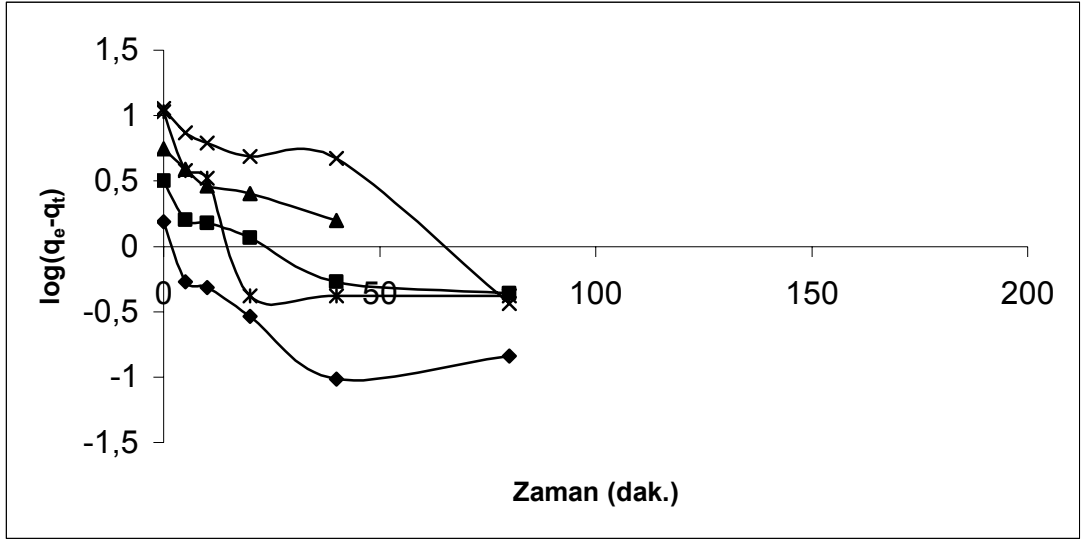
4.2.2. Kinetik Modelleme

Bir adsorpsiyon sisteminin kinetiği incelenirken birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve ikinci dereceden hız kinetiği modeline uygunluğuna bakılmalıdır (Başbüyük ve Forster, 2003). Buna göre bu çalışmada da Canlı ve İnaktif *Myriophyllum spicatum*- Basic Blue 41 Sistemlerinin kinetik modellemesi için, birinci dereceden (Eşitlik 1.13. ve Şekil 4.9.-4.10.), ikinci dereceden (Eşitlik 1.15. ve Şekil 4.13.-4.14.) ve yalancı ikinci dereceden (Eşitlik 1.14. ve Şekil 4.17.-4.18.) hız kinetiği modelleri uygulanmıştır. Sonuçların her iki sistem için de yalancı ikinci dereceden hız denkleminde en iyi uyum sağladığı görülmüştür.

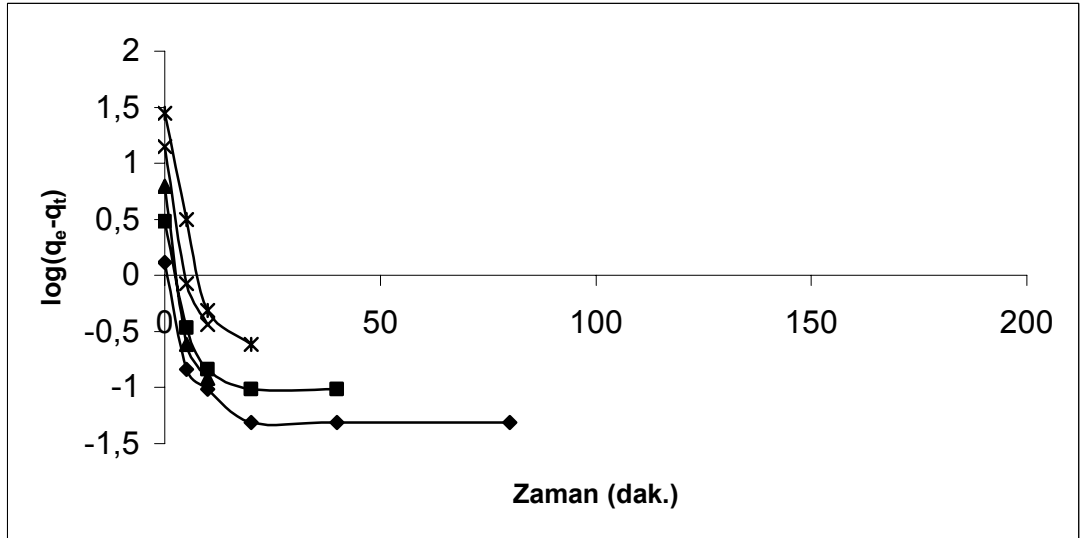
İnaktif ve Canlı *Myriophyllum spicatum*-Basic Blue 41 sistemleri için Çizelge 4.4.'te birinci dereceden hız katsayılarının deneysel ve teorik değerleri gösterilmiştir. Regresyon katsayısı (İnaktif *Myriophyllum spicatum*: $R^2=0,9097$ Canlı *Myriophyllum spicatum*: $R^2=0,6241$) İnaktif *Myriophyllum spicatum*-Basic Blue 41 sistemi için 1'e yakındır. Bu nedenle İnaktif *Myriophyllum spicatum*-Basic Blue 41 sisteminin birinci dereceden hız denkleminde uyum sağladığı görülmüştür.

Çizelge 4.4. Birinci Dereceden Hız Katsayılarının ($k_{1,ad}$) (dakika⁻¹) Deneysel ve Teorik Değerleri

İnaktif <i>M. spicatum</i> için Başlangıç Boya Konsantrasyonu (mg/L)	q_e (cal)	q_e (exp)	k_{1,ad}	R²
25	0,223	1,066	0,0262542	0,3805
50	0,7333	1,503	0,0262542	0,4639
100	4,055	4,364	0,393	0,8773
200	10,1437	12,607	0,3654861	0,9125
400	13,3936825 1	26,668	0,2298394	0,8518
Canlı <i>M. spicatum</i> için Başlangıç Boya Konsantrasyonu (mg/L)	q_e (cal)	q_e (exp)	k_{1,ad}	R²
25	0,67050188	1,54914 6	0,0257936	0,6124
50	2,00909281 3	3,18170 1	0,0223391	0,82
100	4,65157470 3	5,59436 3	0,0287875	0,9176
200	11,0027184 5	11,3972 5	0,0386904	0,9099
400	3,70766084	10,6722 5	0,0359268	0,5706



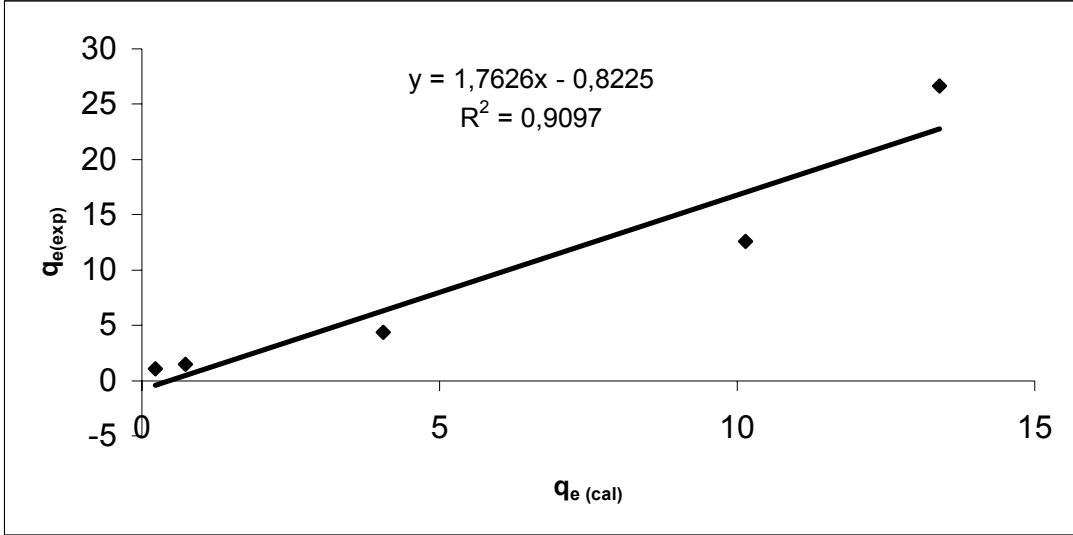
Şekil 4.9. Birinci Dereceden Hız Grafikleri, Canlı *Myriophyllum spicatum*
 (◆) 25 mg/l, (■) 50 mg/l, (▲) 100 mg/l, (x) 200 mg/l, (*) 400 mg/l



Şekil 4.10. Birinci Dereceden Hız Grafikleri, İnaktif *Myriophyllum spicatum*
 (◆) 25 mg/l, (■) 50 mg/l, (▲) 100 mg/l, (x) 200 mg/l, (*) 400 mg/l

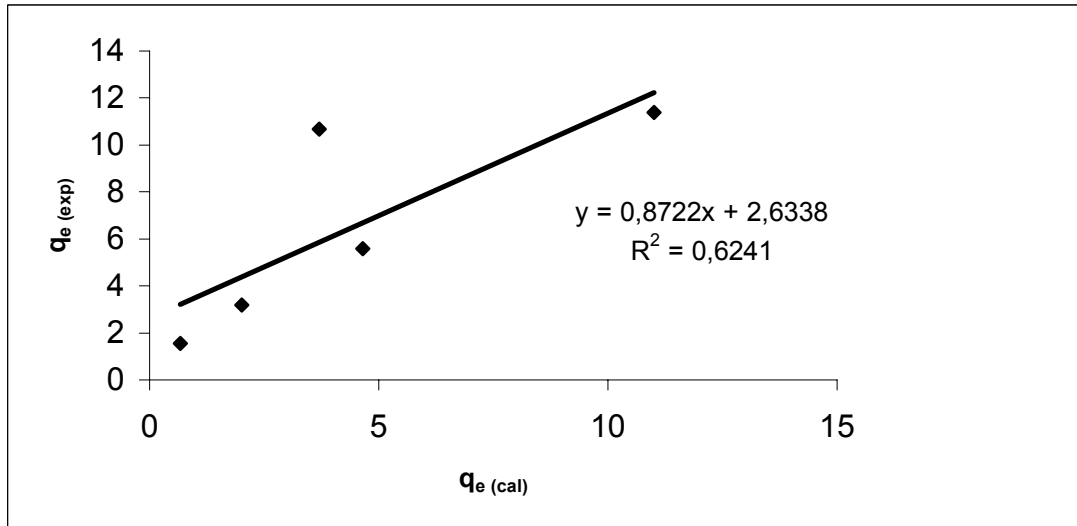
İnaktif *Myriophyllum spicatum*-Basic Blue 41 sisteminde $k_{1,ad}$ (hız sabiti) değerlerinde düşük boyar madde konsantrasyonları için sapma görülürken, boya konsantrasyonu arttıkça $k_{1,ad}$ (hız sabiti) değerlerinin azaldığı görülmüştür.

İnaktif ve Canlı *Myriophyllum spicatum*-Basic Blue 41 Sistemleri için birinci dereceden hız denkleminin deneysel değerlerin hesaplama değerlerine karşı çizilen grafikleri sırasıyla Şekil 4.11. ve Şekil 4.12.'de verilmiştir.



Şekil 4.11. İnaktif *M. spicatum*-BB41 Sistemi İçin Birinci Dereceden İzoterm Grafiği

Canlı *Myriophyllum spicatum*-Basic Blue 41 sisteminin Şekil 4.12.'de gösterildiği gibi $q_e(\text{exp})$ ve $q_e(\text{cal})$ değerleri birbirinden farklıdır. Bu nedenle bu sistemin birinci dereceden hız denkleminde uyum sağlamadığı anlaşılmıştır.

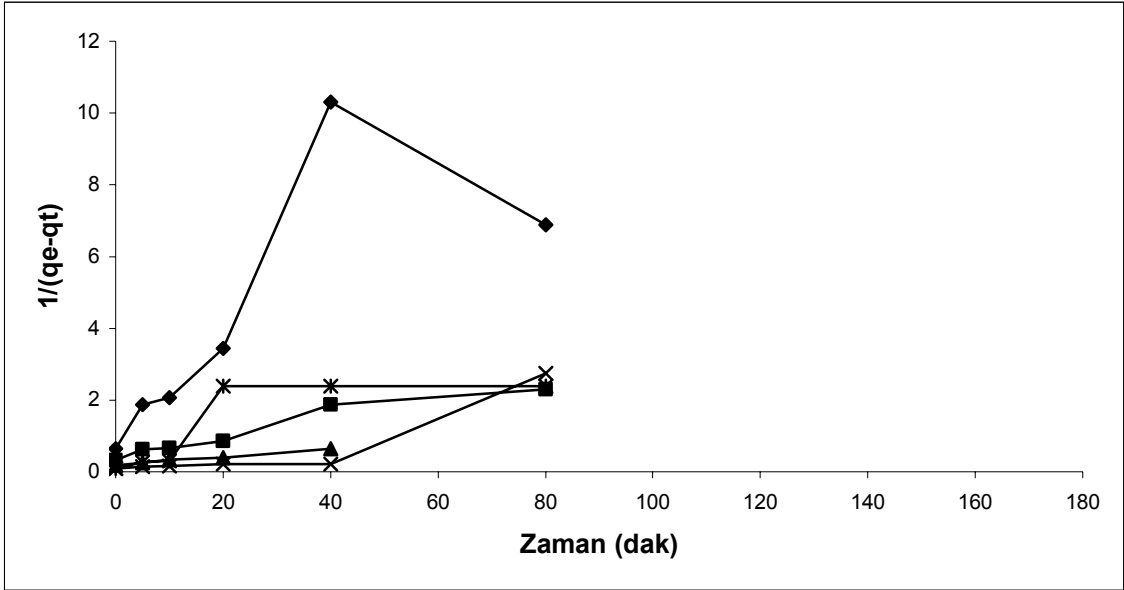


Şekil 4.12. Canlı *M. spicatum*-BB41 Sistemi İçin Birinci Dereceden İzoterm Grafiği

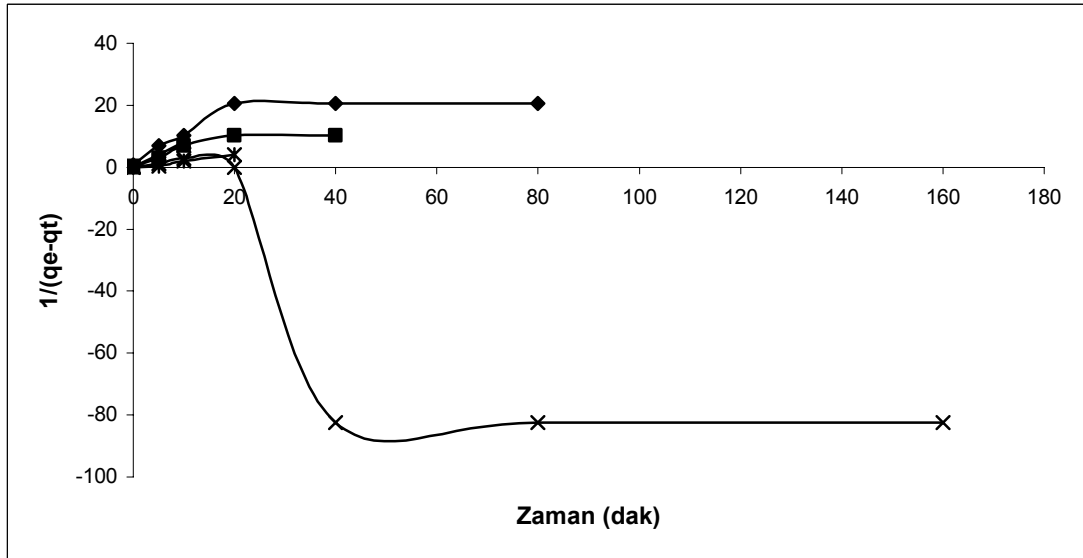
Çizelge 4.5.'te İnaktif ve Canlı *Myriophyllum spicatum*-Basic Blue 41 sistemleri için ikinci dereceden hız katsayılarının deneysel ve teorik değerleri verilmiştir.

Çizelge 4.5. İkinci Dereceden Hız Katsayılarının (k) (g/mg.dakika) Deneysel ve Teorik Değerleri

İnaktif <i>M. spicatum</i> için Başlangıç Boya Konsantrasyonu (mg/L)	q_e (cal)	q_e (exp)	k	R²
25	0,128	1,066	0,2129	0,5567
50	0,392	1,503	0,2406	0,7298
100	7,4404	4,364	0,8088	0,999
200	-0,0819	12,607	-0,5772	0,6073
400	-3,7878	26,668	0,2170	0,9653
Canlı <i>M. spicatum</i> için Başlangıç Boya Konsantrasyonu (mg/L)	q_e (cal)	q_e (exp)	k	R²
25	0,53818	1,54914 6	0,0907	0,5493
50	2,20458	3,18170 1	0,0252	0,9244
100	5,03018	5,59436 3	0,0109	0,981
200	-4,43262	11,3972 5	0,0317	0,8091
400	1,90730	10,6722 5	0,0304	0,5828



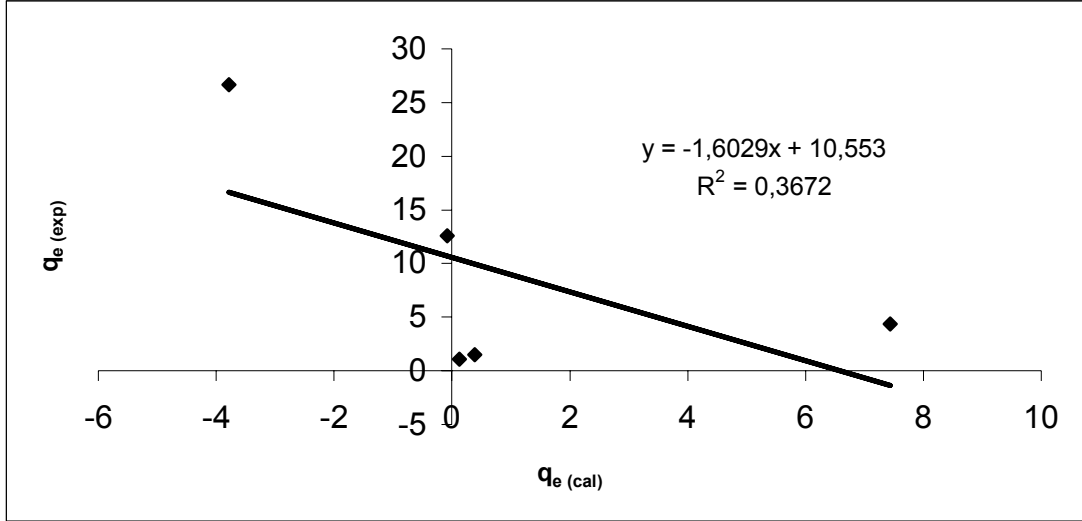
Şekil 4.13. İkinci Dereceden Hız Grafikleri, Canlı *Myriophyllum spicatum*
 (◆) 25 mg/l, (■) 50 mg/l, (▲) 100 mg/l, (x) 200 mg/l, (*) 400 mg/l



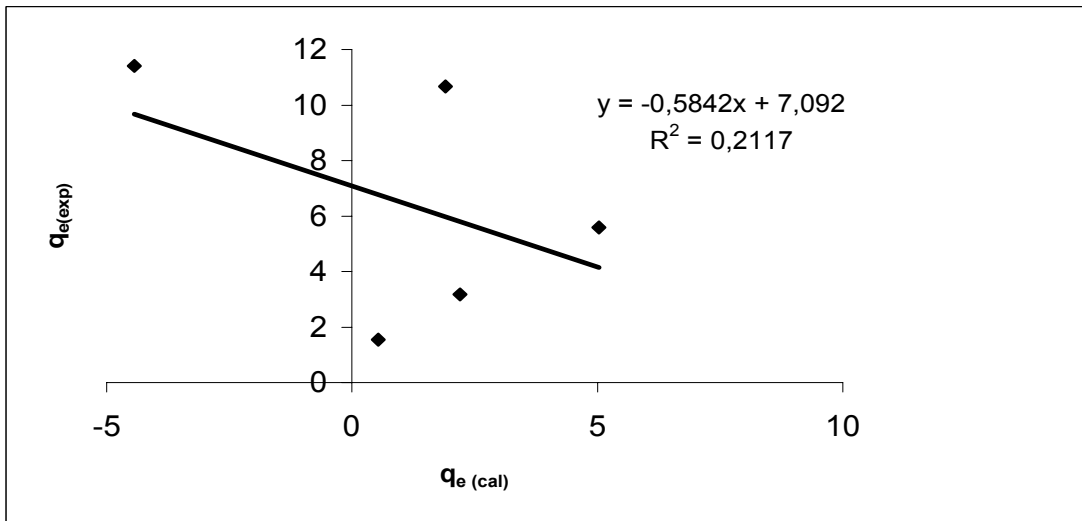
Şekil 4.14. İkinci Dereceden Hız Grafikleri, İnaktif *Myriophyllum spicatum*
 (◆) 25 mg/l, (■) 50 mg/l, (▲) 100 mg/l, (x) 200 mg/l, (*) 400 mg/l

İnaktif ve Canlı *M. spicatum*-Basic Blue 41 sistemi için Çizelge 4.5. ve Şekil 4.15. ve Şekil 4.16.'da gösterildiği gibi $q_{e(\text{exp})}$ ve $q_{e(\text{cal})}$ değerleri birbirinden farklıdır. Bunun yanında regresyon katsayıları (İnaktif *Myriophyllum spicatum*:

$R^2=0,3672$ Canlı *Myriophyllum spicatum*: $R^2=0,2117$) oldukça düşüktür. Bu nedenle her iki sistemin de ikinci dereceden hız denklemine uyum sağlamadığı anlaşılmıştır.



Şekil 4.15. İnaktif *M. spicatum*-BB41 Sistemi İçin İkinci Dereceden İzoterm Grafiği



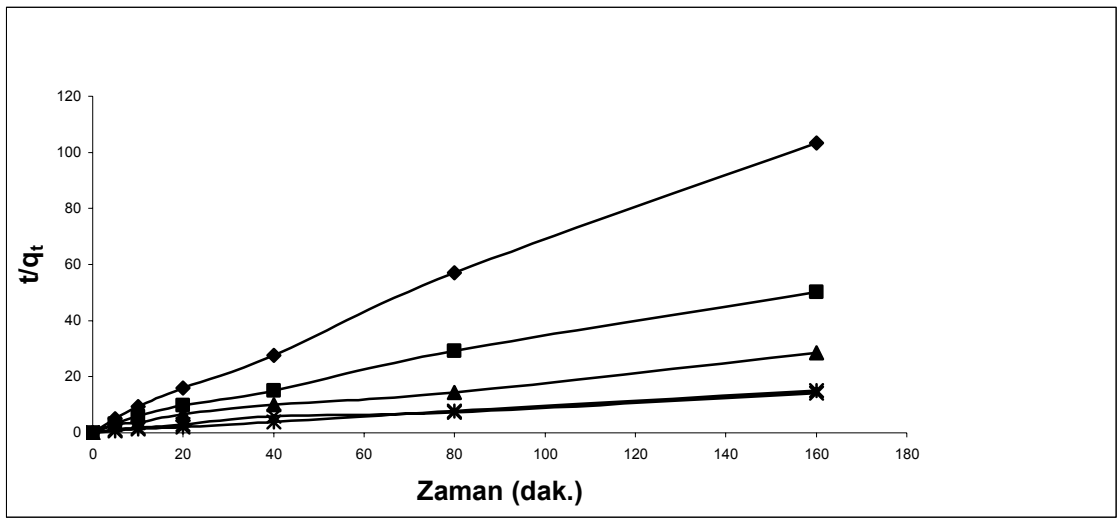
Şekil 4.16. Canlı *M. spicatum*-BB41 Sistemi İçin İkinci Dereceden İzoterm Grafiği

İnaktif ve Canlı *Myriophyllum spicatum*-Basic Blue 41 sistemleri için Çizelge 4.6.'da yalancı ikinci dereceden hız katsayılarının deneysel ve teorik değerleri verilmiştir. Bu değerlere göre başlangıç boya konsantrasyonu arttıkça $k_{2,ad}$ (hız sabiti) değerleri azalma eğilimi göstermiştir. Benzer durum Başibüyük ve Forster'in (2003) bazik boya Maxilon Red'in canlı aktif çamur tarafından adsorpsiyonunda da gözlenmiştir. Başibüyük ve Forster'in çalışmasına göre başlangıç boya konsantrasyonu 25 mg/L'de hız sabiti $2,08 \cdot 10^{-3}$ 'den başlangıç boya konsantrasyonu 50 mg/L'ye yükseldiğinde hız sabitinin $1,53 \cdot 10^{-3}$ 'e düştüğü belirtilmiştir.

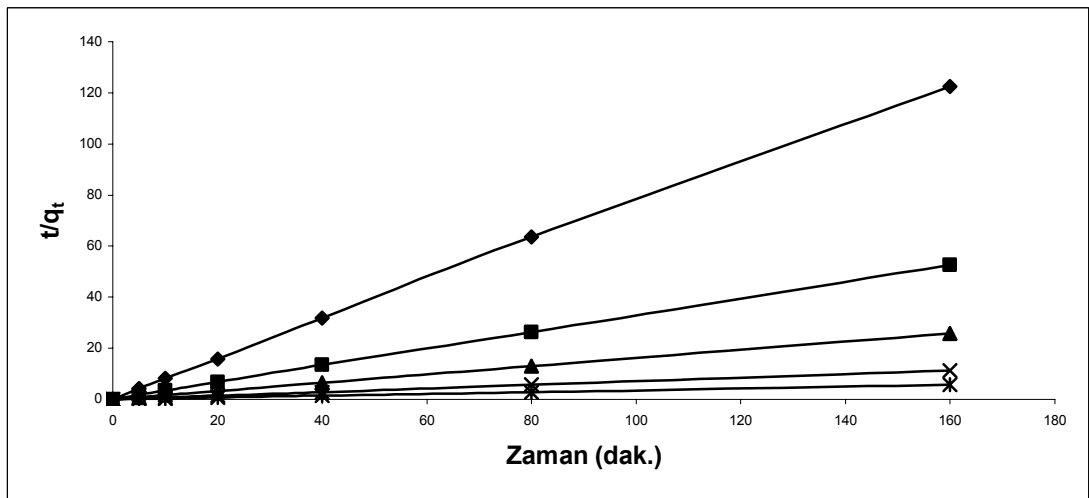
Çizelge 4.6. Yalancı İkinci Dereceden Hız Katsayılarının ($k_{2,ad}$) (g/mg.dakika) Deneysel ve Teorik Değerleri

İnaktif <i>M. spicatum</i> için Başlangıç Boya Konsantrasyonu (mg/L)	q_e (cal)	q_e (exp)	k_{2,ad}	R²
25	1,3048	1,066	0,8415	0,999
50	3,04599	1,503	0,5515	0,999
100	6,20347	4,364	1,7557	1
200	14,0845	12,607	0,5041	1
400	27,932	26,668	0,1602	1
Canlı <i>M. spicatum</i> için Başlangıç Boya Konsantrasyonu (mg/L)	q_e (cal)	q_e (exp)	k_{2,ad}	R²
25	1,55715	1,549146	0,1833	0,9975

50	3,24675	3,181701	0,04015	0,9922
100	5,99161	5,594363	0,01445	0,9854
200	12,1359	11,39725	0,00631	0,97
400	10,7759	10,67225	0,04045	0,9992

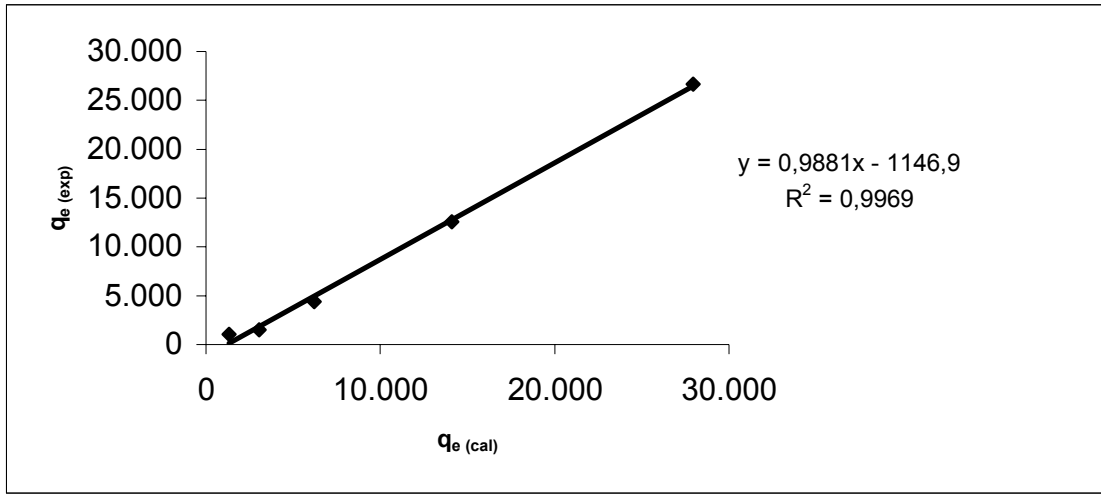


Şekil 4.17. Yalancı İkinci Dereceden Hız Grafikleri, Canlı *Myriophyllum spicatum* (◆) 25 mg/l, (■) 50 mg/l, (▲) 100 mg/l, (x) 200 mg/l, (*) 400 mg/l

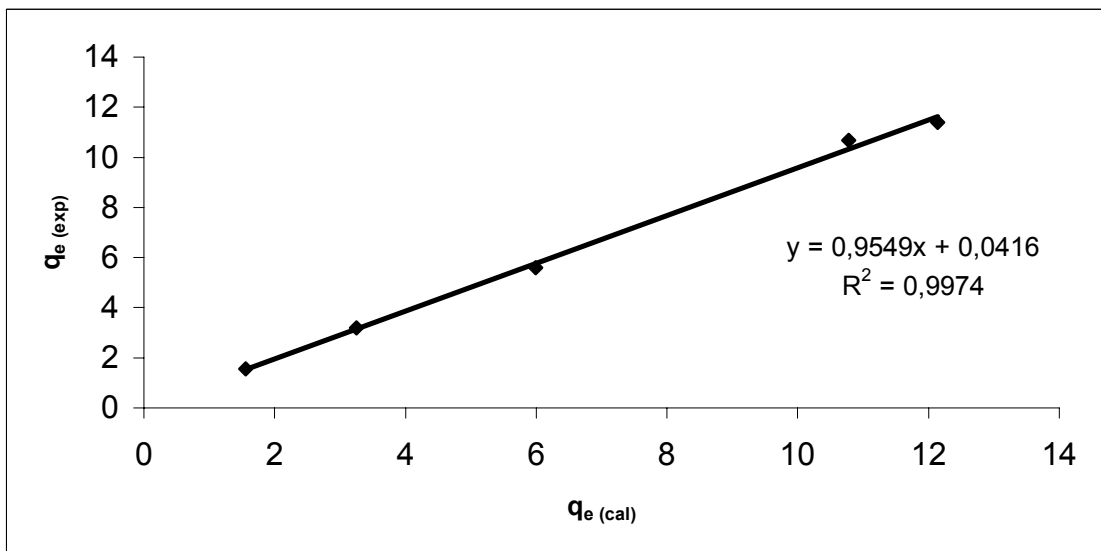


Şekil 4.18. Yalancı İkinci Dereceden Hız Grafikleri, İnaktif *Myriophyllum spicatum* (◆) 25 mg/l, (■) 50 mg/l, (▲) 100 mg/l, (x) 200 mg/l, (*) 400 mg/l

Şekil 4.19. ve Şekil 4.20.'de sırasıyla İnaktif ve Canlı *Myriophyllum spicatum*-Basic Blue 41 Sistemleri için Yalancı İkinci Dereceden hız denklemi için İzoterm Grafikleri verilmiştir. Bu grafiklerde gösterildiği gibi Regresyon katsayısı (İnaktif *Myriophyllum spicatum*: $R^2=0,9969$, Canlı *Myriophyllum spicatum*: $R^2=0,9974$) her iki sistem için de 1'e çok yakındır. Bu değerlere göre Canlı *Myriophyllum spicatum*-Basic Blue 41 sisteminin İnaktif *Myriophyllum spicatum*-Basic Blue 41 sistemine göre yalancı ikinci dereceden hız denkleminde daha iyi uyum sağladığı görülmüştür.



Şekil 4.19. İnaktif *M.spicatum*-BB41 Sistemi İçin Yalancı İkinci Dereceden Hız Grafiği



Şekil 4.20. Canlı *M. spicatum*-BB41 Sistemi İçin Yalancı İkinci Dereceden Hız Grafiği

4.3. Yalancı İzotermeler

Adsorban kapasitesi, adsorban yüzeyini ve adsorbata olan yatkınlığını (afinite) açıklayan ve denge çalışmaları ile bulunan izoterm katsayılarının yardımı ile ortaya konmaktadır. Bir çok durumda denge kapasitesi bilinmemektedir, diğer taraftan bazı adsorpsiyon sistemlerinde dengeye ulaşmak uzun süreler almaktadır. Örneğin, Asit Kırmızısı gibi asidik boyar maddelerin aktif karbon tarafından adsorplanması işleminde dengeye ulaşma zamanı 21 gün almaktadır (Choy ve ark., 1999). Ama yalancı ikinci dereceden hız denklemi sayesinde etkili adsorban kapasitesi ve başlangıç sorpsiyon hızı rahatlıkla hesaplanabilmektedir. Yalancı ikinci dereceden hız denkleminde elde edilen katsayılar yardımı ile ortaya konulan yalancı izotermeler ile adsorpsiyon kapasitesi hesaplanabilmektedir (Ho ve Wang, 2004; Wong ve ark., 2004).

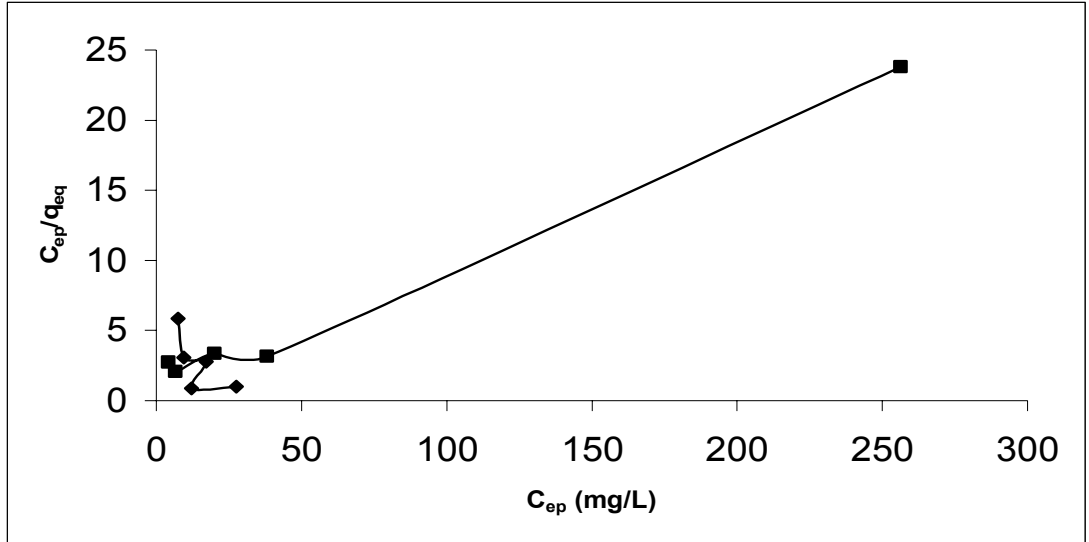
Adsorpsiyon hızı, yalancı ikinci dereceden hız eşitliğine uyan sistemler için yalancı izotermelerden de bahsetmek olasıdır (Ho ve Wang, 2004). Bu çalışmadaki adsorpsiyon işlemi İnaktif ve Canlı *Myriophyllum spicatum* Basic Blue 41 sistemlerinin her ikisi için de böyle bir durum arz etmekte olduğu için yalancı izoterm değerleri de hesaplanmıştır. Bu hesaplanan değerlerin gerçek izotermelerle (Şekil 4.21.- 4.22.) karşılaştırılması Çizelge 4.7.'da verilmiştir.

Çizelge 4.7. Yalancı ve Gerçek İzotermelerin Karşılaştırılması

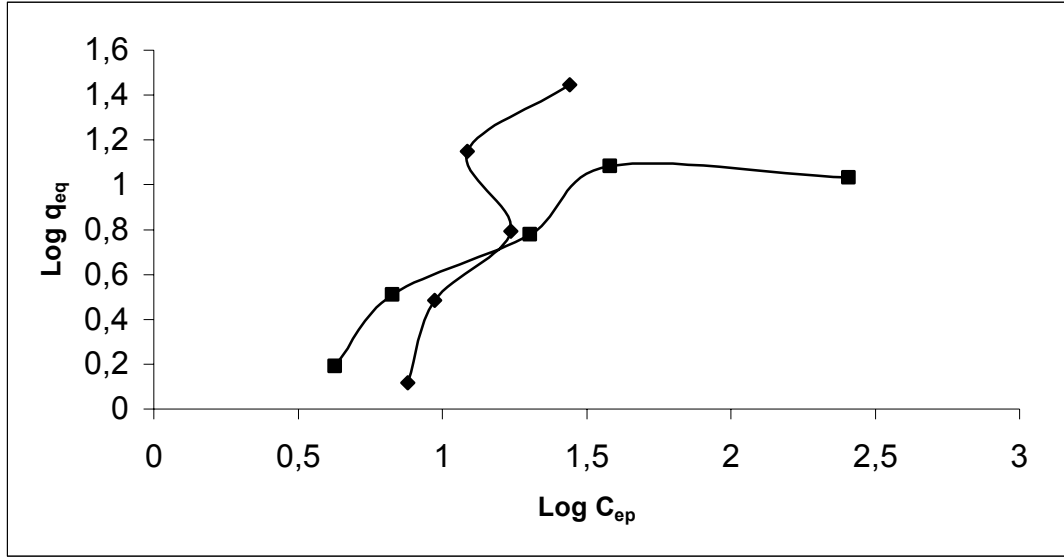
Adsorban	Langmuir		Freundlich	
	Gerçek	Yalancı	Gerçek	Yalancı
	R	R	R	R
İnaktif <i>M. spicatum</i> ¹	0,963	0,642	0,954	0,867
Canlı <i>M. spicatum</i> ¹	0,994	0,995	0,902	0,862

Çizelge 4.7.'da görüldüğü gibi İnaktif *Myriophyllum spicatum*-Basic Blue 41 sistemi için hesaplanan değerler göz önünde tutularak, gerçek izotermilerin yalancı izotermelere göre daha uygun olduğu bulunmuştur. Çakmak'ın (2004) yapmış olduğu çalışmada aynı boyar maddenin (Basic Blue 41) anaerobik çamur üzerine adsorpsiyonunda da en uygun izotermilerin gerçek izotermeler olduğu gözlenmiştir.

Canlı *Myriophyllum spicatum*-Basic Blue 41 sistemi için ise en uygun izotermin yalancı Langmuir izotermi ($R=0,995$) olduğu gözlenmiştir. Benzer bir durum Ho ve Wang'ın (2004) yapmış oldukları çalışmada da görülmüştür. Bu çalışmaya göre kadmiyumun odunsu eğrelti otu üzerine adsorpsiyonunda yalancı izotermilerin uygunluklarının gerçek izotermelere göre çok daha yüksek olduğu belirtilmiştir.



Şekil 4.21. Yalancı Langmuir İzoterm Grafikleri
(■) Canlı *Myriophyllum spicatum*, (◆) İnaktif *Myriophyllum spicatum*



Şekil 4.22. Yalancı Freundlich İzoterm Grafikleri
 (■) Canlı *Myriophyllum spicatum*, (◆) İnaktif *Myriophyllum spicatum*

4.4. Termodinamik Sabitlerin Belirlenmesi

Termodinamiksel yönden adsorpsiyon işlemini incelemek işlemin uygulanabilirliği açısından önemlidir. İşlemin Gibbs serbest enerjisinin negatif çıkması adsorpsiyonun spontane meydana gelmesini işaret etmektedir (Aksu, 2002; Ho, 2003).

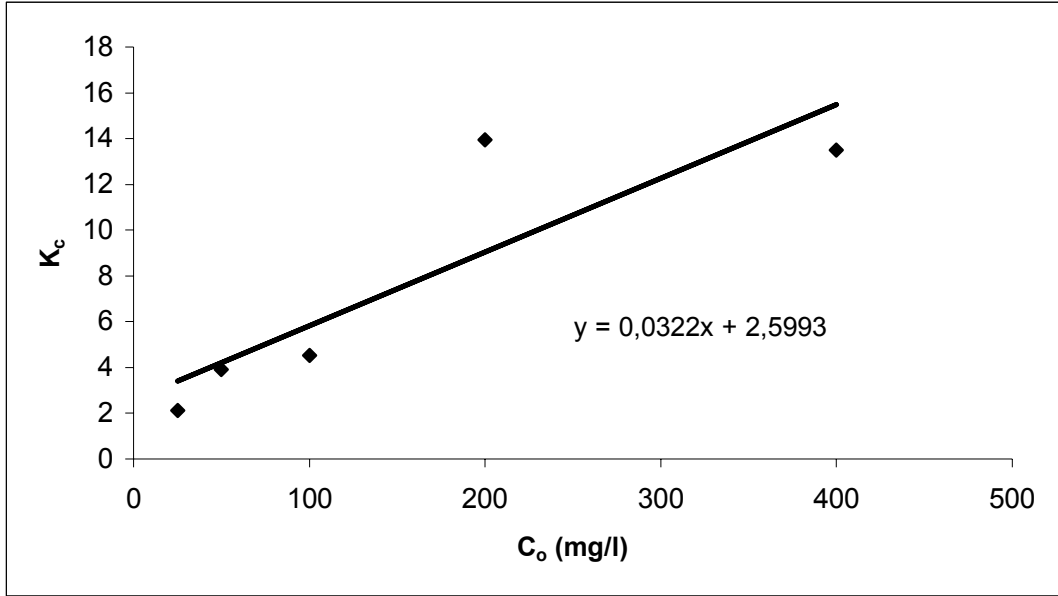
Eşitlik 1.17. yardımı ile K_c denge sabitinin başlangıç boyar madde konsantrasyonlarına karşı grafiğe geçirilmesiyle oluşan doğrunun (Şekil 4.23.-24) kesim noktası K_c^0 değerini verecektir. Bu değer Eşitlik 1.18.'de yerine konularak Gibbs serbest enerjileri bulunacaktır. Bu çalışma için bulunan Gibbs serbest enerjileri her iki sistem için de negatif olarak bulunmuştur. Yani boyar maddenin hem canlı hem de inaktif *Myriophyllum spicatum* biokütlesi tarafından adsorplanması işlemi sisteme dışardan hiçbir enerji eklemesi olmadan meydana gelebilmektedir.

Çizelge 4.8.'de bu çalışmanın sonuçları ile diğer bazı çalışmaların sonuçlarının karşılaştırılması verilmiştir.

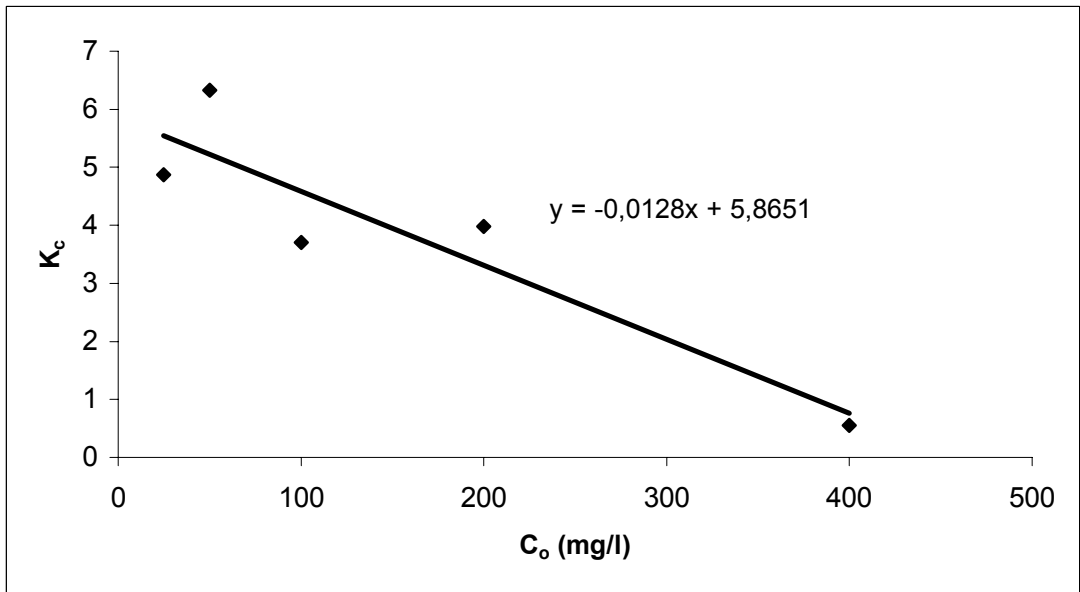
Çizelge 4.8. Gibbs Serbest Enerjilerinin Karşılaştırılması

Adsorban	Adsorbat	ΔG^0 (kJ/mol)	T (Sıcaklık °K)
Aktif Çamur ¹	Basic Blue 41	-2,64	293
Anaerobik Çamur ¹	Basic Blue 41	-2,29	287
Aktif Karbon ²	Methyl Violet	-3,2	289
İnaktif <i>M. spicatum</i> ³	Basic Blue 41	-2,3270	293
Canlı <i>M. spicatum</i> ³	Basic Blue 41	-4,3093	293

Kaynaklar: ¹Çakmak, 2004; ²Dai, 1998
³Bu Çalışma



Şekil 4.23. İnaktif *Myriophyllum Spicatum* Biokütlesi İçin K_c^0 Sabitinin Bulunması



Şekil 4.24. Canlı *Myriophyllum Spicatum* Biokütlesi İçin K_c^0 Sabitinin Bulunması

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu çalışmada aşağıda verilen sonuçlara ulaşılmıştır:

1. Canlı ve İnaktif *Myriophyllum spicatum* sucul biokütlesinin Basic Blue 41 boyar maddesini adsorplama kapasiteleri incelenmiş olup her ikisinin de etkin birer adsorban oldukları görülmüştür. Bununla birlikte Basic Blue 41 bazik boyar maddesinin Canlı *Myriophyllum spicatum* sucul biokütlesinin İnaktif *Myriophyllum spicatum* sucul biokütlesine oranla daha iyi adsorpladığı ve maksimum adsorplama kapasiteleri sırasıyla 11,60 ve -3,928 mg/g oldukları bulunmuştur.
2. Canlı *Myriophyllum spicatum*-Basic Blue 41 sistemi Langmuir İzotermine daha iyi uyum sağlarken İnaktif *Myriophyllum spicatum*-Basic Blue 41 sistemi ise Freundlich İzotermine daha iyi uymaktadır.
3. Basic Blue 41 boyar maddesinin canlı ve inaktif *Myriophyllum spicatum* sucul biokütlesi tarafından da adsorpsiyonunun hızları yalancı ikinci dereceden hız denkleminde uyduğu görülmüştür.
4. Yalancı ikinci dereceden hız denkleminde ve katsayılarından yola çıkarak hesaplanan yalancı izoterm ile gerçek izoterm karşılaştırıldığında, İnaktif *Myriophyllum spicatum*-Basic Blue 41 sistemi için en uygun izoterm gerçek izoterm, Canlı *Myriophyllum spicatum*-Basic Blue 41 sistemi içinse en uygun izoterm yalancı Langmuir izotermi olduğu görülmüştür.
5. Her iki sistem de termodinamik açıdan incelendiğinde hem canlı hem de inaktif *Myriophyllum spicatum* sucul biokütlesinin Basic Blue 41 boyar maddesini adsorplamasında Gibbs serbest enerjilerinin negatif değerler oldukları yani her iki adsorpsiyon işleminin de kendiliğinden gerçekleşebildiği bulunmuştur.

Bu çalışmada elde edilen verilerle *Myriophyllum spicatum* sucul biokütlesinin bazik boyar maddelerin gideriminde oldukça etkin olduğu tespit edilmiştir. Diğer adsorbanlarla karşılaştırıldığında, bölgemizde oldukça yüksek

miktarlarda ve yıl boyunca bulunabilmesi, kolaylıkla elde edilebilir olması, aktif karbon gibi pahalı bir adsorban olmaması gibi avantajları nedeniyle oldukça üstün özelliklere sahiptir. Bu nedenle tekstil atıksularının arıtılmasında alternatif bir adsorban olarak kullanılmasının mümkün olduğu saptanmıştır.

Bu çalışmanın aşağıda belirtilen öneriler kapsamında geliştirilmesi ile uygulanabilirlik açısından daha ileri seviyelere ulaştırılabileceği düşünülmektedir:

1. Tekstil veya boya üreten endüstrilerin ürettikleri veya kullandıkları boyar maddelerin çeşitli türde ve çok sayıda olması nedeniyle belirtilen bu parametrelerde farklı yapı ve türde boyar maddelerin *Myriophyllum spicatum* sucul biokütlesi ile renk giderimi çalışmaları yapılması.
2. Farklı sıcaklıkların etkilerinin incelenmesi.
3. Farklı partikül boyutu, karıştırma hızı ve pH'ın etkilerinin incelenmesi.
4. Bazik boyar maddelerin molekül büyüklükleri ile ilgili çalışmalar bu çalışmanın kapsamı içerisinde yer almamıştır. Boyar madde gideriminde, boyar madde molekül büyüklüklerinin etkin olabileceği de düşünülerek, molekül büyüklükleri farklı boyar maddeler kullanılarak bu konuda çalışma yapılması.

KAYNAKLAR

- AJMAL, M., RAO, AKR., RAIS, A., JAMEEL, A., 2000. Adsorption Studies on *Citrus reticulata* (Fruit Peel of Orange): Removal and Recovery of Ni(II) From Electroplating Wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, B79:117-131.
- 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. and 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., 2001. Biosorption of Reactive Dyes by Dried Activated Sludge: Equilibrium and Kinetic Modelling. *Biochem. Eng. J.*, 7:79-84.
- AKSU, Z., YENER, J., 2001. A Comparative Adsorption/Biosorption Study Of Mono-Chlorinated Phenols Onto Various Sorbents. *Waste Management*, 21:695-702.
- 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.
- AL-DEGS, Y., KHRAISHEH, M.A.M., ALLEN, S.J, AHMAD, M.N., 2000. Effect of Carbon Surface Chemistry on the Removal of Reactive Dyes From Textile Effluent. *Water Research*, 34 (3):927-935.
- ALLEN, S. J., GAN, Q., MATTHEWS, R., JOHNSON, P. A., 2003. Comparison of Optimised Isotherm Models for Basic Dye Adsorption by Kuzdu. *Biosource*, 88 (2) : 143-152.
- AL-MANSI, N.M., 1996. Decolorizing Wastewater in a Fixed Bed Using Natural Adsorbents. *Separation Science and Technology*, 31 (14) : 1989-1995.

- AL-QUDAH, Z., 2000. Adsorption of Dyes Using Shale Oil Ash. *Water Research*, 34 (3): 4295-4303.
- ALTINAYAR, G., 1988. Su Yabancı Otları. TC Bayındırlık ve İskan Bakanlığı Devlet Su İşleri Genel Müdürlüğü İşletme ve Bakım Dairesi Başkanlığı Yayınları. Ankara, 238s.
- ARBELOA, F.L., ARBELOA, T.L., ARBELOA, I.L., 1997. Spectroscopy of Rhodamine 6G Adsorbed on Sepiolite Aqueous Suspensions. *J. Colloid Interface Sci*, 187:1:105-112.
- ARMAĞAN, B., TURAN, M., ÇELİK, M. S., 2003a. Boyar Maddelerin Doğal Kil Mineraller Kullanılarak Adsorpsiyonu: Katı Konsantrasyonu ve Temas Süresinin Etkisi. V. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi Ankara, 179-186.
- _____, 2003b. Modifiye Sepiyolit ve Zeolitin Tekstil Endüstrisi Atıksularında Adsorbant Olarak Kullanılması: Karşılaştırmalı Değerlendirme. V. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi Ankara, 187-195.
- ASFOUR, H. M., NASSAR, M. M., FADALİ, O. A. EL-GEUNDİ, M. S. 1985. Color Removal From Textile Effluents Using Hardwood Sawdust as an Adsorbent, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 35a: 28-35.
- BANAT, I. M., NIGAM, P., SINGH, D., MARCHANT, R., 1996. Microbial Decolorization of Textile-Dye-Containing Effluents: A Review, *Biosource Technology*, 58 (3): 217-227.
- BALCIOGLU, I.A., ARSLAN, I., 1998. Treatment of Textile Wastewater by Heterogenous Photocatalytic Oxidation Processes, *Environmental Technology*, 18:1053-1059.
- BAŞER, İ., İNANICI, Y., 1990. Boyar Madde Kimyası, Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Yayınları No:482, İstanbul, 214s.
- BASIBUYUK, M. and 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.
- 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.

- BENGUELLA, B. and BENAÏSSA, 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, G.K., SARMA, A., 2003. Adsorption Characteristics of The Dye, Brilliant Green, on Neem Leaf Powder. *Dyes and Pigments*, 57 : 211-222.
- BLUM, D.J.W., SUFFET, I.H., DUGUET, J.P. 1993. Estimating The Activated Carbon Adsorption of Organic Chemicals In Water. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 23:121-136.
- BRAS, R., FERRA, I.M., PINHEIRO, H.M., GONÇALVES, IC., 2001. Batch Test for Assessing Decolorization of Azo Dyes by Methanogenic and Mixed Cultures. *Journal of Biotechnology*, 89:155-162.
- BROWN, M.A., DE VITO, S.C., 1993. Predicting Azo Dye Toxicity. *Critical Reviews in Environmental Science and Techenology*, 23 :249-324.
- BOUSHER, A., SHEN, X., EDYVEAN, R. G. J., 1997. Removal of Colored Organic Matter by Adsorption onto Low-Cost Materials. *Water Research*, 31:8:2084-2092.
- CARLIELL, C.M., BARCLAY, S.J., NAIDOO, N., BUCKLEY, C.A., MULHOLLAND, D.A., SENIOR, E., 1995. Microbial Decolorization of a Reactive Azo Dye Under Anaerobic Conditions. *Water SA*, 21 (1) : 61-69.
- CESKA, O., AND CESKA, A., 1985. *Myriophyllum* (Haloragaceae) in British Columbia: Problems With Identification. *The Aquatic Plant Management Society, Inc.*, 36-39.
- CHERN, J.M., HUANG, S.N. 1998. Study of Nonlinear Wave Propagation Theory. 1. Dye Adsorption By Activated Carbon. *Industrial Chemical Reasch*, 37:253-257.
- CHINWETKITVANICH, S., TUNTOOLVEST, M., PANSWAD, T., 2000. Anaerobic Decolorization of Reactive Dye bath Effluents by a Two-Stage

- UASB Sistem With Tapioca as a Co-Substrate. *Water Res.*, 34 (8) : 2223-2232.
- 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.
- CHOI, Y-S, 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.
- CHUNG, KT., STEWANS, S.E., CARNIGLIA, EC., 1992. The Reduction of Azo Dyes By The Intestinal Microflora. *Critical Reviews of Microbiology*, 18:175-190.
- CRALIELL, C.M., BARCLAY, S.J., NIDOO, H., BUCLEY, C.A., MULHOLLAND, D.A., SENIOR, E., 1995. Microbial Decolorization of a Reactive Azo Dyes Under Anaerobic Conditions. *Water SA*, 21:61-69.
- CRUZ, A., BUITRON, G., 2001. Biodegradation of Disperse Blue 79 Using Sequenced Anaerobic/Aerobic Biofilters. *Water Science and Technology*, 44:159-166.
- CORREIA, V.M., STEPHENSON, T., JUDD, S.J., 1994. Characterization of Textile Wastewaters-a review, *Environmental Technology*, 15 :917-929.
- 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.
- _____, 2002b. Reuse of Activated Sludge Biomass: II. The Rate Processes for The Adsorption of Basic Dyes on Biomass. *Process Bio.*, 37 : 1129-1134.
- ÇAKMAK, M.E., 2004. Basic Blue 41 Boyar Maddesinin Anaerobik ve Aktif Çamur Biokütlesi Tarafından Adsorplanabilirliğinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana.
- DAI, M., 1998. Mechanism Of Adsorption For Dyes On Activated Carbon. *J. Colloid Interf. Sci.* 198, 6-10.

- DANIŞ, Ü., GÜRSES, A., CANPOLAT, N. 1998. Removal of Some Azo Dyes From Wastewater Using PAC as Adsorbent, 1st International Workshop on Environmental Quality And Environmental Engineering In The Middle East Region, 559-569.
- DAKIKY, 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.
- DUBIN, P., WRIGTH, K.L., 1975. Reduction of Azo Food Dyes In Cultures of *Proteus vulgaris*. *Xenobiotica*, 5:563-571.
- EL-GEUNDI, M.S., 1991. Color Removal From Textile Effluents By Adsorption Techniques. *Water Research*, 25:3:271-273.
- FERNANDEZ, N., CHACIN, C., GARCIA, C., ALASTRE N, LEAL F., FORSTER, CF., 1996. The Use of Seed Pods From *Albizia lebbek* For The Removal of Alkyl Benzene Sulphonates From Aqueous Solution. *Process Biochemistry*; 32:4:383-387.
- FITZGERALD, S.W. AND BISHOP, P.L., 1995. Two Stage Anaerobic/Aerobic Treatment of Sulfonated Azo Dyes. *J. Environ. Health.*, A30:1251-1276.
- FLORES, E.R., LUIJTEN, M., DONLON, B., LETTINGA, G., FIELD, J., 1997. Biodegradation of Selected Azo Dyes Under Methanogenic Conditions. *Water Science and Technology*, 36:65-72.
- FU, Y. ve VIRARAGHAVAN, T., 2002. Removal Of Congo Red From An Aqueous Solution By Fungus *Aspergillus niger*. *Advances in Environmental Research*, 7:239-247.
- GANISH, R., BOARMAN, G., MICHELSEN, D., 1994. Fate of Azo Dyes in Sludges. *Water Res.*, (28) (6) : 1367-1376.
- GLENN, J.K., GOLD, M.H., 1983. Decolorization of Several Polymeric Dyes By The Lignin-Degrading Basidiomycete *Phanerochaete chrysosporium*. *Applied and Environmental Microbiology*. June, 1741-1747.

- GUPTA, G.S., PRASAD, G., SINGH, V.N., 1990. Removal of Chrome Dye From Aqueous Solutions by Mixed Adsorbents: Fly Ash and Coal. *Water Research*, 24 (1) : 45-50.
- GUPTA, VK., SHRIVASTAVA, AK., NEERAJ, J., 2001. Biosorption of Chromium (VI) From Aqueous Solutions By Green Algae *Spirogyra* species. *Water Research*, 35:17:4079-4085.
- GÜL, R., 1989. Adsorpsiyon Olayı İle Katyon Değişirme Kapasitesi (KDK) Arasındaki İlişki, IV. Ulusal Kil Sempozyumu , 195-202, Sivas.
- HAUGH, W., SCHMIDT, A., NÖRTEMANN, B., HEMPEL, D.C., STOLZ, A., KNACKMUSS, H.J., 1991. Mineralization of The Sulfonated Azo Dye Mordant Yellow 3 by 6-Aminophthalene-2-Sulfonate-Degrading Bacterial Consortium. *Applied and Environmental Microbiology*, November, 3144-3149.
- HO, YS., WASE, DAJ., FORSTER, CF., 1996. Kinetic Studies of Competitive Heavy Metal Adsorption by Sphagnum Moss Peat. *Environmental Technol*, 17:71-7.
- HO, YS., HUANG, CT., HUANG, HW., 2002. Equilibrium Sorption Isotherm For Metal Ions on Tree Fern. *Process Biochemistry*, 37:1421-1430.
- HO, Y. S., 2003. Removal Of Copper Ions From Aqueous Solution By Tree Fern. *Water Research*, 37:2323-2330.
- HO, Y.S., MCKAY, G., 1998. Sorption of Dye From Aqueous Solution By Peat. *Chemical Engineering Journal*, 70:115-124.
- HO, Y. S., MCKAY, G., 1999. Pseudo-Second Order Model For Sorption Processes. *Process Biochem.*, 34:451-465.

- HO, Y. S., WANG, C. C., 2004. Pseudo-Isotherms For The Sorption Of Cadmium Ion Onto Tree Fern. *Process Biochem.*, 39:759-763.
- HU, T.L., 1996. Removal of Reactive Dyes From Aqueous Solution by Different Bacterial Genera. *Water Sci. Tech.* 34 : 89-95.
- ICI WATERCARE 1991. Color In The Textile Effluent Environmental Brief No.1 Introduction To The Environmental Brief, ICI Colors Textile Dyes Technology Group.
- IDAKA, E., HORITSU H., OGAWA, T., 1987. Some Properties of Azoreductase Produced by *Pseudomonas cpeica*. *Bulletin Environmental Contamination and Toxicology* 39:982-989.
- IŞIK, M., SPONZA, D., 2001. Tekstil Atıksularının Oluşumu, Karakterizasyonu ve Arıtım Yöntemleri. IV. Ulusal Ekoloji ve Çevre Kongresi, 5-8 Ekim, Bodrum.
- JUANG, R.S., TSENG, R.L., WU, F.C., LEE, S.H., 1997. Adsorption behaviour of Reactive Dyes From Aqueous Solutions on Chitosan. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 70:391-399.
- KANNAN, N., MEENAKSHISUNDARAM, M., 2002. Adsorption of Condo Red On Various Activated Carbons. *Water, Air and Soil Pollution*, 138:1:4:289-305.
- KAPDAN, I.K., KARGI, F., Mc MULLAN, G., MARCHANT, R., 2000. Decolorization of Textile Dyestuffs by a Mixed Bacterial Consortium. *Biotechnology Letters*, 22 (14):1179-1181.
- KAPOOR, A., VIRARAGHAVAN, T., CULLIMORE, D. R., 1999. Removal Of Heavy Metals Using The Fungus *Aspergillus niger*, *Bioresource Techno.*, 70:95-104.
- KARAPINAR KAPDAN, İ., KARGI, F., MCMULLAN, G., MARCHANT, R., 2000. Comparison of Write Rot Fungi Cultures for Decolorization of Textile Dyestuffs. *Bioprocess Engineering*, 22:347-351.
- KAUL, S. S., OERTLİ, B., CASTELLA, J., LACHAVANNE, J. B., 1995. Relationship Between Biomass and Surface Area of Six Submerged Aquatic Plant Species. *Aquatic Botany*, 51: 147-154.

- 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.
- KESKINKAN, O., GOKSU, M. Z. L., BASIBUYUK, M., FORSTER, C. F., 2004. Heavy Metal Adsorption Properties Of A Submerged Aquatic Plant (*Ceratophyllum demersum*). *Bioresource Technology*, 92(2):197-200.
- KIRBY, N., MCMULLAN, G., MARCHANT, R., 1995. Decolorization of Textile Effluents by *Phanerochaete chrysosporium*. *Biotechnology Letters*, 7:761-764.
- KNAPP, J.S., NEWBY, PS., 1995. The Microbiological Decolorization of an Industrial Effluent Containing a Diazo-Linked Chromophore. *Water Reserch.*, 7:1807-1809.
- KUO, W.G., 1992. Decolorizing Dye Wastewater With Fentons Reagent. *Water Res.* 26 (7): 881-886.
- LEE, CL., WANG, TC., LIN, CK., MOK, HK., 1999. Heavy Metals Removal By a Promising Locally Available Aquatic Plant, *Najas graminea del.*, in Taiwan. *Wat. Sci. Tech.*, 39:10-11:177-181.
- LEE, C.K., LOW, K.S., GAN, P.Y., 1999. Removal of Some Organic Dyes by Acid-Treated Spent Bleaching Earth. *Process Biochem.*, 34 : 451-465.
- LIU, R., TANG, H., 2000. Oksidative Decolorization of Direct Light Red F3B Dye at Natural Manganese Mineral Surface, *Water Researce*, 34 (16): 4029-4035.
- LIN, C.C., LIU, H.S., 2000. "Adsorption in a Centrifugal Field: Basic Dye Adsorption by Activated Carbon", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39(1):161-167.
- 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.
- LOW, K.S., LEE, C.K., HENG, L.L., 1993. Sorption of Basic Dyes By *Hydrilla verticillata*, *Environmental Technology*, 14:115-124.
- LOW, K.S., LEE, C.K., 1997. Quaternized Rice Husk as Sorbent for Reactive Dyes. *Bioresource Technology*, 61 : 121-125.

- MESHKO, V., MARKOVSKA, L., MINCHEVA, M., RODRIGUES, A.E., 2001. Adsorption of Basic Dyes On Granular Activated Carbon and Natural Zeolite. *Water Research*, 35 (14): 3357-3366.
- MCKAY, G., OTTERBURN, MS., SWEENEY, AG., 1980. The Removal of Colour From Effluent Using Various Adsorbents – III Silica Rate Processes. *Water Research*, 14:15-20.
- MCKAY, G., 1981. Design Models For Adsorption System In Wastewater Treatment. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 31: 717-772.
- MCKAY, G., 1982. Adsorption of Dyestuffs From Aqueous Solutions With Activated Carbon I : Equilibrium and Batch Contact-Time Studies. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 32: 759-731.
- MCKAY, G., BLAIR, H.S., GARDNER, J.R., 1983. Rate Studies for the Adsorption of Dyestuffs on Chitin. *J. Colloid Interface Sci.*, 95:108-119.
- MCKAY, G., ALLEN, S.J., MCCONVEY, I.F., AND WATERS, J.H.R., 1984. External Mass Transfer and Homogeneous Solid-Phase Diffusion During The Adsorption of Dyestuffs. *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.*, 23 : 221-226.
- MCKAY, G., 1995. Use of Adsorbents For The Removal of Pollutants From Wastewaters. CRC Press, Boca Raton, FL.
- MCKAY, G., 1996. Use of Adsorbents For The Removal of Pollutions From Wastewater. CRC Press, New York, 186s.
- MORAIS, L. C., FREITAS, O. M., GONCALVES, E. P., VASCONCELOS, L. T., GONCALES BEÇA C. G., 1999. Reactive Dyes Removal from Wastewater by Adsorption on Eucalyptus Bark: Variables That Define the Process. *Water Resources* 33:4:979-988.
- NAGARAJAN, G., ANNADURAI, G. 1999. “Biodegradation of Reactive Dye (Verofix Red) by The White Rot Fungus *Phanerochaete chrysosporium* Using Box- Behnken Experimental Design”, *Bioprocess Engineering*, 20(5):435-444.
- NASSAR, M.M., EL-GEUNDI, M.S., 1991. Comparative Cost of Colour Removal From Textile Effluents Using Natural Adsorbents. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 50:257-264.

- NASSAR, M.M., HAMODA, M.F., RADWAN, G.H., 1995. Adsorption Equilibria of Basic Dyestuff Onto Palm-Fruit Bunch Particles. *Water Science Technology*, 32: 27-32.
- NASSAR, M.M., 1999. Intaparticle Diffusion of Basic Red and Basic Yellow Dyes On Palm Fruit Bunch. *Water Science Technology*, 40:133-139.
- NAVASIVAYAM, C., KANCHANA N, YAMUNA, R.T., 1993. Waste Banana Peat As Adsorbent For The Removal of Rhodamine-B From Aqueous Solutions. *Waste Management*, 13:1:89-95.
- NAVASIVAYAM, C., JEYAKUMAR, R., YAMUNA, R.T., 1994. Dye Removal from Wastewater by Adsorption On "Waste" Fe(III)/Cr(III) hydroxide. *Waste Management*, 14:7:643-648.
- NAVASIVAYAM, C., MUNIASAMY, N., GAYATHRI, K., RANI, M., RANGANATHAN, K., 1996. Removal of Dyes From Aqueous Solutions by Cellulosic Waste Orange Peel. *Bioresource Techonology*, 57:37-43.
- NAVASIVAYAM, C., ARASI, D.J.S.E., 1997. Removal of Congo Red From Wastewater By Adsorption Onto Waste Red Mud. *Chemosphere*, 34:2: 401-407.
- NAVASIVAYAM, C., PRABHA, D., KUMUTHA, M., 1998. Removal of Direct Red and Acid Brilliant Blue by Adsorption on to Banana Pith. *Bioresource Technology*, 64 : 77-79.
- NIGAM, P., ARMOUR, G., BANAT, I.M., SINGH, D., MARCHANT, R., 2000. Physical Removal of Textile Dyes From Effluents and Solid-State Fermantation of Dye-Adsorbed Agricultural Residues. *Bioresource Techonology*, 72:219-226.
- NOLLET, H., ROELS, M., LUTGEN, P., Van der Meeren, P., VERSTRAETE, W., 2003. Removal Of PCBs From Wastewater Using Fly Ash, *Chemosphere*, 53:655-665.
- NOLL, K.E., GOUNARIS, V., HOU, W., 1992. Adsorption Techonology For Air and Water Pollution Control. Lewis Publishers Inc, Michigan, 347s.

- OGAWA, T., YATOME, C., 1990. Biodegradation of Azo Dyes in Multistage Rotating Biological Contactor Immobilized by Assimilating Bacteria. Bull, Environ. Contam. Toxicol , 44 : 561-566.
- ÖZCAN, Y., 1978. Tekstil Elyaf ve Boyama Tekniği, İstanbul Üniversitesi Yayınları No:2557, İstanbul, 460.
- ÖZER, A.,1994. Atıksulardaki Ağır Metal İyonlarının *Rhizopus arrhizus* ve *Schizomeris leibleinii* kütle adsorpsiyonunun farklı reaktör tiplerinde incelenmesi, Doktora Tezi, F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 269s.
- ÖZER, A., EKİZ, H. İ., ÖZER, D., KUTSAL, T., ÇAĞLAR, A., 1996. A Staged Purification Process to Remove Heavy Metal Ions From Wastewater Using *Rhizopus arrhizus*. Process Biochemistry, 32: 319-326.
- ÖZER, A., 2004. Mersin Üniversitesi Fen- Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Adsorpsiyon Kinetikleri Ders Notları.
- PAGGA, U., BROWN, D., 1986. The Degradation Of Dyestuffs. II Behavior Of Dyestuffs In Aerobic Biodegradation Test. Chemosphere, 15: 479-491.
- PASZEZYNSKI, A., PASTI-GRIGSBY, M.B., GOSZEZYANSKI, S., CRAWFORD, R.L.,& CRAWFORD, D.L., 1992. Mineralization Of Sulfonated Azo Dyes And Sulfonolic Acid By *Phanerochaete cryosporium* and *Streptomyces chromofuscus*. Appl. Environ. Microbiol. 58: 3598-3604.
- POOTS, V. J. P., MCKAY, G., HEALY, J. J., 1976. The Removal of Acid Dye From Effluent Using Natural Adsorbents - I PEAT, Wat. Res., 10: 1061-1066.
- RAJAGURU, P., KALARSELVI, K., PALANIVEL, M., SUBBURAM, V., 2000. "Biodegradation of Azo Dyes In a Sequential Anaerobic-Aerobic System". Appl. 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):3772-3780.
- RAMAKRISHNA, K.R., VIRARAGHAVAN, T., 1997. Dye Removal Using Low-Cost Adsorbents. Water Sci. Technology, 36:189-196.

- RYTWO, G., NIR, S., CHEPSIN, M., MARGULIES, L., 2000. Adsorption and Interactions of Methyl Green With Montmorillonite and Sepiolite. *J Colloid and Interface Sci*, 222: 12-19.
- ROBINSON, T., CHANDRAN, B., VE NIGAM, P., 2002. Removal of Dyes From A Synthetic Textile Dye Effluent By Biosorption on Apple Pomace and Wheat Straw, *Wat. Res.*, 36:2824-2830.
- SACKS, J., BUCLEY, CA., 1981. Anaerobic Treatment of Textile Size Effluents. Fourth International Symposium on Waste Management Problems in Agro-Industries, 91-96.
- SAWYER, C. N., MCCARTY P. L., 1978, *Chemistry For Environmental Engineering*. McGraw Hill Inc., Singapore, 519s.
- SEVENTEKİN, N., 1988. Boyar Madde Kimyasına Giriş. E.Ü. Mühendislik Fakültesi Çoğaltma Yayın, Bornova, 129.
- SCHNEIDER, IAH., RUBIO, J., SMITH, RW., 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.
- SHOJI, K., 1982. Adsorption of Several Dyes From Aqueous Solutions on Silica-Containing Complex-Oxide Gels. *Separation Science and Technology*, 17 13:14: 1499-1510.
- SHREVE, R.N., BRING, J.A., 1977. *Chemical Process Industries*, McGraw-Hill Book Company, 867s.
- SMITH, J.M., 1970. *Chemical Engineering Kinetics*, 2 nd ed., Kogakusha, Japonya, 541s.
- STERNBERG, SPK., DORN, RW., 2002. Cadmium Removal Using *Cladophora* in Batch, Semi-Batch and Flow Reactors. *Bioresource Technology*, 81:3:249-255.
- SWAMY, J., RAMSAY, J.A., 1999. "The Evaluation of White Rot Fungi in The Decoloration of Textile Dyes" *Enzyme and Microbial Tech.*, 24:130-137.

- SUN, G., XU, X., 1997. Sunflower Stalks As Adsorbents For Color Removal From Textile Wastewater. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36:808-812.
- TAN, B.H., TENG, T.T., OMAR, A.K.M., 2000. Removal of Dyes and Industrial Dye Waste by Magnesium Chloride. *Water Res.* 34(2):597-601.
- TREYBAL, R.E., 1981. *Mass Transfer Operations*, Mc Graw-Hill, Singapore, 240s.
- TURABİK, M., KUMBUR H., 2003. Bazı Bazik Boyar Maddelerin Doğal ve Aktive Edilmiş Kil Üzerine Adsorpsiyonu ile Giderilmesi. V. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi Ankara, 208-215.
- TURABİK, M., 2003. Basic Blue 3 Boyar Maddesinin Bentonit Kili Üzerine Adsorpsiyon Mekanizmasının İncelenmesi. V. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi Ankara, 592-600.
- TÜNAY, O. Ve KABDAŞLI, 1996. I. Fiziksel Kimya, İ.T.Ü. Yayınları, İstanbul, 168s.
- VAN DER ZEE, F.P., LETINGA, G., FIELD, J. A., 2001. Azo Dye Decolorization by Anaerobic Granular Sludge. *Chemosphere*, 44:1169-1176.
- WANG, TC., WEISSMAN, JC., RAMESH, G., VARADARAJAN, R., BENEMANN, JR., 1996. Parameters For Removal of Toxic Heavy Metals by Water Milfoil (*Myriophyllum spicatum*). *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 57:779-786.
- WARANUSANTIGUL, P., POKETHITIYOOK, P., KRUATRACHUE, M., UPATHAM, E. S., 2003. Kinetics Of Basic Dye (Methylene Blue) Biosorption By Giant Duckweed (*Spirodela polyrrhiza*). *Environmental Pollution*, 125:385-392.
- WEBER, J.R. *Physicochemical Processes For Water Quality Control*. Wiley-Interscience, USA, 1972.
- 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.

- WU, F.C., TSENG, R.L., JUANG, R.S., 2001. Enhanced Abilities of Highly Swollen Chitosan Beads for Color Removal and Tryrosinase Immobilization. *J. Hazard. Mater.* B81:167-177.
- WU, J., EITEMAN, M.A., LAW, S.E., 1998. Evaluation of Membrane Filtration and Ozonation Processes for Treatment of Reactive-Dye Wastewater, *Journal of Environmental Engineering*, March:272-277.
- YOSHIDA, A., OKAMOTO, A., KATAOKA, T., 1993. Adsorption of Acid Dye on Cross-Linked Chitosan Fibers: Equilibria. *Chem. Eng. Sci.*, 48 : 2267-2272.
- 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.
- YOO, E.S., LIBRA, J., ADRIAN, L., 2001. Mechanism of Decolorization of Azo Dyes In Anaerobic Mixed Culture. *J. Environ. Engrg* 127(9): 844-849.
- YOUNG, L., YU, J., 1997. Ligninase-Catalysed Decolorization of Synthetic Dyes. *Water Res.*, 31 (5):1187-1193.
- ZAMORA, P.P., KUNZ, A., MORAES, S.G., PELEGRINI, R., MOLEIRO, P.C., REYES, J., DURAN, N., 1999. Degradation of Reactive Dyes I.A. Comparative Study of Ozonation, Enzymatic and Photochemical Processes. *Chemosphere*, 388(4):835-852.
- 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.
- ZOLLINGER, H., 1991. *Color Chemistry* VCH, Weinheim, Germany, 496s

ÖZGEÇMİŞ

1978 yılında Tarsus'ta doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Mersin'de tamamladı. 1997 yılında Mersin Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümünü kazandı. 2002 yılında mezun oldu. 2003 yılında Çukurova Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nde Yüksek Lisans öğrenimine başladı.