

151505

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mehmet Ekrem ÇAKMAK

BASIC BLUE 41 BOYAR MADDESİNİN ANAEROBİK VE AKTİF ÇAMUR
BİYOKÜTLESİ TARAFINDAN ADSORPLANABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

151505

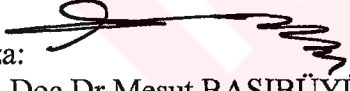
ADANA, 2004

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BASIC BLUE 41 BOYAR MADDESİNİN ANAEROBİK VE AKTİF
ÇAMUR BİYOKÜTLESİ TARAFINDAN ADSORPLANABİLİRLİĞİNİN
İNCELENMESİ**

**Mehmet Ekrem ÇAKMAK
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**Bu tez 19/11/2004 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından
Oybirliği/Oyçokluğu İle Kabul Edilmiştir.**

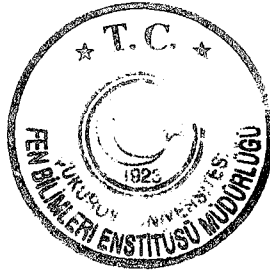
İmza: 
Yrd.Doç.Dr.Mesut BAŞIBÜYÜK
DANIŞMAN

İmza: 
Prof.Dr.Ahmet YÜCEER
ÜYE

İmza: 
Doç.Dr.İlyas DEHRİ
ÜYE

Bu tez Enstitümüz Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

Kod No: 2468




Prof. Dr. Fikri AKDENİZ
Enstitü Müdürü
İmza ve Mühür

**Bu çalışma Çukurova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi Tarafından
Desteklenmiştir.**

Proje No: MMF2003YL40

**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

**BASIC BLUE 41 BOYAR MADDESİNİN ANAEROBİK VE AKTİF
ÇAMUR BİYOKÜTLESİ TARAFINDAN ADSORPLANABİLİRLİĞİNİN
İNCELENMESİ**

Mehmet Ekrem ÇAKMAK

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Danışman :Yrd. Doç. Dr. Mesut BAŞIBÜYÜK

Yıl: 2004, Sayfa: 64

Jüri :Yrd. Doç. Dr. Mesut BAŞIBÜYÜK

:Prof. Dr. Ahmet YÜCEER

:Doç. Dr. İlyas DEHRİ

Bu çalışmada canlı aktif ve anaerobik çamurun Basic Blue 41 (BB41) boyar maddesini adsorplama kabiliyetleri incelenmiş olup her iki çamurunda etkin birer adsorban oldukları görülmüştür. Bununla birlikte aktif çamurun ($Q_{max}=437,0$ mg/g) anaerobik çamura ($Q_{max}=232,6$ mg/g) oranla BB41 bazik boyar maddesini daha iyi adsorpladığı bulunmuştur. BB41 boyar maddesinin hem aktif ($R=0,957$, $K_f=11,06$, $n=1,285$) hem de anaerobik ($R=0,998$, $K_f=3,806$, $n=1,209$) çamur tarafından adsorpsiyonu Freundlich izotermine daha iyi uyum göstermekte olduğu görülmüştür. BB41 boyar maddesinin her iki çamur tarafından da adsorpsiyonunun hızları yalancı ikinci dereceden hız modeline uyduğu görülmüştür. Yalancı ikinci dereceden hız denkleminde ve katsayılarından yola çıkarak hesaplanan yalancı izoterm ile gerçek izoterm karşılaştırıldığında, anaerobik çamur için en uygun izoterm gerçek izoterm, aktif çamur içinse en uygun izoterm yalancı Freundlich izotermi ($R=0,9714$) olduğu görülmüştür. Hem anaerobik ($-5,33$ kJ/mol) hem de aktif ($-5,44$ kJ/mol) çamurun BB41 boyar maddesini adsorplamalarında Gibbs serbest enerjilerinin negatif değerde oldukları görülmüştür. Bu negatif değer adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğine işaret etmektedir.

Anahtar Kelime: Biosorpsiyon, kinetik, yalancı izoterm, termodinamik.

ABSTRACT
MSc THESIS

**INVESTIGATION OF ADSORBABILITY OF BASIC BLUE 41 DYE BY
ANAEROBIC AND ACTIVATED SLUDGE BIOMASS**

Mehmet Ekrem CAKMAK

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

Supervisor : Asst. Prof. Mesut BASIBUYUK

Year: 2004, Pages: 64

Jury : Asst. Prof. Dr. Mesut BASIBUYUK

: Prof. Dr. Ahmet YUCEER

: Assoc. Prof. Dr. Ilyas DEHRI

In this study, the adsorption of Basic Blue 41 (BB41) dye onto live activated sludge and anaerobic sludge was investigated. The results showed that both sludge were good adsorbents for BB41 dye; however, it was found that the adsorption capacity of activated sludge ($Q_{max}=437,0$ mg/g) was higher than that of anaerobic sludge ($Q_{max}=232,6$ mg/g). The adsorption isotherms of both adsorbents were described by Freundlich isotherm (activated sludge; $R=0,957$, $K_f=11,06$, $n=1,285$) (anaerobic sludge; $R=0,998$, $K_f=3,806$, $n=1,209$) better than Langmuir isotherm. Kinetics of both adsorption processes was best described by pseudo-second order 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 anaerobic sludge/BB41 process better than the pseudo isotherms, but pseudo Freundlich isotherm ($R=0,9714$) described the activated sludge/BB41 process better than the real isotherms. The thermodynamic calculations showed that Gibbs free energies of both processes (activated sludge, $\Delta G= -5,44$ kJ/mol; anaerobic sludge, $\Delta G= -5,33$ kJ/mol) have negative values indicating the spontaneous nature of the processes.

Keywords: Biosorption, kinetics, pseudo isotherm, thermodynamics.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarında beni bilgileri ve tecrübeleri ile destekleyen ve yardımcı olan Çevre Mühendisliği Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Ahmet YÜCEER'e ve danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Mesut BAŞIBÜYÜK'e teşekkürü bir borç bilirim.

Deneysel çalışmalarım sırasında bana yardımcı olan Öğr. Gör. Dr. Olcayto KESKİNKAN'a, Arş. Gör. Orkun İ. DAVUTLUOĞLU'na, Arş. Gör. M. Yavuz SUCU'ya, Arş. Gör. Zeki BOZKURT'a, Arş. Gör. Seçil KEKEÇ'e teşekkür ederim.

Beni maddi ve manevi olarak destekleyen sevgili AİLEM'e teşekkürü bir borç bilirim.



İÇİNDEKİLER	SAYFA
ÖZ	I
ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VII
1. GİRİŞ	1
1.1. Adsorpsiyon Teorisi	2
1.1.1. Adsorpsiyon İzotermi.....	3
1.1.2. Adsorpsiyon Kinetiği	6
1.1.2.1. Adsorpsiyona Etki Eden Basamaklar.....	6
1.1.2.2. Kinetik Modeller	8
1.1.3. Yalancı İzotermi.....	9
1.1.4. Adsorpsiyon Termodinamiği	10
1.1.5. İzoterm Verilerinin Kullanımı.....	11
1.2. Boyar Maddeler.....	12
1.2.1. Tekstil Atık Sularının Doğası.....	13
1.2.2. Boyar Madde İçeren Atık Suların Çevre Üzerine Etkisi.....	14
1.3. Boyar Maddelerin Giderimi İçin Kullanılan Yöntemler	15
1.3.1. Kimyasal Yöntemler	15
1.3.2. Fiziksel Yöntemler	15
1.3.3. Biyolojik Yöntemler	16
1.3.3.1. Çürükçül Mantarlar	16
1.3.3.2. Anaerobik Sistemler.....	16
1.3.3.3. Aerobik Sistemler.....	20
1.3.3.4. Anoksik Sistemler	22
1.3.3.5. Diğer Sistemler.....	22
1.4. Adsorpsiyon İle Organik Kökenli Kirlenmelerin Giderimi	22
1.5. Adsorpsiyon İle Boyar Madde Giderimi.....	23
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	29

3. MATERYAL VE METOT	34
3.1. Materyal	34
3.2. Metotlar	34
3.3. Adsorpsiyon Çalışmaları	34
3.4. Uygunluk Analizleri	35
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	36
4.1. Başlangıç Adsorpsiyon Testleri	36
4.2. Adsorpsiyon İzotermi	37
4.3. Adsorpsiyon Kinetiği	40
4.3.1. Adsorpsiyon Hızını Etkileyen Basamaklar	40
4.3.2. Kinetik Modeller	43
4.4. Yalancı İzoterm	48
4.5. Adsorpsiyon Termodinamiği	50
5. SONUÇ ve ÖNERİLER	53
KAYNAKLAR	55
ÖZGEÇMİŞ	64

ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Çizelge 1.1. R_L Değerleri Ve İzoterm Tipleri	5
Çizelge 1.2. Kimyasal Yapılarına Göre Kromojen Gruplar.....	13
Çizelge 1.3. Bazı Bakteri Türleri Ve Fonksiyonları	21
Çizelge 1.4. Bazı Organik Maddelerin Biosorpsiyon İle Giderimleri (Aksu, Baskıda)	23
Çizelge 1.5. Farklı Adsorbanların Maxilon Red Boyar Maddesi İçin Maksimum Adsorplama Kapasiteleri (Basibuyuk ve Forster, 2003).....	25
Çizelge 2.1. Boyar Madde Uzaklaştırılması İşleminde Kullanılan Bazı Adsorbanlar	30
Çizelge 4.1. Langmuir İzotermi Katsayıları.....	38
Çizelge 4.2. Freundlich İzotermi Katsayıları	40
Çizelge 4.3. Film Difüzyonu Hız Katsayıları.....	40
Çizelge 4.4. Parçacık İçi Difüzyon Hız Sabitleri (k_p) ($\text{mg/g dakika}^{0.5}$)	42
Çizelge 4.5. Birinci Dereceden Hız Katsayıları ($k_{1,ad}$) (dakika^{-1})	44
Çizelge 4.6. İkinci Dereceden Hız Katsayıları (k) (g/mg.dakika).....	44
Çizelge 4.7. Yalancı İkinci Dereceden Hız Katsayıları ($k_{2,ad}$) (g/mg.dakika).....	44
Çizelge 4.8. Yalancı İkinci Dereceden Hız Katsayıları Ve Diğer Çalışmalarla Karşılaştırılması ($k_{2,ad}$) (g/mg.dakika).....	48
Çizelge 4.9. Yalancı Ve Gerçek İzotermilerin Karşılaştırılması.....	49
Çizelge 4.10. Gibbs Serbest Enerjileri	51

ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 1.1. Anaerobik Sistemlerin Substrat Giderim Mekanizması Ve Mikrobiyolojik İçerik	18
Şekil 4.1. Başlangıç Adsorpsiyon Grafikleri ($C_0=50$ mg/l)	36
Şekil 4.2. Temel adsorpsiyon izotermi (■) Aktif Çamur, (◆) Anaerobik Çamur... 37	
Şekil 4.3. Langmuir İzoterm Grafikleri (■) Aktif Çamur, (◆) Anaerobik Çamur..... 39	
Şekil 4.4. Freundlich İzoterm Grafikleri (■) Aktif Çamur, (◆) Anaerobik Çamur 39	
Şekil 4.5. Film Difüzyonu (Aktif Çamur)..... 41	
Şekil 4.6. Film Difüzyonu (Anaerobik Çamur)	41
Şekil 4.7. Parçacık İçi Difüzyon Etkisi (Aktif Çamur)	43
Şekil 4.8. Parçacık İçi Difüzyon Etkisi (Anaerobik Çamur)..... 43	
Şekil 4.9. Birinci Dereceden Hız Grafikleri, Anaerobik Çamur	45
Şekil 4.10. Birinci Dereceden Hız Grafikleri, Aktif Çamur	45
Şekil 4.11. İkinci Dereceden Hız Grafikleri, Anaerobik Çamur..... 46	
Şekil 4.12 İkinci Dereceden Hız Grafikleri, Aktif Çamur	46
Şekil 4.13. Yalancı İkinci Dereceden Hız Grafiği, Anaerobik Çamur..... 47	
Şekil 4.14. Yalancı İkinci Dereceden Hız Grafiği, Aktif Çamur	47
Şekil 4.15. Yalancı Langmuir İzoterm Grafikleri	49
Şekil 4.16. Yalancı Freundlich İzoterm Grafikleri..... 50	
Şekil 4.17. K_c^0 Sabitinin Bulunması (Anaerobik Çamur)..... 51	
Şekil 4.18. K_c^0 Sabitinin Bulunması (Aerobik Çamur)..... 52	

1. GİRİŞ

Boyar maddeler çok değişik alanlarda kullanılmakla birlikte en önemli kullanım alanlarından birisi tekstil endüstrisidir. Boyar maddeler miktar olarak bu sektörde kullanılan diğer kimyasallara oranla çok daha az kullanılmakla birlikte çok az bir miktarı bile tekstil endüstrisi atık sularının daima renkli olmasına neden olmaktadır. Boyar maddeler yapı olarak her türlü çevre şartlarına karşı da dayanıklı olarak dizayn edilmektedir. Öte yandan gerek ülkemizde ve gerekse diğer ülkelerde bu sektörden kaynaklanan atık suların arıtımında yaygın olarak aktif çamur kullanılmaktadır, bununla birlikte boyar madde arıtımında alternatif ve etkin bir biyolojik arıtım sistemi olarak anaerobik sistemler gelecek vaat etmektedirler (Basibuyuk ve Forster, 1997a).

Bir maddenin biyolojik arıtımda arıtılmasının temel aşamalarında birisi söz konusu maddenin canlı hücre tarafından adsorplanabilirliğidir. Hücre tarafından adsorplanabilen maddeler hücre içine transfer olarak, hücre içinde gerçekleşecek olan metabolik ve/veya ko-metabolik faaliyetlerde yer alabilirler. Bu nedenle boyar maddelerin canlı aktif ve anaerobik çamur biyokütlesi tarafından adsorplanabilirliğinin ve buradan hareketle çeşitli kinetik parametrelerin incelenmesi boyar maddelerin arıtılma süreci açısından önem taşımaktadır (Basibuyuk ve Forster, 2003).

Adsorpsiyon, tekstil endüstrisi atık sularının arıtımda, özellikle boyar madde gideriminde, hem etkin hem de maliyetinin düşük olması nedeniyle günümüzde önemi gittikçe artan bir yöntemdir. Adsorpsiyonda kullanılacak olan adsorbanın, uzaklaştırılması düşünülen adsorbata seçicilik göstermesi verim açısından, adsorbanın kolay elde edilmesi ise maliyet açısından önemlidir. Adsorpsiyon çalışmalarının en önemli basamaklarından biri olan kinetik çalışmalar sayesinde uzaklaştırılması planlanan adsorbatın adsorban ile temas süresi (alıkoyma süresi) bulunabilmektedir. Uygun adsorpsiyon sistemlerinin geliştirilmesinde bu sürenin bulunması çok önemlidir (Ho ve Wang, 2004; Wong ve diğerleri, 2004).

1.1. Adsorpsiyon Teorisi

Adsorpsiyon, bir fazda bulunan iyon yada moleküllerin, bir diğer fazın yüzeyinde yoğunlaşması ve konsantre olması işlemi olarak tanımlanmaktadır (havada veya suda bulunan kirleticilerin aktif karbon üzerine adsorpsiyonu, kirlenmiş olan havanın veya suyun iyileştirilmesinde sıklıkla kullanılan bir işlemidir). Birikim gösteren maddeye adsorbat (adsorbate), adsorplayan katıya adsorban (adsorbent) denilmektedir. Üç tip adsorpsiyon çeşidi vardır:

- Fiziksel
- Kimyasal
- Değişim (İyon değişimi gibi)

Fiziksel adsorpsiyon moleküller arası düşük çekim gücünden veya van der Waals' kuvvetlerinden dolayı meydana gelmektedir. Adsorbe olan molekül katı yüzeyinde belirli bir yere bağlanmamıştır, yüzey üzerinde hareketli bir durumdadır. Bununla birlikte, adsorbat adsorbanın yüzeyinde birikir ve gevşek bir tabaka oluşturur. Fiziksel adsorpsiyon genellikle geri dönüşümlüdür (tersinir).

Kimyasal adsorpsiyon ise daha kuvvetli güçlerin etkisi sonucu oluşur (kimyasal bileşiklerin oluşumu). Genellikle adsorbat yüzey üzerinde bir molekül kalınlığında bir tabaka oluşturur, moleküller yüzey üzerinde hareket etmezler. Adsorban yüzeyinin tamamı bu mono moleküler tabaka ile kaplandığında, adsorbanın adsorplama kapasitesi bitmiş olur. Bu tür adsorpsiyon çok nadir olarak geri dönüşümlüdür (tersinmezdir). Adsorbe olan maddenin uzaklaştırılması için (rejenerasyon) adsorbanın yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılması gibi işlemler uygulanır.

Değişim (exchange) adsorpsiyonu, adsorbat ile yüzey arasındaki elektriksel çekim ile olmaktadır. İyon değişimi bu sınıfa dâhil edilir. Burada, zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorbat ile adsorban yüzeyinin birbirlerini çekmesi önem kazanmaktadır. Elektrik yükü fazla olan iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olurlar.

Tüm bu adsorpsiyon çeşitlerine rağmen, bir adsorpsiyon işlemini tek bir adsorpsiyon çeşidi ile açıklamak zordur.

Adsorpsiyonun hızı ve miktarı adsorban yüzeyinin bir fonksiyonudur. Bunun için, aktif karbon ($1000 \text{ m}^2/\text{g}$) gibi kütlesine oranla yüzey alanı büyük olan maddeler kullanılır. Gazların adsorpsiyonu sırasında basınç yükseltilecek olunursa, adsorban daha fazla miktarda madde adsorplayacaktır. Çözeltilerin adsorpsiyonu için de aynı kural geçerlidir. Çözeltinin adsorpsiyonu, adsorbe olacak maddenin doğasına ve çözelti içerisindeki konsantrasyonuna bağlıdır. Bir diğer önemli faktör ise sıcaklıktır (Sawyer ve McCarty, 1978).

1.1.1. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon, adsorban yüzeyinde biriken madde konsantrasyonu ve çözeltide kalan madde konsantrasyonu arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder. Gazlar için konsantrasyon genellikle mol yüzdesi veya kısmi basınç olarak verilir. Çözeltiler içinse konsantrasyon kütle birimleri olarak verilir (mg/l, ppm v.s.).

Matematiksel olarak bu denge adsorpsiyon izotermi ile açıklanmaktadır. Zaman içerisinde Jaeger ve Erdős tarafından oluşturulan genel bir formülden yola çıkarak birçok araştırmacı, farklı izoterm denklemleri ortaya koymuşlardır. En genel kullanım gören izotermi Freundlich ve Langmuir denklemleridir (Ng ve diğerleri, 2003; Wong ve diğerleri, 2004; Aksu ve Yener, 2001; Aksu, 2001; Aksu ve diğerleri, 1999).

Freundlich, çözeltilerin adsorpsiyonunu açıklamak için Eşitlik.1.1'i türetmiştir.

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (1.1)$$

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

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

K_F : Deneyisel olarak hesaplanır. Adsorpsiyon kapasitesi (l/g)

n : Adsorpsiyon yoğunluğu (birimsiz)

Freundlich izoterm denkleminde (Eşitlik.1.1) eşitliğin her iki tarafının da logaritmasını alınarak doğrusal hale getirilir (Eşitlik.1.2).

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (1.2)$$

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

Langmuir izotermi, adsorban yüzeyinin enerji açısından benzer olduğu varsayımıyla, tek tabakalı homojen adsorpsiyonu açıklamak için kullanılmaktadır. Bu izotermi açıklayan bir çok kaynak vardır, kaynaklardaki terimsel ifadeler farklılık göstermelerine rağmen işaret ettikleri sonuç aynıdır (Eşitlik.1.3-5).

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

$$q_e = \frac{Q_{\max} a_L C_e}{1 + a_L C_e} \quad (1.4)$$

$$q_e = \frac{K_L C_e}{1 + a_L C_e} \quad (1.5)$$

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

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

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

a_L : Adsorpsiyon enerjisine bağlı olan sabit (l/mg).

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

$Q_{\max} (K_L/a_L)$ tek tabakalı adsorban kapasitesini göstermektedir (mg/g). C_e/q_e değerinin, C_e değerine göre değişimi grafiğe dökülmesiyle ortaya çıkan doğrunun eğimi ve kesim noktası sırasıyla a_L/K_L ve $1/K_L$ sabitlerinin değerini verecektir. Burada $Q_{\max}$ değeri adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesini 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 hesaplanır (Eşitlik.1.6) ve bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder (Çizelge.1.1) (Aksu ve Yener 2001; Basibuyuk ve Forster, 2003; Ho ve Wang, 2004; Bayat, 2002).

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (1.6)$$

b (a_L): Langmuir sabiti (l/mg)

C_0 : Maddenin çözeltideki başlangıç derişimi (mg/l)

Çizelge 1.1. R_L Değerleri Ve İzoterm Tipleri

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

Brunauer, Emmett ve Teller tarafından geliştirilen BET izotermi, çok tabakalı adsorpsiyonun açıklanabilmesi için, Langmuir izotermine göre daha kullanışlıdır. Bu model, adsorbatın yüzeyde birden fazla tabaka oluşturduğunu varsaymaktadır ve bu açıdan Langmuir izoterminin her bir tabakaya uygulanmış şeklidir (Sawyer ve McCarty, 1978).

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.

Özel durumlarda kullanılan bazı izotermelere örnek olarak aşağıdaki izotermeler verilebilir (Ho ve diğerleri, 2002):

- Temkin: Sorpsiyon ısısındaki düşüşün logaritmik yerine lineer düşüş gösterdiği sistemler için.
- Dubinin-Radushkevich: Karakteristik sorpsiyon eğrisinin adsorbanın gözenekli yüzeyine bağlı olduğu sistemler için.
- Toth: Örneğin karbon üzerindeki fenolik bileşikler gibi heterojen sistemler için.
- Sips: Bir molekülün iki siteyi de kapsadığı durumlarda.

Adsorpsiyonu etkileyen en önemli etkenlerden biri de adsorbatın çeşitli özellikleridir. Suda çözünebilen (hidrofilik) bir madde, suda daha az çözünen (hidrofobik) diğer bir maddeye göre daha az adsorbe olacaktır. Aynı şekilde hidrofilik ve hidrofobik olan iki grubu içeren bir molekülün hidrofobik ucu tutunmayı sağlayacaktır. Molekül büyüklüğü de adsorpsiyonu etkilemektedir. Adsorbanın gözenek büyüklüğüne en uygun büyüklükte olan molekül daha iyi adsorbe olacaktır. Değişim adsorpsiyonuna ait özel bir durum olarak, iyonize olmuş maddeler nötral maddelere göre daha az adsorbe olacaktır. Genel olarak, maddelerin nötral olduğu pH aralıklarında adsorpsiyon hızı artar. Çok bileşenli çözeltiler içerisinde bulunan bir madde, saf olarak bulunduğu çözeltideki durumuna göre daha az adsorbe olur. Bunun nedeni, aynı çözücüde birlikte bulunduğu diğer maddelerle olan adsorbe olma rekabetidir (Sawyer ve McCarty, 1978).

1.1.2. Adsorpsiyon Kinetiği

1.1.2.1. Adsorpsiyona Etki Eden Basamaklar

Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile etkin adsorbat-adsorban temas süresi yani alıkoyma süresi bulunur. Adsorpsiyon kinetiğinin irdelenmesi adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemli bir adımdır (Ho ve McKay, 1999). Bir çözeltide bulunan adsorbatın adsorban tarafından adsorplanması işleminde 4 ana basamak vardır (Sawyer ve McCarty, 1978; Chu ve Chen, 2002b; Keskinan ve diğerleri, 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. 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 film difüzyonu ve parçacık içi difüzyon basamakları hız belirleyicidir (Basibuyuk ve Forster, 2003; Chu ve Chen, 2002a,b; Keskinan ve diğerleri, 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 diğerleri, 2003; Keskinan ve diğerleri, 2004). Adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında sınır tabakası difüzyonunun etkisinin olup olmadığını anlamak için (Eşitlik.1.7) $-\log C_t/C_0$ 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 (Eşitlik.1.8) karşı grafiği çıkartılarak anlaşılır. Eğim, hız sabitini verecektir (Waranusantigul ve diğerleri, 2003).

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

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

C_0 : Başlangıçtaki adsorbat derişimi (mg/l)

k : Sınır tabakası difüzyonu sabiti (zaman⁻¹)

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

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

t : zaman (dakika)

k_p : Parçacık içi difüzyon jız sabiti (mg/g dakika^{0.5})

1.1.2.2. Kinetik Modeller

Adsorpsiyon hızının uygunluk gösterdiği kinetik modeli belirlemek için kullanılan eşitlikler şunlardır (Ho ve McKay, 1999; Aksu, 2001; Basibuyuk ve Forster, 2003; Keskinan ve diğerleri, 2003; Keskinan ve diğerleri, 2004; Benguella ve Benaissa, 2002, Raji ve Anirudhan, 1998; Zhang ve diğerleri, 1998; Kapoor ve diğerleri, 1999):

Birinci derece Lagergren eşitliği:

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

Yalancı ikinci dereceden reaksiyon hız eşitliği:

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

İkinci dereceden hız eşitliği:

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

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

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

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

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

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

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

$\log(q_e - q_t)$, t/q_t ve $1/(q_e - q_t)$ değerlerinin t değerine karşı ayrı ayrı grafiğe konulmalarıyla, sırasıyla, $k_{1,ad}$, $k_{2,ad}$ ve k değerleri hesaplanır.

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

1.1.3. Yalancı İzotermeler

Adsorban kapasitesi, adsorban yüzeyini ve adsorbata olan yatkinlığını (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 diğerleri, 1999). Ama, yalancı ikinci dereceden hız denklemi sayesinde etkili adsorpsiyon 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) yalancı ikinci dereceden reaksiyon eşitliğinden elde ettikleri katsayıları

kullanarak yalancı izotermeleri ortaya koymuşlardır. Böyle bir durumdan söz etmek için öncelikle adsorpsiyon işleminin yalancı ikinci dereceden hız denkleminde uyması gereklidir. Eşitlik.1.10 yardımı ile elde edilen q_{eq} değeri kullanılarak Eşitlik.1.12 ile C_{ep} hesaplanır.

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

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

C_0 : Başlangıç adsorbat konsantrasyonu (mg/l)

m_s : Kullanılan adsorban kütlesi (gram)

V : Deney toplam hacmi (litre)

Eşitlik.1.10 ile hesaplanan q_{eq} ve Eşitlik.1.12 ile hesaplanan C_{ep} kullanılarak elde edilen izotermeler yalancı izotermeler olarak adlandırılmaktadır.

1.1.4. Adsorpsiyon Termodinamiği

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

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

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

ΔH^0 : Entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔS^0 : Entropi değişimi (kJ/mol K)

T : Mutlak sıcaklık (Kelvin)

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

Eşitlik.1.14 yardımı ile bulunan K_c 'nin başlangıç boyar madde konsantrasyonlarına (C_0) karşı grafiğe dökülmesi ile bulunan (oluşan doğrunun kesim noktası) K_c^0 , Eşitlik.1.15'e yerleştirilerek adsorpsiyonun Gibbs serbest enerjisi bulunur (Dakiky ve diğerleri, 2002; Nollet ve diğerleri, 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)

Eşitlik.1.16 kullanılarak, $\ln K_c^0$ değerinin $1/T$ değerine karşı grafiğe geçirilmesiyle oluşan doğrunun eğimi ve kesim noktası ile ΔH^0 ve ΔS^0 hesaplanmaktadır (Nollet ve diğerleri, 2003).

ΔH^0 'ın pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik, ΔG^0 'nin negatif değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden 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 artışı göstermektedir.

1.1.5. İzoterm Verilerinin Kullanımı

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

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

V: Çözeltilinin hacmi (litre)

C₀: Adsorpsiyon öncesi litre çözeltide çözünmüş olan gram adsorbat (g/l)

C₁: Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan adsorbat (g/l)

W: Adsorban miktarı (gram)

Q₀: Adsorpsiyon öncesi gram adsorban üzerine adsorplanmış adsorbat miktarı
(Q₀=0)(g/g)

Q₁: Adsorpsiyon sonrası gram adsorban üzerine adsorplanmış adsorbat miktarı
(q_e) (g/g)

Eşitlik.1.17'i düzenlenecek olunursa, q_e yerine deneysel olarak bulunan ve adsorpsiyonu en iyi açıklayan izotermin q_e değeri yazılırsa Eşitlik.1.18 elde edilir.

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

Eşitlik.1.18 yardımıyla belirli bir hacimdeki (V) atık suda bulunan kirleticinin, istenilen derişime kadar düşürülmesi için gerekli adsorban miktarı bulunabilir. Deneysel veriler sayesinde ön bir tahminde bulunarak tasarım yapılması kolaylaşır (Doğan ve Alkan, 2003).

1.2. Boyar Maddeler

Boyar madde molekülleri, aromatik yapı gibi, görünür ışığı (400-750 nm dalga boyunda) absorbe eden kromojen ve/veya oksokrom gruplarını içermektedir. Kromojen gruplar, kromofor adı verilen grupları içeren aromatik yapıdır. Kromofor renk verici anlamındadır ve kimyasal yapılarına göre 7 gruba ayrılırlar (Başer ve İnancı, 1990; Kurbanova ve diğerleri, 1998) (Çizelge.1.2).

Çizelge 1.2. Kimyasal Yapılarına Göre Kromojen Gruplar

Kimyasal Yapı Grupları	İçerdikleri Bağlar
i- Nitroso grubu	-NO (veya =N-OH)
ii- Nitro grubu	-NO ₂ (veya =NO · OH)
iii- Azo grubu	-N=N-
iv- Etilen grubu	=C=C=
v- Karbonil grubu	=C=O
vi- Karbon-azot grubu	=C=NH ve -CH=N-
vii- Kükürt grubu	=C=S ve ≡C-S-S-C≡

En önemli olanı azo (-N=N-) sınıfıdır. Üretilen boyar maddelerin % 60-70'ini oluşturmaktadır. Antrakinon tipi boyar maddeler ise, üretim miktarı olarak, azo boyar maddelerden sonra gelmektedir (Vandevivere ve diğerleri, 1998).

Boyar maddeler ; çözünürlük, kimyasal yapı, boyama özellikleri , kullanış yerleri gibi çeşitli karakteristikleri göz önüne alınarak sınıflandırılırlar (Başer ve İnanıcı, 1990; Kurbanova ve diğerleri, 1998).

Genel bir sınıflandırma yapmak gerekirse boyar maddeler üç grupta incelenebilir (Fu ve Viraraghavan, 2002):

1. Anyonik boyar maddeler: Direkt, asit ve reaktif boyar maddeler
2. Katyonik boyar maddeler: Bazik boyar maddeler
3. İyonik olmayan boyar maddeler: Dispers boyar maddeler

1.2.1. Tekstil Atık Sularının Doğası

Tekstil endüstrileri tarafından oluşturulan atık suların ana kaynağı, doğal liflerin yıkanması, ağartılması ve boyanması basamaklarıdır. Kullanılan liflerin, boyar maddelerin, işletim sırasında kullanılan kimyasalların ve son ürünlerin çok çeşitli olmasından dolayı meydana gelen atık sular kimyasal kompleksite ve farklılığa sahiptir. Bu nedenle, bu tür atık sular konvansiyonel atık su arıtım tesisleri (KAAT) ile yeterli derecede arıtılamamaktadır (Donlon ve diğerleri, 1997; Rajaguru

ve diğerleri, 2000; Pagga ve Brown, 1986). Boyahanelerden kaynaklanan atık suyun karakteristiği, boyar maddenin çeşidine, fabrikanın çeşidine ve eklenen bağlayıcı ajanların konsantrasyonuna bağlı olarak her zaman değişiklik gösterir (Talarposhti ve diğerleri, 2001).

Boyar maddeler, tekstil ürünlerinin renklerinin solmaması, kolaylıkla bozulmaması için özellikle rekalsitrant (biyolojik parçalanmaya dayanıklı) özelliğe sahip olarak üretilmektedir ki KAAT ile giderimlerinin olmaması pekte şaşırtıcı değildir (Vandevivere ve diğerleri, 1998; Panswad ve Luangdilok, 2000).

Tekstil sanayiinde kullanılan tek kimyasal madde boyar maddeler değildir. Boyar maddelerin dışında: poliakrilatlar, fosfonatlar, deflokulasyon ajanları (lignin gibi), sentetik lifler için antistatik ajanlar, boyar maddeyi liflere fikse eden ajanlar da bulunabilmektedir (Vandevivere ve diğerleri, 1998).

1.2.2. Boyar Madde İçeren Atık Suların Çevre Üzerine Etkisi

Banat ve diğerleri (1996) yaptıkları literatür taramasındaki bilgilere göre, boyar maddelerde bulunan sentetik organik pigmentlerin kompleks kimyasal yapılarından dolayı boyar maddeler mikrobiyolojik yıkılmaya dayanıklıdır ve uzun yıllar bozunmadan kalabilmektedirler. Boyar maddeler gün ışığında, suda, sabunla v.b. şekilde bozunmaya uğramazlar ve boyar madde içeren atık suların iyileştirilmesi zordur. Tekstil endüstrisi atık suları içerdikleri boyar maddelerden dolayı rekalsitrant maddelerdir. Doğal olarak giderimleri mümkün değildir. Aynı zamanda aromatik yapı bulundurdıkları için toksik ve karsinogenik etkilere neden olmaktadır. Boyar madde içeren atık sular doğal bir su ortamına karıştıkları zaman ışığın yansımaya neden oldukları için ışığın suya girişini engellerler. Bu yüzden fotosentezi aksi yönde etkilerler. Toksikite değerlerinden dolayı toplu balık ölümleri gibi doğal ortamlarında yaşamakta olan canlılara etki ederler. Ortamın florasının ve faunasının değişimine yol açıp ekolojik dengenin bozulmasına neden olurlar.

Memeli hayvanlarda azo boyaların indirgenmesi bağırsaktaki bazı bakteriler ve karaciğerdeki hepatik enzimler tarafından gerçekleştirilmektedir. İndirgenme sonucu ortaya çıkan aromatik yapıdaki moleküller canlıya toksik etkide bulunmaktadır (Rafii ve diğerleri, 1995).

Mikroorganizmalar tarafından doğada boyar madde moleküllerinin degradasyonu yavaş olmaktadır. Yani boyanın yüksek derişimleri kalıcıdır ve akümüle olmaktadır. Bununla beraber, oluşabilecek herhangi bir indirgenme, aromatik aminler gibi ($C_6H_5-NH_2$) toksik olan, çevreye uyumsuz küçük moleküllerin ortaya çıkmasına neden olabilir (Talarposhti ve diğerleri, 2001).

1.3. Boyar Maddelerin Giderimi İçin Kullanılan Yöntemler

Boyar madde içeren atık sulardan renk giderimi için kati bir metot yoktur. Atık suyun çeşidine göre kullanılacak olan yöntem değişmektedir. Uygulanabilecek bu yöntemler kimyasal, fiziksel, fizikokimyasal, biyolojik yöntemler olarak ayrılır (Robinson ve diğerleri, 2001; Talarposhti ve diğerleri, 2001).

1.3.1. Kimyasal Yöntemler

Oksidatif prosesler renk giderimi için kimyasal olarak kullanılan en yaygın yöntemlerdir. Uygulanması kolay olduğu için tercih edilmektedir. Fakat yüksek işletme maliyetleri de göz önünde bulundurulmalıdır. En önemli oksitleyici ajan H_2O_2 'dir. Bu ajanın UV ışığı gibi tetikleyici bir etkiye ihtiyacı vardır. Kullanılan diğer kimyasal işlemler ise; $H_2O_2-Fe(II)$ tuzları (Fenton Reaktifi), ozonlama, fotokimyasal işlemler, Sodyum Hipoklorit ($NaOCl$), cucurbituril, elektro kimyasal parçalama olarak sıralanabilir (Robinson ve diğerleri, 2001; Hsu ve diğerleri, 1998).

1.3.2. Fiziksel Yöntemler

Adsorpsiyon; aktif karbon, bataklık kömürü, talaş, uçucu kül ve kömür karışımı, silika jel ve diğer karışımlar (kil, mısır püskülü, pirinç kabuğu vs.). Membran filtrasyonu, iyon değiştirme, ışınlama, elektrokinetik koagülasyon gibi işlemlerdir.(Robinson ve diğerleri, 2001; Choi ve Cho, 1996).

1.3.3. Biyolojik Yöntemler

1.3.3.1. Çürükçül Mantarlar

Bu mantarlar lignin peroksidaz ve mangan peroksidaz gibi enzimlerle boyar maddeleri indirgeyebilmektedirler. Bu amaç için kullanılan diğer enzimler glikoz-1-oksidaz ve glikoz-2-oksidaz gibi lakkaz ve bir fenoloksidaz enzimi ile birlikte, H_2O_2 üreten enzimlerdir. Bu enzimler aynı zamanda lignin degradasyonu için kullanılan enzimlerdir (Robinson ve diğerleri, 2001).

Banat ve diğerleri (1996) bildirdiklerine göre, azo boyar maddeler ticari olarak en fazla üretilen boyalardır ve mikroorganizmalar tarafından parçalanamamaktadır. Fakat bu boyar maddeler *Phanerochaete chrysosporium* tarafından parçalanabilmektedirler. *Phanerochaete chrysosporium* gibi diğer mantarların da boyar madde içeren atık suları renksizleştirdikleri de araştırmacılar tarafından gösterilmiştir.

Beyaz çürükçül mantarlar odunsu bitkilerde bulunan yapısal bir polimer olan lignini parçalayabilmektedirler. Dey ve diğerleri (1994), yaptıkları çalışmada bir kahverengi kök mantarı (*Polyporus ostreiformis*) ile 9 gün içinde Congo Red boyar maddesinin %99 verimle renksizleştirilebildiğini göstermişlerdir.

1.3.3.2. Anaerobik Sistemler

Azo ve diğer suda çözünebilir boyar maddeler anaerobik olarak renksizleştirilebilmektedir. Bu işlem, aerobik sistemlerdeki serbest moleküler oksijen yerine, hidrojeni kullanan oksidasyon-redüksiyon reaksiyonları ile gerçekleşmektedir. Anaerobik yıkım metan (CH_4), karbondioksit (CO_2) ve hidrojen sülfür (H_2S) oluşumu ile sonuçlanmaktadır (Metcalf ve Eddy, 2003).

Azo boyar maddeler mikrobiyal elektron zincirinin indirgenmiş flavin nükleotidleri için oksitleyici ajan olarak rol oynamakta ve flavin nükleotidlerinin oksitlenmesi ile aynı zamanda indirgenir ve renksizleştirilirler. Bu işlem meydana gelirken, etkin bir renksizleştirme için ilave bir karbon kaynağına ihtiyaç duyulur. Bu ek karbon kaynağı metana ve karbondioksite dönüşürken elektronlar ortaya çıkar. Bu elektronlar elektron transport zincirinden, son bir elektron akseptörüne doğru akar,

burada son elektron tutucusu azo boyar maddelerdir. Elektronlar boyar maddelerle azo bağları parçalamak üzere reaksiyona girerler ve renksizleşme sağlanır. Nitrat gibi farklı elektron tutucularının bulunduğu anaerobik ortamlarda azo boyar maddelerde renk giderimi meydana gelmemektedir. Bunun nedeni nitrat moleküllerinin azo bağlara oranla daha iyi bir elektron tutucusu olmasıdır (Panswad ve Luangdilok, 2000).

Laboratuvar ölçekli çalışmalarda ek karbon kaynağı olarak çoğunlukla glikoz kullanılır. Bu teknoloji hayata geçirilecek olduğunda, maliyet olarak bu ek karbon kaynağı sınırlayıcı faktör olabilmektedir.

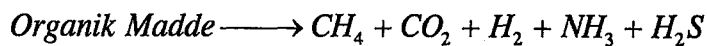
Azo boyar maddelerin anaerobik renksizleştirme yolu da enzimler ile olur :



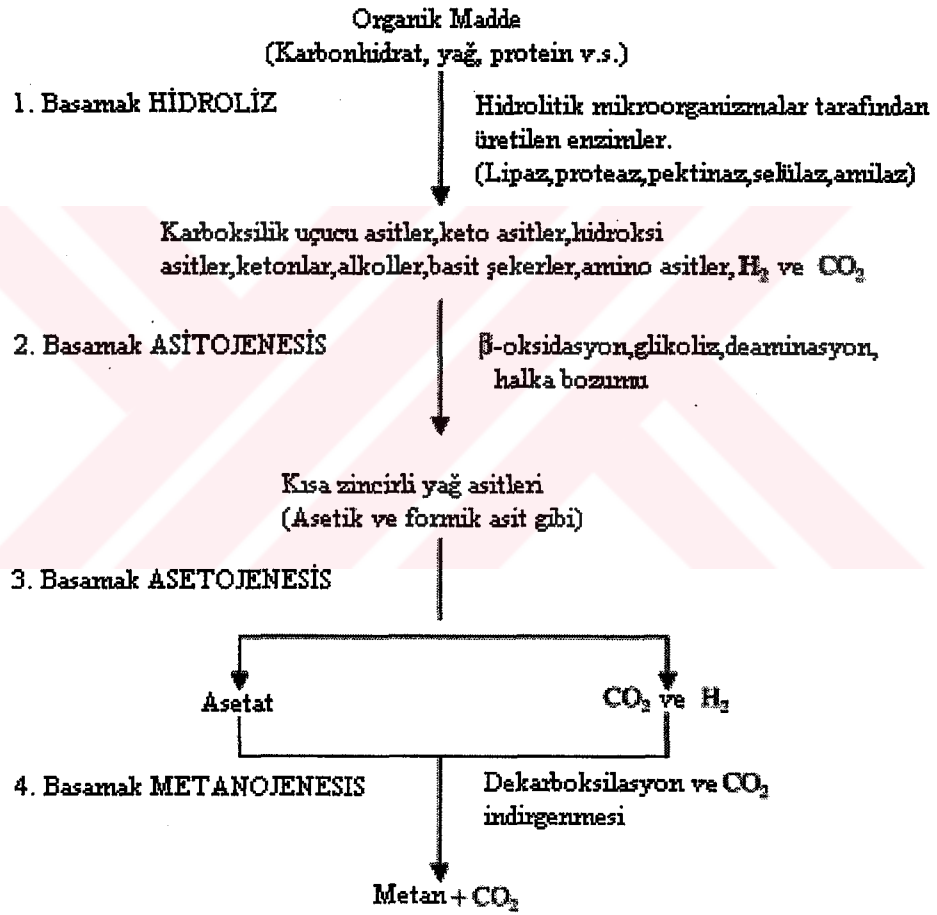
R_1 ve R_2 = Boyar Madde Moleküllerindeki Aromatik Yapılar

Tekstil boyar maddelerinin anaerobik degradasyonu sadece azo redüksiyonunu sağlar. Tam bir mineralizasyon meydana gelmez. Azo- ve nitro-bileşiklerinin dip sedimentlerde ve bazı hayvanların bağırsaklarında indirgendiği ve bu bileşikler oluşturan ana yapı olan aromatik aminlerin meydana geldiği bilinmektedir (Banat ve diğerleri, 1996; Razo-Flores ve diğerleri, 1997). Çözünabilir boyar maddelerin renksizleştirilmesinden başka, anaerobik sistemlerin büyük bir avantajı biyogaz üretimidir. Biyogazın ısı ve güç sağlanması amacıyla kullanılması enerji maliyetini de düşürecektir (Robinson ve diğerleri, 2001). Anaerobik sistemler ile kimyasal oksijen ihtiyacı giderim veriminin %60-70 olduğu yapılan bir çalışmada gösterilmiştir (Zaoyan ve diğerleri, 1992). Anaerobik sistemler için optimum pH aralığı 6,8 ile 7,2 arasındır. pH 6'nın altına düşmediği sürece metanojenik bakteriler aktivitelerini kaybetmezler (Speece, 1996; Bitton, 1994).

Mikroorganizmalar, ekseriye bakteriler, yüksek-moleküler-ağırlıkta kompleks organik bileşikler metana dönüşümünü sağlarlar. Tüm reaksiyon :



Her ne kadar bazı mantar ve protozoalar anaerobik çürütücüde bulunsalar da bakteriler dominant mikroorganizmalardır. Kompleks maddelerin metan ve CO_2 gibi basit moleküllere dönüşümünü sağlayan bakterilerin dört kategorisi vardır. Bu bakteri grupları sinerjistik bir ilişki içerisinde çalışırlar (Speece, 1996; Bitton, 1994; Novaes, 1986). Anaerobik sistemlerde meydana gelen biyokimyasal olaylar Şekil.1.1'de özetlenmiştir.



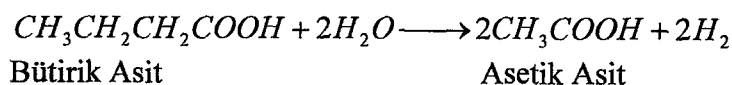
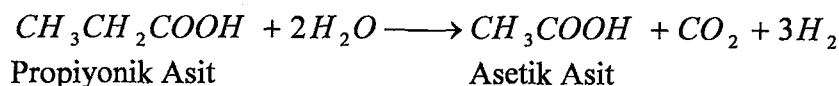
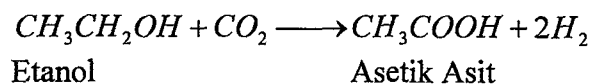
Şekil 1.1. Anaerobik Sistemlerin Substrat Giderim Mekanizması Ve Mikrobiyolojik İçerik

Grup 1 - Hidrolitik Bakteri: Bu bakteriler, kompleks organik moleküllerin (protein, selüloz, lignin, lipit), amino asit, glikoz, yağ asitleri ve gliserol gibi çözünebilir monomer moleküllere parçalanmasını sağlar. Sonraki bakteri grupları için bu monomerler gereklidir. Kompleks moleküllerin hidrolizi, selülaz, proteaz ve lipaz gibi hücre dışı enzimler tarafından katalizlenir. Hidrolitik faz nispeten yavaştır ve anaerobik sistemlerin hızını sınırlamaktadır.

Grup 2 - Fermentatif Asidojenik Bakteri: Asidojenik (asit-oluşturan) bakteri (*Clostridium* gibi), şekerleri, amino asitleri ve yağ asitlerini, organik asitlere (asetik, propiyonik, formik, laktik, bütirik asitler), alkollere ve ketonlara (etanol, metanol, gliserol, aseton), asetat, CO₂ ve H₂'ye dönüştürür. Asetat, karbonhidrat fermantasyonunun en temel ürünüdür. Bu ürünler bakteriler türleri ve kültür şartlarıyla (sıcaklık, pH, redox potansiyeli) değişiklik gösterirler.

Grup 3 - Asetojenik Bakteri: *Syntrobacter wolinii* ve *Syntrophomonas wolfei* gibi asetojenik bakteriler (asetat ve hidrojen üreten) yağ asitlerini ve alkolleri, metanojenler tarafından kullanılan karbondioksit, hidrojen ve asetata dönüştürür. Yağ asitlerinin dönüşümü için bu grubun düşük H_2 kısmi basıncına ihtiyacı vardır. Yüksek H_2 kısmi basıncı altında asetat oluşumu azaltılır ve metandan çok substratlar propiyonik, bütirik asit ve etanola dönüşür. Asetojenik bakterileri, metanojenik bakterilerden çok hızlı gelişiler (Bitton, 1994).

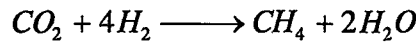
Asetojenik bakteriler tarafından etanol, propiyonik asit ve bütirik asiti asetik asite dönüştüren reaksiyonlar şunlardır:



Grup 4 – Metanojenler: Çevrede organik maddenin anaerobik çürütülmesiyle atmosfere her yıl 500-800 milyon ton metan verilir ve bu

fotosentezden çıkan organik maddenin %0.5'ini ifade etmektedir. Metanojenik bakteri otçul hayvanların iškembesinde veya dip çamurlarda doğal olarak bulunur. Bu grup hem gram-pozitif hem de gram-negatif bakterilerden meydana gelir. Metanojenik mikroorganizmalar atık suda çok yavaş gelişirler (35 °C'de 3 gün ve 10 °C'de 50 gün). Metanojenler iki alt kategoride bulunurlar.

Hidrojenotrofik metanojenler, karbondioksit ve hidrojeni kullanarak metan oluştururlar:



Hidrojen kullanan Metanojenler, uçucu asitlerin ve alkollerin asetata dönüşmesi için gerekli olan çok düşük seviyeli H_2 kısmi basıncın sağlanmasına yardım eder.

Asetoklastik (Asetotrofik) bakteriler asetatu metana ve CO_2 'e dönüştürür.



1.3.3.3. Aerobik Sistemler

Aerobik arıtım sistemleri hem evsel hem de endüstriyel atık suların arıtılmasında en çok kullanılan sistemlerden biridir. Arıtımı gerçekleştiren aerobik mikroorganizmaların askıda büyüme yada yapışık büyüme özelliğine sahip olduğu arıtma yöntemidir. Ülkemizde en genel kullanılan aerobik sistem aktif çamur sürecidir. Bu süreçte aerobik bakteriler, moleküler oksijen varlığında, organik maddelerin, son elektron alıcısı olarak oksijeni kullanarak oksitlenmelerini sağlamaktadırlar. Aktif çamur süreci, ilk defa 1900'lü yılların başında İngiltere'de atık suların arıtımı amacı ile uygulanmış ve 1940'lı yıllardan sonra kullanımı yaygınlaşmıştır. Aerobik sistemlerin boyar maddeleri parçalama yeteneği yoktur (Basibuyuk ve Forster, 1997a).

Boyar maddeler çok değişik alanlarda kullanılmakla birlikte en önemli kullanım alanlarından birisi tekstil endüstrisidir. Boyar maddeler miktar olarak bu sektörde kullanılan diğer kimyasallara oranla çok daha az kullanılmakla birlikte çok

az bir miktarı bile tekstil endüstrisi atık sularının daima renkli olmasına neden olmaktadır. Boyar maddeler yapı olarak her türlü çevre şartlarına karşı da dayanıklı olarak dizayn edilmektedir. Öte yandan gerek ülkemizde ve gerekse diğer ülkelerde bu sektörden kaynaklanan atık suların arıtımında yaygın olarak aktif çamur kullanılmaktadır.

Bir maddenin biyolojik arıtımda arıtılmasının temel aşamalarında biriside söz konusu maddenin canlı hücre tarafından adsorplanabilirliğidir. Hücre tarafından adsorplanabilenler hücre içine transfer olarak, hücre içinde gerçekleşecek olan metabolik ve/veya ko-metabolik faaliyetlerde yer alabilirler. Bu nedenle boya maddelerin canlı aktif çamur biyokütlesi tarafından adsorplanabilirliğinin ve buradan hareketle çeşitli kinetik parametrelerin incelenmesi boyar maddelerin arıtma süreci açısından önem taşımaktadır.

Genel olarak aktif çamur prosesinde *Pseudomonas*, *Zoogloea*, *Achromobacter*, *Flavobacterium*, *Nocardia*, *Bdellovibrio*, *Mycobacterium*, *Nitrosomonas* ve *Nitrobacter* türü bakteriler vardır. Bunlara ek olarak, çeşitli filamentli bakteriler de bulunabilmektedir (*Sphaerotilus*, *Beggiatoa*, *Thiotrix* ve *Leucothrix*). Bakterilerle birlikte protozoa ve rotiferler flokları oluşturmaktadırlar. Bu protozoa ve rotiferler flok üzerine tutunmamış askıdaki bakteri hücreleri ve çökmeyen küçük flok parçacıkları ile beslendikleri için arıtım sistemine katkıda bulunmaktadırlar. Çizelge.1.3'te bazı bakteri türleri ve fonksiyonları özetlenmiştir (Basibuyuk, 1998).

Çizelge 1.3. Bazı Bakteri Türleri Ve Fonksiyonları

Tür	Fonksiyon
<i>Pseudomonas</i>	Karbonhidrat giderimi, sümük üretimi, denitrifikasyon
<i>Zoogloea</i>	Sümük üretimi, flok oluşumu
<i>Bacillus</i>	Protein indirgenmesi
<i>Arthobacter</i>	Karbonhidrat giderimi
<i>Microthrix</i>	Yağ indirgenmesi, filamentli büyüme
<i>Nocardia</i>	Filamentli büyüme, köpük oluşumu
<i>Acinetobacter</i>	Fosfor giderimi
<i>Nitrosomonas</i>	Nitrifikasyon
<i>Nitrobacter</i>	Nitrifikasyon
<i>Achromobacter</i>	Denitrifikasyon

Basibuyuk (1998) bildirdiğine göre izole edilmiş bazı aerobik mikroorganizmalar azo boyar madde giderimini gerçekleştirebilmektedirler. Ama genel olarak aerobik arıtım sistemlerinin boyar madde arıtımındaki ana problemlerinden biri bakterilerin substrata alışamamalarıdır.

Aerobik sistemler atık sularda bulunan amonyağın oksitlenip sırasıyla nitrit ve nitrate dönüşümünü (nitrifikasyon) sağlamaktadır. Nitrifikasyon şartları pH 7,5-8,5 ve 20-25 °C' dir (Metcalf ve Eddy, 2003). Anaerobik renksizleştirme sırasında oluşan aromatik aminler aerobik sistemler yardımıyla oksitlenip parçalanabilmektedir (Nigam ve diğerleri, 1996; Robinson ve diğerleri, 2001; Banat ve diğerleri, 1996; Brown ve Laboureur, 1983; Basibuyuk ve Forster, 1997a).

1.3.3.4. Anoksik Sistemler

Anoksik arıtım ile nitrit (NO_2^-) ve nitrat (NO_3^-)'ın oksijensiz ortamda azot gazına (N_2) dönüşümünü sağlamak (denitrifikasyon) ve bu sayede atık sudaki azotun uzaklaştırılması sağlanmaktadır. Denitrifikasyon için gerekli çevre şartları, Nitrifikasyon için gerekli şartlarla hemen hemen aynıdır (Metcalf ve Eddy, 2003). Anaerobik renksizleştirme sırasında oluşan aromatik aminlerin nitrat indirgeyici bakteriler tarafından degradasyona uğradıkları da gösterilmiştir (Evans, 1988).

Vandevivere ve ark. (1998) bildirdiğine göre, anoksik şartlar altında nitrat olmadığı durumlarda, anaerobik şartlardaki gibi azo boyalar renksizleştirilebilmektedir (Chung ve diğerleri, 1992; Nigam ve diğerleri, 1996).

1.3.3.5. Diğer Sistemler

Tekstil atık sularının arıtımında kullanılan diğer sistemler, anaerobik-aerobik ardışık, anaerobik-aerobik akışkan yataklı, anaerobik statik reaktörlerdir (Loyd ve diğerleri, 1992; Lin ve Liu, 1994).

1.4. Adsorpsiyon İle Organik Kökenli Kirleticilerin Giderimi

Bir maddenin biyokütle tarafından adsorpsiyonuna biosorpsiyon denilmektedir. Biyolojik arıtım sistemleri bazı organik bileşikler için bir giderim

sistemi olmasına rağmen, biyolojik indirgenme ile ortaya çıkan maddeler tehlikeli olabilmektedir. Bununla birlikte biyolojik birikim yolu ile biyolojik olarak parçalanması mümkün olmayan bileşikler de giderime uğrayabilmektedirler. Sonuç olarak, biyolojik parçalanmaya dayanıklı organik moleküllerin mikrobiyal biyokütle tarafından biosorpsiyon prosesi ile atık sudan uzaklaştırılması, organik maddelerin atık sulardan uzaklaştırılmasında hali hazırda kullanılan işlemlere bir alternatif olarak yada bunları destekleyici bir işlem olarak önem kazanmaya başlamıştır (Aksu, baskıda). Biyolojik parçalanmaya dayanıklı organik maddelerin mikrobiyal kütle tarafından sorpsiyonu (biosorpsiyon) bir çok araştırmacı tarafından çalışmış ve çalışılmaktadır (Çizelge.1.4).

Çizelge 1.4. Bazı Organik Maddelerin Biosorpsiyon İle Giderimleri (Aksu, Baskıda)

Bio-sorban	Boyar Madde	Biosorpsiyon Kapasitesi Q_{max} (mg/g)
Ölü Aktif Çamur	Bazik Kırmızı 29	113,2
	Bazik Sarı 24	105,6
	Bazik Mavi 54	86,6
	Bazik Kırmızı 18	133,9
	Bazik Viyole 3	113,6
	Bazik Mavi 4	157,5
	Bazik Mavi 3	36,5
	Maxilon Kırmızı	123,2
Canlı Aktif Çamur		
<i>Aspergillus niger</i>	Fenol	0,5
Aktif Çamur	Fenol	166,6
Anaerobik Çamur	Fenol	245,0
Aktif Çamur	Lindane (pestisit)	1,6
<i>Escherichia coli</i>	Lindane (pestisit)	0,5

1.5. Adsorpsiyon İle Boyar Madde Giderimi

Adsorpsiyon atık su arıtımında sıklıkla kullanılan bir işlem olmamasına rağmen, arıtılmış atık suların daha iyi bir kaliteye sahip olması için ileri arıtım yöntemi olarak kullanılmaktadır. Ama gelecek vadede bir yöntem olarak, özellikle sıvı faz adsorpsiyonu, yani bir çözeltide bulunan bir maddenin adsorban tarafından seçici olarak adsorpsiyonu, askıda katı madde, koku, organik maddeler, ağır metal ve boyar madde gibi kirletici maddelerin gideriminde etkin bir yöntem olarak kabul edilmektedir (Wong ve diğerleri, 2004). Bu işlem toksik ve biyolojik parçalanmaya

dayanıklı (rekalsitrant) maddelerin gideriminde önemli bir yere sahiptir (Metcalf ve Eddy, 2003). Yüksek hacimlerdeki atık sularda bulunan düşük konsantrasyonlu kirleticilerin gideriminde etkin ve düşük maliyetli bir yöntem olması da tercih sebebi olmaktadır (Aksu ve Akpınar, 2001). Adsorpsiyonun önemli avantajlarından biri de, geleneksel atık su arıtma tesislerinden çıkan fazla çamur oluşumunun bu işlemde görülmemesidir (Ho ve McKay, 1999; Dakiky ve diğerleri, 2002).

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

Kağıt, plastik, yiyecek, kozmetik ve tekstil gibi sanayiler boyar maddeleri kullanarak ürünlerini renklendirmektedirler. Tekstil endüstrisinde; açık elyaf, iplik üretimi ve terbiyesi, dokunmuş kumaş terbiyesi , pamuklu tekstil ve benzerleri, yün yıkama, terbiye dokuma, örgü kumaş terbiyesi, halı terbiyesi, sentetik tekstil terbiyesi gibi kuruluşlar yer almaktadır. Dolayısıyla bu tür sanayilerden kaynaklanan atık sularda bulunan olarak en önemli kirletici içerik boyar maddelerdir. Bir çok boyar madde kompleks yapısından ve ksinebiyotik özelliğinden (ürünlerin dayanıklılığını arttırmak için boyar maddeler biyokimyasal parçalanmaya dayanıklı özellikte üretilmektedir) dolayı geleneksel atık su arıtım sistemleri ile uzaklaştırılamamaktadır. Boyar maddelerin sularda neden oldukları problemlerin bazıları şunlardır (Slokar ve Le Marechal, 1998; Robinson ve diğerleri, 2002, van der Zee ve diğerleri, 2001):

- Su yüzeyini güneş ışığının ve diğer gerekli maddelerin geçişini önleyecek şekilde kaplamaları ve bu nedenle fotosenteze aksi etkileri,
- Sedimentlerde anaerobik olarak parçalanmaları sonucu ortaya çıkan toksik özellikteki aminlerin oluşumu,
- Ulaştıkları ortamlardaki flora ve faunaya doğrudan ya da dolaylı etkileri.

Sulardan boyar maddelerin uzaklaştırılması için kimyasal, fiziksel, biyokimyasal metotlar uygulanmaktadır. Biyokimyasal olarak, boyar madde içeren

suların renksizleştirilmesi renge neden olan “- C = C -” ve “- N = N -” bağlarının parçalanması ile oluşur ki bu bağların parçalanması aromatik halkaların oluşması ile sonuçlanır (Slokar ve Le Marechal, 1998). Boyar madde kullanan endüstrilerde en geniş ve verimli fiziksel metot aktif karbon adsorpsiyonudur. Ama maliyeti çok yüksektir. Bu durum boyar madde gideriminden sonra aktif karbonun rejenerasyonunda gerekli olan kimyasal maddelerden kaynaklanmaktadır (Robinson ve diğerleri, 2002). Bu sorun bir çok araştırmacıyı alternatif adsorban çeşitleri bulmak için çalışmalar yapmaya itmiştir. Özellikle aerobik biyolojik arıtma sistemlerden çıkan fazla çamurun adsorban olarak kullanımı ile ilgili çalışmalar, bu maddenin adsorban olarak kullanımının aktif karbonla karşılaştırılabilecek kadar uygun olduğu gösterilmektedir (Basibuyuk ve Forster, 2003). Çizelge.1.5’te farklı adsorbanlar ve aktif çamurun, Maxilon Red BL-N boyar maddesi için maksimum adsorplama kapasiteleri verilmiştir.

Çizelge 1.5. Farklı Adsorbanların Maxilon Red Boyar Maddesi İçin Maksimum Adsorplama Kapasiteleri (Basibuyuk ve Forster, 2003)

Adsorban	Maksimum Adsorplama Kapasitesi (mg/g)
Karbon	790,60
Kil	326,70
Canlı Aktif Çamur	123,20
Mısır Koçanı	94,50
Bagasse ¹ özü	76,60

¹Şeker kamışı işlendikten sonra arta kalan kuru, lifli madde.

Aktif çamur, bir çok aerobik mikroorganizmanın birlikte yaşadığı bir karışımdır. Çamuru oluşturan organizma çeşitleri, atık suyun fiziksel ve kimyasal özelliklerine, çevre şartlarına göre değiştiğinden dolayı, aktif çamurun sabit bir yapı formülü, şekli ve karakteristiği yoktur. Bu durum aktif çamur ile yapılan çalışmaların en büyük handikabıdır. Tüm bu zorluklara rağmen bir çalışma sonraki bir çalışmaya örnek teşkil edebilmektedir. Yapılan araştırmalara göre kuru aktif çamurun yüzey alanı 40-140 m²/g aralığında olduğu bilinmektedir (aktif karbon 500-1400 m²/g) (Basibuyuk ve Forster, 2003; Basibuyuk ve Forster, 1997b).

Anaerobik çamur ise aerobik çamurlarda olduğu gibi mikroorganizma çeşitliliği ve baskınlığı kullandığı substrata ve çevre şartlarına bağlı olarak değişim gösterebilmektedir. Ama yine de aerobik çamurlara göre daha belirgin bir mikrobiyolojik içeriğe sahip olabilmektedir. Anaerobik çamurlardaki genel mikrobiyolojik içerik; hidrolitik, asitojen, asetojen ve metanojenlerdir (Şekil.1.1). Lakin hangi tür mikroorganizmaların çamur içerisinde baskın hale geleceğini substrat çeşiti ve çevre şartları (sıcaklık, pH gibi) belirlemektedir (Speece, 1996; Novaes, 1986). Talarposhti ve diğerleri (2001) tarafından yapılan bir çalışmada anaerobik reaktör ile boyar madde gideriminde, organik madde yüklemesinin artması ile renk gideriminin arttığını ama kimyasal oksijen ihtiyacı gideriminin etkilenmediğini, bu duruma adsorpsiyon işleminin neden olduğunu bildirilmiştir.

Adsorpsiyon ile renk giderimini etkileyen faktörlerden boyar madde ile ilgili olanlar: Molekül yapısı, moleküle bağlı grupların yerleri, boyar maddenin sudaki çözünürlüğü, boyar madde konsantrasyonudur. Bu faktörlere ek olarak, adsorban yüzey alanı, partikül büyüklüğü, sıcaklık, pH ve temas süresi de etkilemektedir (Robinson ve diğerleri, 2001). Nötr pH şartlarında anyonik boyar madde molekülü ile negatif yüklü aktif çamur yüzeyi arasındaki elektriksiz itim gücü adsorpsiyonu aksi yönde etkilemektedir (Al Duri, 1996). Boyar maddelerin aktif çamur ile adsorpsiyonu, boyar madde özelliklerine bağlıdır (moleküler yapı ve molekül sayısı, boyar madde yapısının içerisinde bulunan diğer değişkenler gibi) (Basibuyuk ve Forster, 2003). Boyar maddenin yapısı hidroksi, nitro ve azo grupları içeriyorsa adsorpsiyon artış, sülfanik asit grupları içeriyorsa azalma göstermektedir. Suda iyi çözünen boyar maddeler daha az adsorbe olurlar. Buna en iyi örnek asidik boyar maddelerdir. Çözünürlükleri sülfonlanma derecesi ile doğru orantılıdır. Azo boyar maddeler için de aynı durum söz konusudur. Mono azo boyar maddeler az, diazo boyar maddeler ise monoazo, antrakınon, trioetoksazin ve phthalocyanineslere oranla daha fazla adsorplanabilmektedirler. Buna göre reaktif boyar maddeler az, disperse ve direct boyar maddeler çok adsorbe olabilmektedirler. Adsorplanma molekül ağırlığı ile de doğru orantılıdır. Asidik boyar maddelerin renklendirici grupları negatif yüklü olduğu için, normal pH şartlarında yüzey yükü negatif olan aktif çamura adsorbe olamamaktadırlar. Asidik boyar maddelerin adsorpsiyonu sülfonik

asit gruplarının varlığı ile de alakalıdır. Bazik boyaların ise aktif çamur tarafından adsorplanmaları, renklendirici gruplarının içerdiği kükürt, azot ve oksijen elementlerinden hangisinin katyonik grup olduğu önem taşımaktadır (adsorplanma kapasitesi $S > N > O$ sırasına göredir) (Churchley ve diğerleri, 2000; Al Duri, 1996, Yu ve diğerleri, 2004; Chu ve Chen, 2002a, Dohanyos ve diğerleri, 1978).

Ülkemizde hali hazırda atık su arıtımında aerobik sistemler ve özellikle aktif çamur sistemi kullanılmaktadır. Bu tür sistemlerde kirletici madde giderimi biyokimyasal süreçler yardımıyla gerçekleşmektedir. Biyolojik sistemlerinde kirletici madde giderimine yardımcı olan en önemli mekanizma, biyokütle tarafından sorpsiyondur (Guellil ve diğerleri, 2001). Bu mekanizmada kirletici maddenin mineralizasyonu söz konusu değildir. Bu tür uzaklaştırma işlemlerine genel olarak biyoeliminizasyon denmektedir (Basibuyuk ve Forster, 2003). Bu nedenlerle adsorpsiyon işleminin mekanizmasını kavramak hem halihazırda kullanılan atık arıtma sistemlerinin doğasını hem de başlı başına bir arıtma yöntemi olarak adsorpsiyonu daha iyi anlamak ve daha verimli kullanmak için gereklidir.

Avrupa Birliği çevre yönetmeliklerine (Direktif 91/271, Birleşik Krallık, U.K., 1997 tarihli çevre politikası) göre renk parametresi öncelikli kirletici olarak kabul edilmektedir ve atık sulardan renk uzaklaştırılması zorunlu bir işlemdir (Robinson ve diğerleri, 2002). Ama ülkemizdeki yönetmeliklerde şu an için atıksulardan rengin (boyar maddelerden kaynaklanan) uzaklaştırılmasıyla ilgili bir şart yoktur. Yönetmeliklerimizde sadece kıta içi su kaynaklarının sınıflarına göre kalite kriterleri, rekreasyon amacıyla kullanılan kıyı ve deniz sularının sağlaması gereken standart değerler ve deniz suyunun genel kalite kriterleri ile ilgili olarak renk parametresi önemlidir. Ama boyar maddelerin giderimi ile ilgili bir şart yoktur (Türk Çevre Mevzuatı Cilt:II, 1999). Ülkemizin hali hazırda Avrupa Birliği'ne giriş için gerekli şartları sağlamaya çalıştığı göz önünde tutulacak olunursa, Avrupa Birliği'nin çevre kirliliği ile ilgili standartları ülkemizi yakından ilgilendirmektedir.

Bu çalışmada, atık sulardan boyar madde uzaklaştırılması için hem düşük maliyetli hem de verimli bir yöntem geliştirilmesi esnasından yola çıkılarak hali hazırda ülkemizde kullanılan atık su arıtım tesislerinin boyar madde giderimindeki

etkileri de anlaşılmış ve aynı zamanda aerobik ve anaerobik çamurun birer adsorban olarak boyar madde adsorplamadaki durumları incelenmiş olunacaktır.



2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Mikrobiyal biyokütle tarafından kimyasalların alınması ve akümülayonu biosorpsiyon olarak tanımlanmaktadır. Ölü bakteri, maya ve mantar hücreleri boyar madde içeren atık suların renksizleştirilmesi amacıyla kullanılmaktadır (Walker ve Weatherley, 2000).

Tekstil boyar maddeleri ile mikroorganizmalar arasındaki etkileşim boyar maddenin kimyasına ve mikrobiyal biyokütlenin özgün kimyasına bağlıdır. Mikroorganizmaların türlerine ve boyar maddeye bağlı olarak farklı birleşme oranları ve kapasiteleri gözlenmektedir. Bazı boyar maddelerin mikrobiyal türler ile birleşmesi için özel afiniteye sahip oldukları söylenebilir. Örneğin; termotolerant etanol üreten bir maya olan *K. marxianus* biyokütlesinin ağır metallerle karşı özel bir yüksek afinite gösterdiği gözlenmiştir (Robinson ve diğerleri, 2001).

Mikrobiyal büyüme ve yaşamı için uygun olamayan şartlarda da biosorpsiyon etkin bir çözüm olarak sunulmaktadır. (Walker ve Weatherley, 2000; Robinson ve diğerleri, 2001).

Boyar madde uzaklaştırılması işleminde adsorban olarak kullanmak üzere araştırılmış olan bir çok madde vardır (Çizelge.2.1). Boyar maddelerin ve adsorbanların fiziksel, kimyasal özelliklerine ve çevre şartlarına göre adsorpsiyonun verimi ve hızı değişiklik göstermektedir.

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

Paç ға ve Brown (1986) yaptıkları çalışmada aktif çamur tarafından boyar maddenin adsorplanabildiğini belirtmişlerdir.

Basibuyuk ve Forster (2003) tarafından bildirildiğine göre, Pagga ve Taeger (1994) tekstil boyar maddelerinin aktif çamur ile arıtımında adsorpsiyonun ana proses olduğunu belirtmişlerdir.

Çizelge 2.1. Boyar Madde Uzaklaştırılması İşleminde Kullanılan Bazı Adsorbanlar

Adsorbat	Adsorban	Kaynak
Basic Yellow 21	Hurma salkımı	Nassar ve Magdy, 1997
Basic Red 22		
Basic Blue 3		
Cibacron Yellow C-2R	Buğday sapı	Slokar ve Le Marechal, 1998
Cibacron Red C-2G	Elma posası	
Cibacron Blue C-R		
Remazol Black B		
Remazol Red RB		
Reactive Blue 2	Kurutulmuş aktif çamur	Aksu, 2001
Reactive Yellow 2		
Basic Blue 3	Kurutulmuş aktif çamur	Chu ve Chen, 2002a
Basic Violet 3		
Basic Red 18		
Basic Yellow 24		
Basic Red 29		
Basic Blue 47		
Basic Blue 54		
Acid Green 25	Chitosan (Kitin polimeri)	Wong ve diğer., 2004
Acid Orange 10		
Acid Orange 12		
Acid Red 18		
Acid Red 73		
Reactive Brilliant Blue KN-R	Reçine	Yu ve diğer., 2004
Reactive Brilliant Orange K-GN		
Reactive Brilliant Red K-2BP		
Acid Anthraquinone Blue		
Acid Turquoise Blue 2G		
Methylene Blue	Kanalizasyon Çamuru	Otero ve diğer., 2003

Kennedy ve diğerleri (1992) canlı anaerobik çamurun klorofenollerini adsorplaması hakkında yaptıkları çalışmada pozitif sonuç elde etmişlerdir. Metotlar kısmında belirttiklerine göre biyolojik parçalanmanın etkisini önlemek için anaerobik çamurun daha önce klorofenol giderimine adapte etmediklerini belirtmişlerdir.

Nassar ve Magdy (1997) yaptıkları araştırmada bazik boyar maddelerin (Basic Yellow 21, Basic Red 22, BasicBlue 3) hurma salkımı tarafından adsorplandığını bulmuşlardır. Basic Yellow için 327 mg/g, Basic Red için 180 mg/g, Basic Blue için 92 mg/g olarak maksimum adsorplama kapasitelerini bulmuşlardır.

Magdy ve Daifullah (1998) şeker endüstrisi çamurunun Basic Red 22 boyar maddesini maksimum adsorplama kapasitesini 519 mg/g olarak bulmuşlardır.

Namasivayam ve diğerleri (1998) muz özünün Direct Red ve Acid Brilliant Blue boyar maddeleri için maksimum adsorplama kapasitesini sırasıyla 5,93, 4,42 mg/g olarak bulmuşlardır.

McKay ve diğerleri (1999) Saranin (Basic Red) boyar maddesi için ağaç kabuğu, pirinç kabuğu, pamuk atığı, saç ve kömür için maksimum adsorplanma kapasitesini sırasıyla 1119, 838, 875, 190 ve 120 mg/g olarak, Methylene Blue (Basic Blue) boyar maddesi içinse yine sırasıyla 914, 312, 277, 158 ve 250 mg/g olarak bulmuşlardır.

Khatti ve Singh (2000) Neem (tropik bir ağaç türü, Hindistan) talaşının Crystal Violet ve Methylene Blue boyar maddeleri için maksimum adsorplama kapasitelerini sırasıyla 91,56, 84,93 mg/g olarak bulmuşlardır.

Talarposhti ve diğerleri (2001) çift aşamalı anaerobik dolgu yataklı bir sistemde boyar madde gideriminin organik yükleme hızının artması ile renk azalımının gözlemlendiği ama kimyasal oksijen ihtiyacı gideriminde bir değişiklik olmadığı, bu durumun organik yükleme hızının artmasına bağlı olarak akımın artması ile reaktör içerisinde karışım etkinliğinin artması ile adsorpsiyon işleminin önem kazandığına bağlanmışlardır.

Namasivayam ve diğerleri (2001) hindistancevizi lifinin Acid violet, Acid brilliant blue, Rhodamine B ve Methylene blue boyar maddelerini maksimum adsorplama kapasitelerini sırasıyla 7,34, 5,57, 94,73, 120,43 mg/g olarak bulmuşlardır.

Ledakowicz ve diğerleri (2001) Acid Blue 40 boyar maddesinin canlı aktif çamur tarafında ı adsorplanma kapasitesinin, ölü aktif çamura göre daha iyi olduğunu bildirmişlerdir.

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

Aksu ve Akpınar (2001) kurutulmuş anaerobik çamurun Cr^{+6} ağır metalini adsorpladığını bulmuşlardır. Çalışmalarında anaerobik çamurun ağır metal adsorpsiyonu işleminde adsorban olarak kullanımının ilk defa kendilerinin yaptıklarını da belirtmişlerdir.

Robinson ve diğerleri (2002) 5 farklı reaktif boyar maddenin (Cibacron Yellow C-2R, Cibacron Red C-2G, Cibacron Blue C-R, Remazol Black B ve Remazol Red RB) buğday samanı ve elma posası tarafından adsorpsiyonu ile ilgili çalışmalarında adsorban olarak her iki maddenin etkin kullanılabileceklerini göstermişlerdir.

Fu ve Viraraghavan (2002) Congo Red boyar maddesinin (anyonik) *Aspergillus niger* biyokütlesi tarafından adsorplanabildiğini göstermişlerdir. Çalışmada kurutulmuş biyokütlenin ($Q_{max}=14,72$ mg/g), canlı biyokütleyle ($Q_{max}=12,10$ mg/g) göre daha fazla adsorplama kapasitesi olduğunu bulmuşlardır.

Özacar ve Şengil (2003) Reactive Blue 114, Reactive Yellow 64 ve Reactive Red 124 boyar maddelerinin alunit tarafından maksimum adsorplanma kapasitelerinin sırasıyla 170,7, 236,0 ve 153,0 mg/g olarak bulmuşlardır.

Annadurai ve diğerleri (2003) ısıtılmış işlemde geçirilmiş atık aktif çamurun Rhodamine 6G boyar maddesini adsorpladığını göstermişlerdir.

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

Waranusantigul ve diğerleri (2003) *Spirodela polyrrhiza* (bir tür su mercimeği) biyokütlesinin Methylene Blue boyar maddesini adsorplayabildiğini göstermişlerdir.

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

Wong ve diğerleri (2004), Acid Green 25, Acid Orange 10, Acid Orange 12, Acid Red 18, Acid Red 73 boyar maddelerinin chitosan (bir tür kitin polimeri) tarafından sırasıyla 645,1 mg/g, 922,9 mg/g, 973,33 mg/g, 693,2 mg/g, 728,2 mg/g maksimum adsorplama kapasitelerini bulmuşlardır.

Burada belirtilen tüm çalışmalarda araştırmacılar boyar madde gideriminde yerel olarak bol bulunan maddeleri (toprak türü, tarımsal atıklar, endüstri atıkları gibi) adsorban olarak denemişlerdir. Bu sayede adsorpsiyon işleminin maliyetini arttıran en önemli etken olan adsorban maliyetini azaltmayı başarmışlardır.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

Çalışmada kullanılmış olan aktif çamur (flok yapısında) Adana PEPSİ Meşrubat Dolum Fabrikası'nın uzun havalandırmalı aktif çamur biyolojik arıtım tesisinden alınmıştır. Anaerobik çamur (granül yapıda) ise Adana Efes Pilsen Fabrikası'nın üst akışlı anaerobik çamur örtü biyolojik arıtım tesisinden temin edilmiştir. Her iki çamur da deneylerden önce saf su ile 5 defa yıkanmıştır. Basic Blue 41 ($\lambda=609$ nm) boyar maddesi ise Ciba firmasından temin edilmiştir.

3.2. Metotlar

Kullanılan aktif ve anaerobik çamurun askıda katı madde miktarı Standart Metotlara (1995) göre bulunmuştur. Boyar madde ölçümleri spektrofotometrik (Bausch and Lomb, Spectronic 21 model spektrofotometre) olarak daha önceden belirlenmiş ve maksimum absorbans veren dalga boyu olan 609 nm'de yapılmıştır. Absorbans 0,7 değerini aştığı hallerde, numune seyreltilerek tekrar okunmuştur.

3.3. Adsorpsiyon Çalışmaları

Aktif çamur için yapılan adsorpsiyon testleri 1 litrelik beher içerisine karıştırılarak konulan 250'şer mililitrelik çamur ve boyar madde çözeltilerinin jar testi cihazı ile sürekli karışım (50 rpm) sağlanması ile yapılmıştır. Karışımın hacmi 500 ml olup, bu karışımdaki aktif çamur askıda katı madde konsantrasyonu 1250 mg/l (0,625 gram adsorban) olacak şekilde ayarlanmıştır. Testler 20°C'de sabit sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir.

Anaerobik çamur için yapılan adsorpsiyon testleri 250 mililitrelik erlenler içerisine karıştırılarak konulan 100'er mililitrelik çamur ve boyar madde çözeltilerinin mekanik çalkalayıcı yardımı (50 rpm) ile sürekli karışım sağlanması ile yapılmıştır. Karışımın hacmi 200 ml olup, bu karışımdaki anaerobik çamur askıda katı madde konsantrasyonu 3000 mg/l (0,6 gram adsorban) olacak şekilde ayarlanmıştır. Testler 14°C'de sabit sıcaklıkta 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, 20 dakika) duru fazın spektrofotometre ile ölçülmesi ile bulunmuştur.

Kullanılan boyar maddenin her iki çamur tarafından adsorplanıp adsorplanmadığının anlaşılması için başlangıçta hazırlık testleri yapılmıştır. Bu testler 50 mg/l konsantrasyonuna haiz olan boyar madde çözeltisi çamur çözeltileri ile 160 dakika boyunca temas ettirilmesi ile gerçekleştirilmiştir.

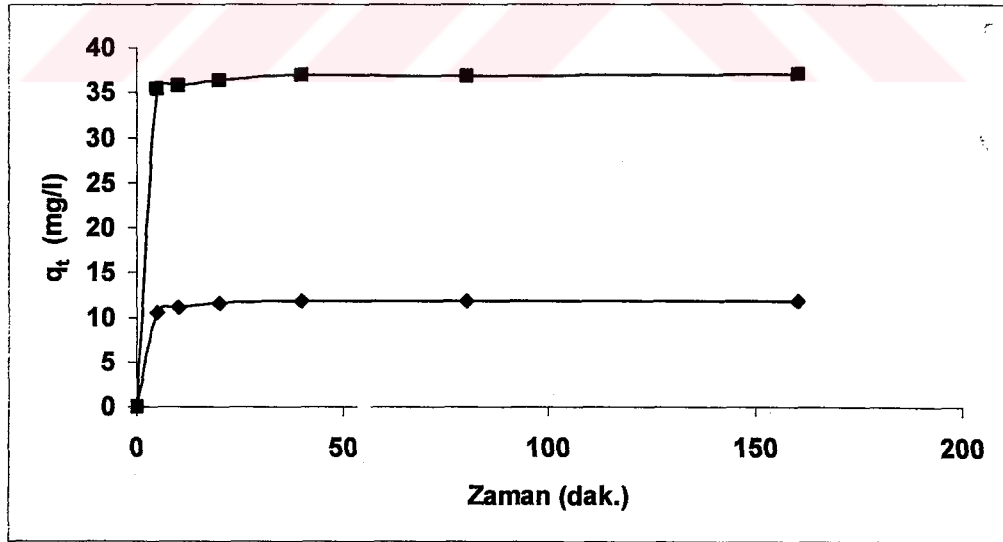
3.4. Uygunluk Analizleri

Adsorpsiyon çalışmalarında izotermelere, kinetik modellere ve diğer 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. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Başlangıç Adsorpsiyon Testleri

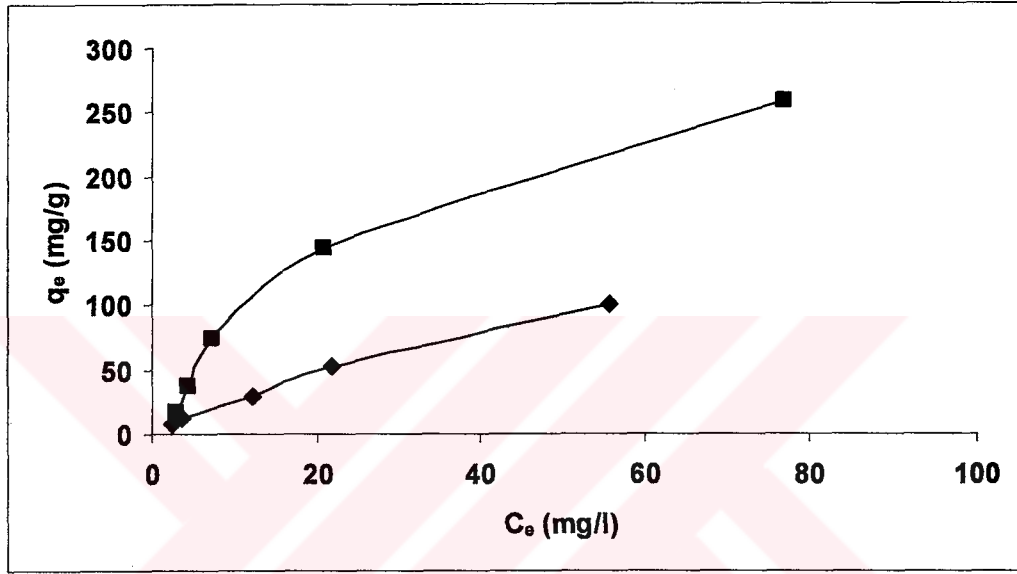
Yapılan başlangıç adsorpsiyon deneylerinde Basic Blue 41 (BB41) ($C_0=50$ mg/l) bazik boyar maddesinin her iki çamur tarafından da adsorplanabildiği görülmüştür (Şekil.4.1). Bazik boyar madde yüzey yükünün pozitif olması ve aktif çamur yüzeyinin negatif yüklü olması boyar maddenin aktif çamur tarafından iyi bir şekilde adsorplandığı bilinmektedir. Aynı zamanda bazik boyar maddeler renklendirici gruplarının pozitif yüklü yapıda olmasından dolayı katyonik boyar maddeler olarak da bilinmektedirler. (Basibuyuk ve Forster, 2003; Aksu ve Akpınar, 2001). Anaerobik çamurun aynı boyar madde için adsorplama kapasitesinin ($Q_{max}=232,6$ mg/g) aktif çamura ($Q_{max}=437,0$ mg/g) göre nispeten daha düşük olduğu görülmüştür. Bu durumun anaerobik çamur yüzey alanının aktif çamur yüzeyine oranla daha düşük olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Her iki çamur için de, ilk 40 dakika içerisinde dengeye neredeyse tamamıyla ulaşıldığı görülmüştür.



Şekil 4.1. Başlangıç Adsorpsiyon Grafikleri ($C_0=50$ mg/l)
(■) Aktif Çamur, (♦) Anaerobik Çamur

4.2. Adsorpsiyon İzotermi

Çeşitli başlangıç konsantrasyonlarına sahip boyar madde çözeltilerinin her iki çamur ile 160 dakikalık temas süresinden sonra elde edilen veriler yardımıyla boyar maddenin izoterm katsayıları elde edilmiştir. Temel adsorpsiyon izotermi grafikleri Şekil.4.2’de gösterilmiştir.



Şekil 4.2. Temel adsorpsiyon izotermi (■) Aktif Çamur, (◆) Anaerobik Çamur

Aktif ve anaerobik çamur için Langmuir ve Freundlich izotermine uygunluk durumu korelasyon katsayısı (R) ile bulunmuştur. Korelasyon katsayısı 0 ile 1 arasında değerler almakta ve korelasyon katsayısının bire yaklaştıkça uygunluğun artmakta olduğu bilinmektedir (Basibuyuk ve Forster, 2003; Chiou ve Li, 2002; Berthouex ve Brown, 2002). Her iki çamur için de Freundlich izotermine göre daha uygun olduğu bulunmuştur. Liversidge ve diğerleri (1997) aynı boyar maddenin (BB41) keten tohumu (linseed) tarafından adsorpsiyonunun Langmuir izotermine daha uygun olduğunu belirtmişlerdir.

Aktif çamurun Langmuir izotermine (Şekil.4.3) olan uygunluğu ($R=0,9300$) anaerobik çamurun aynı izoterm uygunluğuna ($R=0,9663$) oranla daha düşüktür. Anaerobik çamurun maksimum adsorplayabileceği boyar madde miktarı (Q_{max}) 232,6 mg/g'dır. Aktif çamurun ise $Q_{max}=437,0$ mg/l olarak bulunmuştur. Bulunan

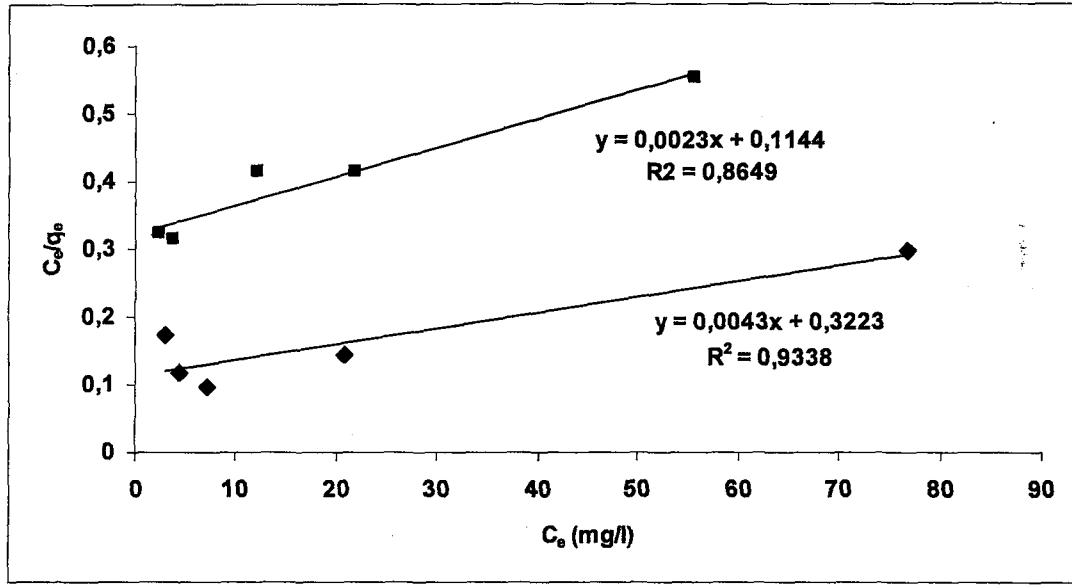
Langmuir izoterm sabitleri diğer bazı çalışmaların da sonuçlarıyla karşılaştırılabilmesi amacıyla Çizelge.4.1 verilmiştir.

Boyutsuz R_L katsayısı anaerobik çamur için başlangıç boyar madde konsantrasyonları 25, 50, 100, 200 ve 400 mg/l için sırasıyla 0,750, 0,599, 0,428, 0,273, 0,158 olarak hesaplanmıştır. Aktif çamur için ise R_L katsayısı, sırasıyla, 0,666, 0,500, 0,333, 0,200 ve 0,111 bulunmuştur. Bu değerler Çizelge.1.1'e göre incelendiğinde anaerobik ve aktif çamur ile BB41 boyar maddesinin adsorpsiyonu elverişlidir sonucuna ulaşılmaktadır.

Çizelge 4.1. Langmuir İzotermi Katsayıları

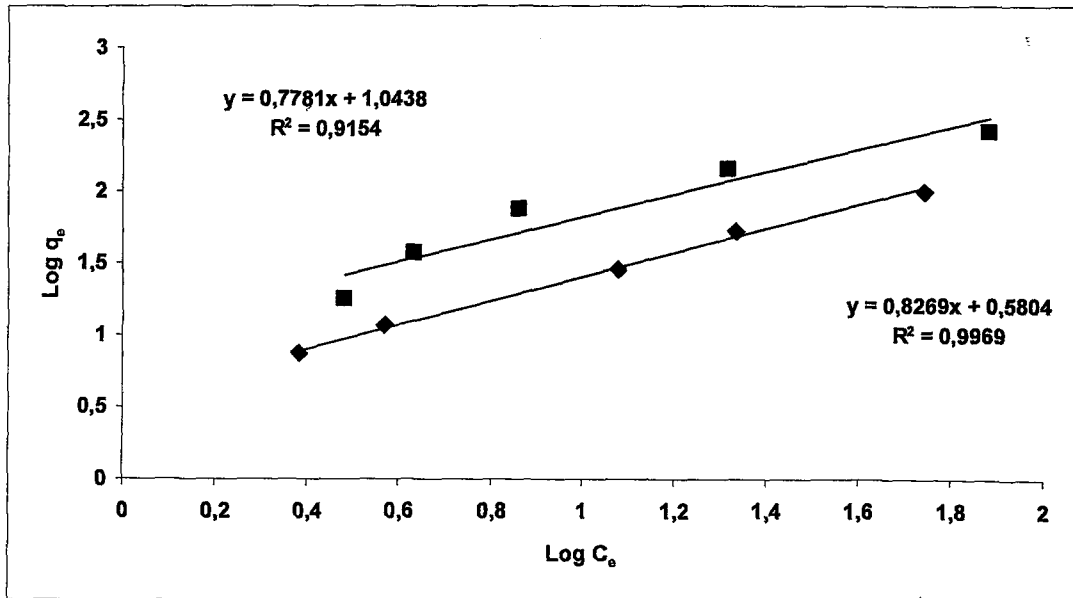
Adsorban	Boyar Madde	Langmuir izotermi			
		K_L (l/g)	a_L (l/mg)	Q_{max} (mg/g)	R
Chitosan ¹	Reactive Red 189	267,76	0,146	1834	1,00
Hurma Salkımı ²	Basic Blue 3	30,722	0,336	91,33	0,998
Keten Tohumu ³	Basic Blue 41	3,63	0,0063	572,95	0,989
Canlı Aktif Çamur ⁴	Maxilon Red BL-N	6,97	0,057	123,2	0,9945
Kuru Aktif Çamur ⁵	Reactive Blue 2	1,675	0,0067	250,0	0,9989
Anaerobik Çamur ⁶	Basic Blue 41	3,103	0,013	232,6	0,9663
Aktif Çamur ⁶	Basic Blue 41	8,74	0,020	437,0	0,9300

Kaynaklar: ¹Chiou ve Li (2003), ²Nassar ve Magdy (1997), ³Liversidge ve diğer. (1997), ⁴Basibuyuk ve Forster (2003), ⁵Aksu, (2001), ⁶Bu Çalışma



Şekil 4.3. Langmuir İzoterm Grafikleri (■) Aktif Çamur, (◆) Anaerobik Çamur

Langmuir izotermine olan uygunluk gibi anaerobik çamurun Freundlich izotermine (Şekil.4.4) uygunluğu ($R=0,9984$) aktif çamurun uygunluğa ($R=0,9567$) göre daha iyidir. Her iki çamur içinde n değerinin birden büyük olduğu görülmüştür. Bu durum BB41 bazık boyar maddesinin her iki çamur tarafından da etkin olarak adsorplanabildiğini işaret etmektedir. Çizelge.4.2'de Freundlich izotermi katsayıları ve diğer bazı çalışmaların sonuçları ile karşılaştırılması verilmiştir.



Şekil 4.4. Freundlich İzoterm Grafikleri (■) Aktif Çamur, (◆) Anaerobik Çamur

Çizelge 4.2. Freundlich İzotermi Katsayıları

Adsorban	Boyar Madde	Freundlich izotermi		
		$K_f(l/g)$	n	R
Chitosan ¹	Reactive Red 189	1147	15,0	0,7436
Hurma Salkımı ²	Basic Blue 3	53,42	7,79	0,9934
Kuru Aktif Çamur ³	Basic Blue 2	1,40	1,16	1,000
Anaerobik Çamur ⁴	Basic Blue 41	3,806	1,209	0,9984
Aktif Çamur ⁴	Basic Blue 41	11,06	1,285	0,9567

Kaynaklar: ¹Chiou ve Li (2003), ²Nassar ve Magdy (1997), ³Aksu, (2001),
⁴Bu Çalışma

4.3. Adsorpsiyon Kinetiği

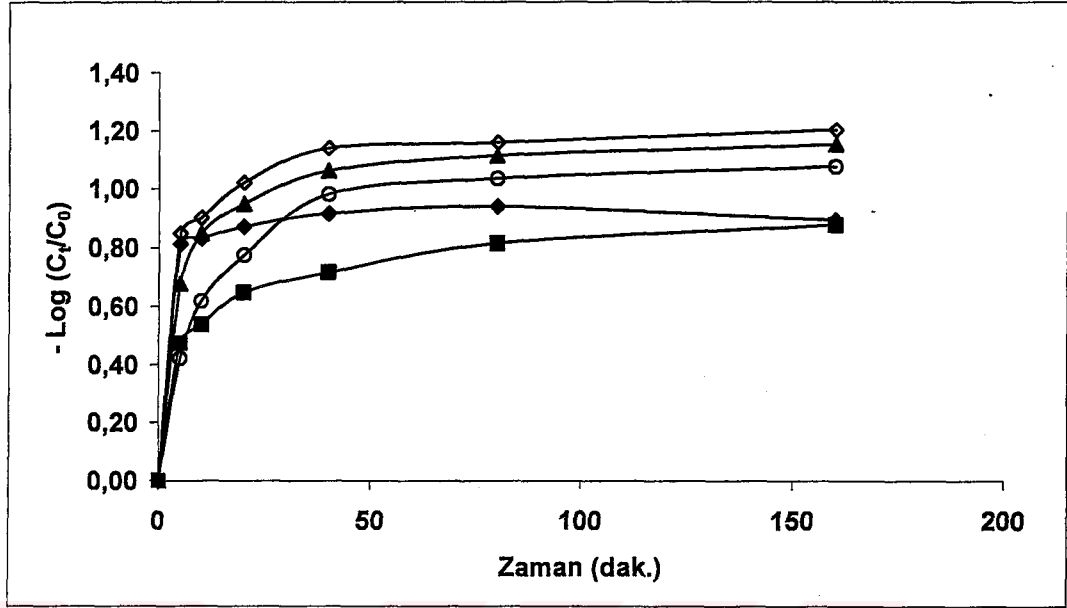
4.3.1. Adsorpsiyon Hızını Etkileyen Basamaklar

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 birçok araştırmacı tarafından da rapor edilmiştir (Chu ve Chen, 2002a; Basibuyuk ve Forster, 2003). Film difüzyonu hız katsayıları Çizelge.4.3’de karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

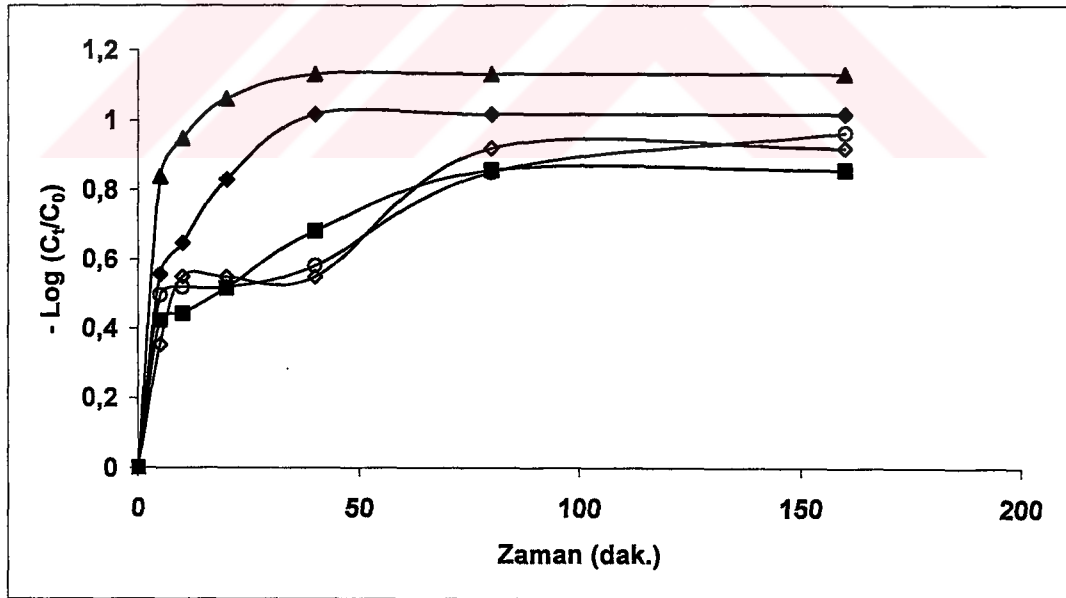
Çizelge 4.3. Film Difüzyonu Hız Katsayıları ($k=dakika^{-1}$)

Adsorban	Boyar Madde	Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonu (mg/l)				
		25	50	100	200	400
Canlı Aktif Çamur ¹	Maxilon Red BL-N	0,0038	0,0011	-	-	-
Anaerobik Çamur ²	Basic Blue 41	0,0647	0,0948	0,055	0,0519	0,0442
Aktif Çamur ²	Basic Blue 41	0,083	0,085	0,090	0,0619	0,054

Kaynaklar: ¹Basibuyuk ve Forster (2003), ²Bu çalışma



Şekil 4.5. Film Difüzyonu (Aktif Çamur)
 (◆) 25 mg/l, (▲) 50 mg/l, (◇) 100 mg/l, (○) 200 mg/l, (■) 400 mg/l



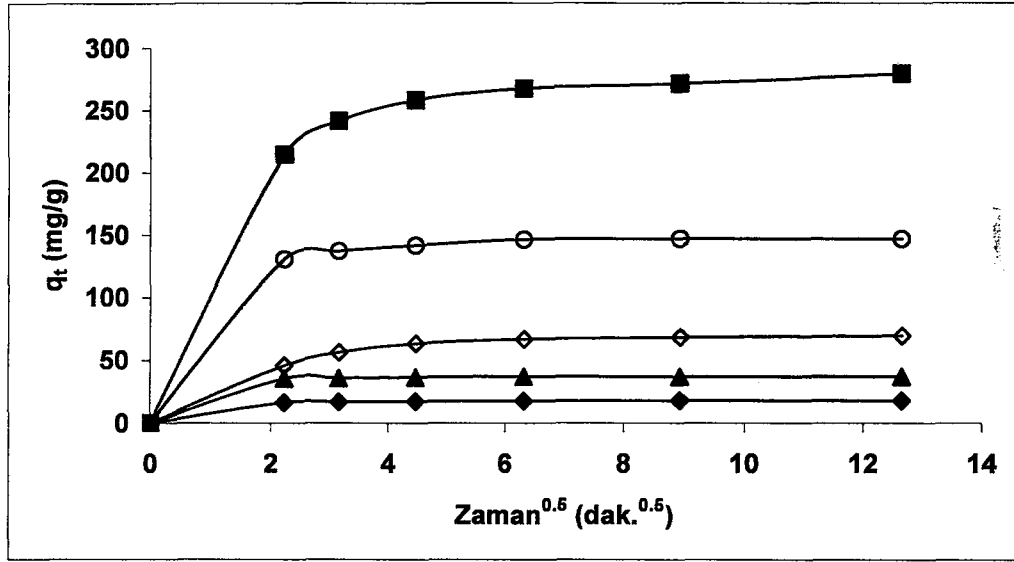
Şekil 4.6. Film Difüzyonu (Anaerobik Çamur)
 (◆) 25 mg/l, (▲) 50 mg/l, (◇) 100 mg/l, (○) 200 mg/l, (■) 400 mg/l

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 için difüzyonun etkisi ve hız katsayısı hesaplanır. Bu lineer kısmın yardımı ile elde edilen parçacık içi difüzyonu hız sabitleri Çizelge.4.4'te karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Görüldüğü üzere başlangıç boyar madde konsantrasyonu arttıkça parçacık içi difüzyon hız sabiti de artış göstermektedir. Böyle bir durumu Waranusantigul ve diğerleri de (2003) belirtmişlerdir. Buldukları sonuçta başlangıç boyar madde konsantrasyonu 300 mg/l den 500 mg/l ye çıkarken parçacık içi difüzyon hız sabitinin 1,00 mg/g.dak.^{0.5} dan 3,26 mg/g.dak.^{0.5} ya arttığını görmüşlerdir.

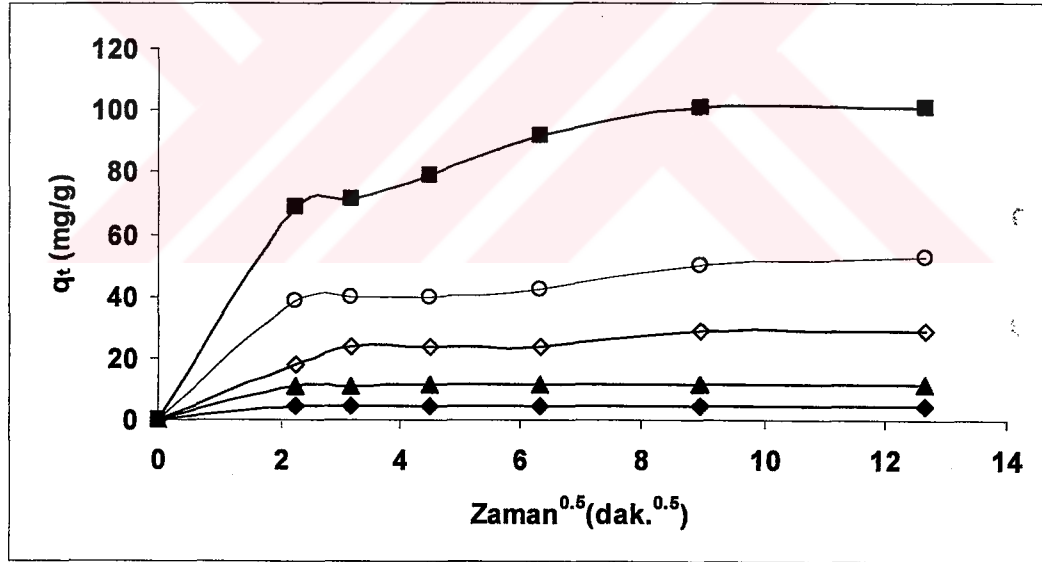
Çizelge 4.4. Parçacık İçi Difüzyon Hız Sabitleri (k_p) (mg/g dakika^{0.5})

Adsorban	Boyar Madde	Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonu (mg/l)				
		25	50	100	200	400
Kuru Aktif Çamur ¹	Basic Yellow 24	-	2,347	3,916	5,656	-
Anaerobik Çamur ²	Basic Blue 41	0,0535	0,4268	2,2496	2,4543	4,4313
Aktif Çamur ²	Basic Blue 41	0,1751	1,1047	1,6732	14,627	15,919

Kaynaklar: ¹Chu ve Chen (2002b), ²Bu çalışma



Şekil 4.7. Parçacık İçi Difüzyon Etkisi (Aktif Çamur)
(♦) 25 mg/l, (▲) 50 mg/l, (◊) 100 mg/l, (○) 200 mg/l, (■) 400 mg/l



Şekil 4.8. Parçacık İçi Difüzyon Etkisi (Anaerobik Çamur)
(♦) 25 mg/l, (▲) 50 mg/l, (◊) 100 mg/l, (○) 200 mg/l, (■) 400 mg/l

4.3.2. Kinetik Modeller

Bir adsorpsiyon sisteminin kinetiği incelenirken birinci dereceden (Eşitlik.1.9 ve Şekil.4.9-10), yalancı ikinci dereceden (Eşitlik.1.10 ve Şekil.4.11-12) ve ikinci dereceden (Eşitlik.1.11 ve Şekil.4.13-14) hız kinetiği modellerine uygunluğuna

bakılmaktadır (Aksu, 2001; Benguella ve Benaissa, 2002; Basibuyuk ve Forster, 2003).

Çizelge 4.5. Birinci Dereceden Hız Katsayıları ($k_{1,ad}$) (dakika⁻¹)

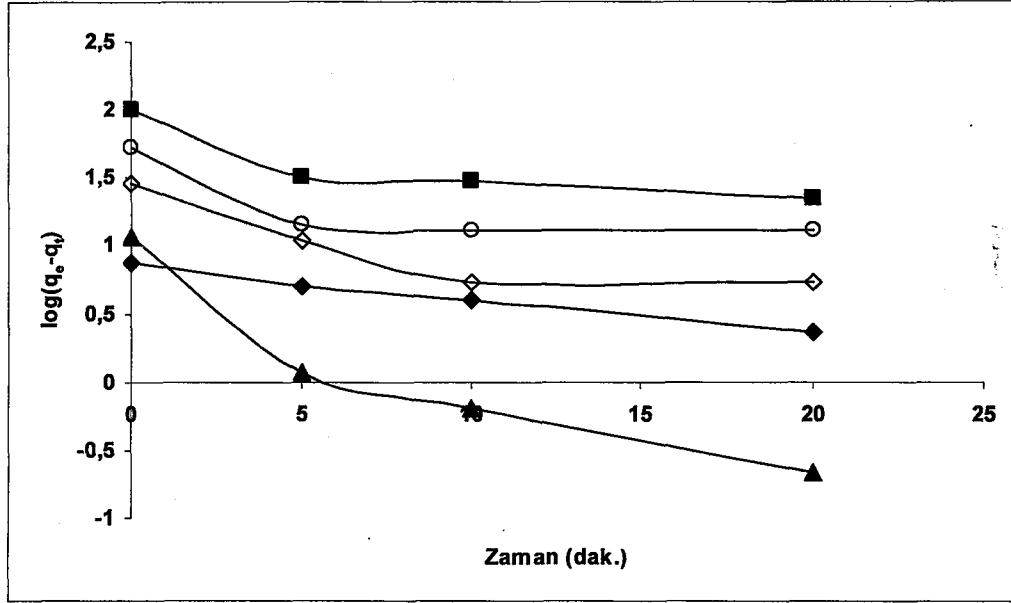
Adsorban	Boyarmadde	Başlangıç Boyarmadde Konsantrasyonu (mg/l)				
		25	50	100	200	400
Anaerobik Çamur	Basic Blue 41	0,0578	0,1831	0,0792	0,0573	0,0651
	R	0,9946	0,9258	0,8495	0,7124	0,8282
Aktif Çamur	Basic Blue 41	0,1391	0,1540	0,1510	0,1160	0,0727
	R	0,7711	0,9063	0,8530	0,9527	0,8554

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

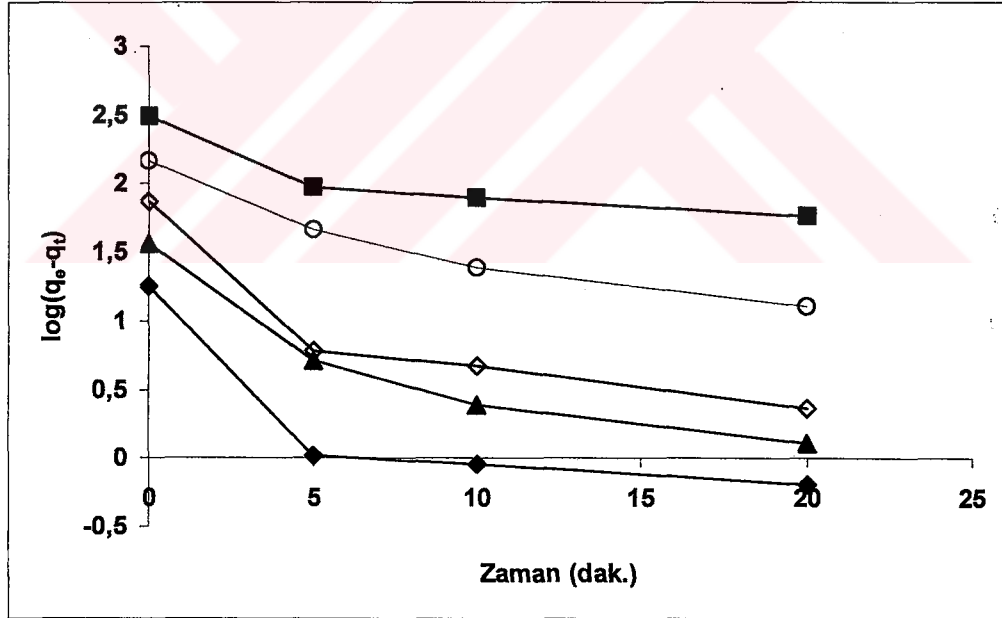
Adsorban	Boyarmadde	Başlangıç Boyarmadde Konsantrasyonu (mg/l)				
		25	50	100	200	400
Anaerobik Çamur	Basic Blue 41	0,0157	0,2296	0,0076	0,0024	0,0016
	R	0,9943	0,9809	0,8772	0,7345	0,9177
Aktif Çamur	Basic Blue 41	0,0671	0,0377	0,0199	0,0036	0,0006
	R	0,9145	0,9994	0,9891	0,9988	0,9459

Çizelge 4.7. Yalancı İkinci Dereceden Hız Katsayıları ($k_{2,ad}$) (g/mg.dakika)

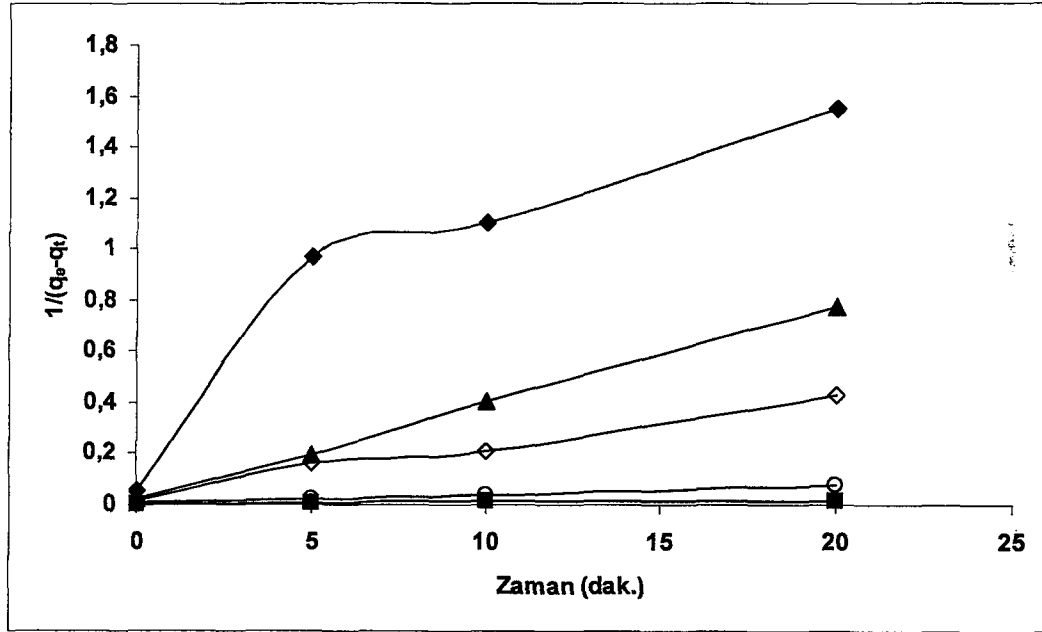
Adsorban	Boyarmadde	Başlangıç Boyarmadde Konsantrasyonu (mg/l)				
		25	50	100	200	400
Anaerobik Çamur	Basic Blue 41	0,3495	0,2535	0,0095	0,0044	0,0030
	R	0,9985	1	0,9984	0,9981	0,9993
Aktif Çamur	Basic Blue 41	0,1797	0,0965	0,0421	0,0085	0,0030
	R	1	1	1	0,9999	0,9999



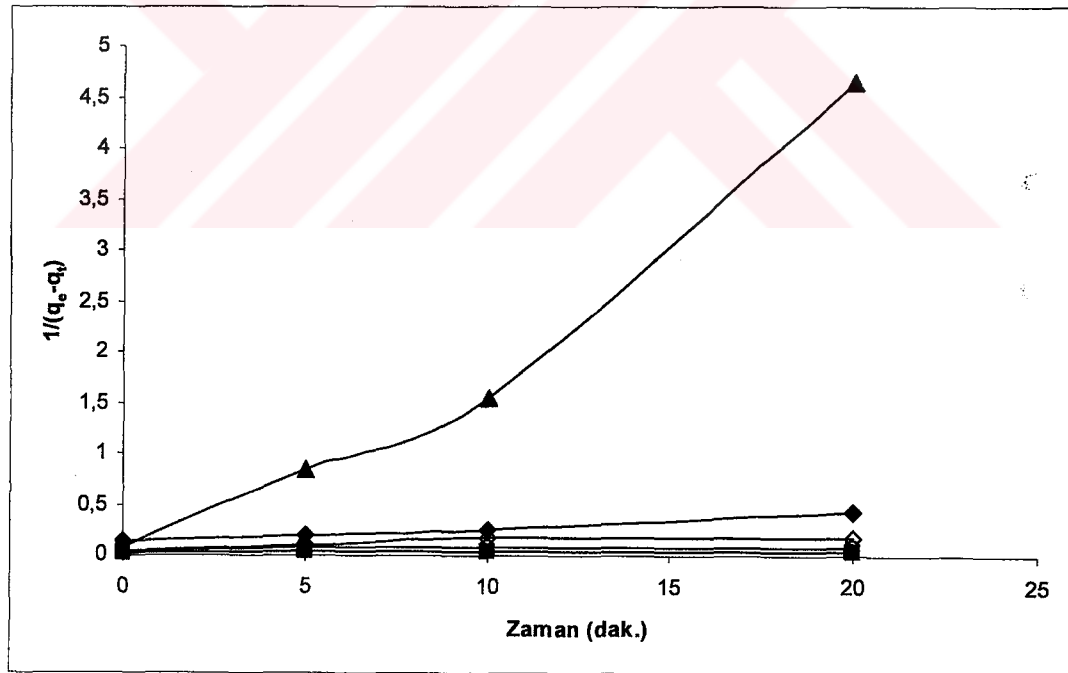
Şekil 4.9. Birinci Dereceden Hız Grafikleri, Anaerobik Çamur
(◆) 25 mg/l, (▲) 50 mg/l, (◈) 100 mg/l, (○) 200 mg/l, (■) 400 mg/l



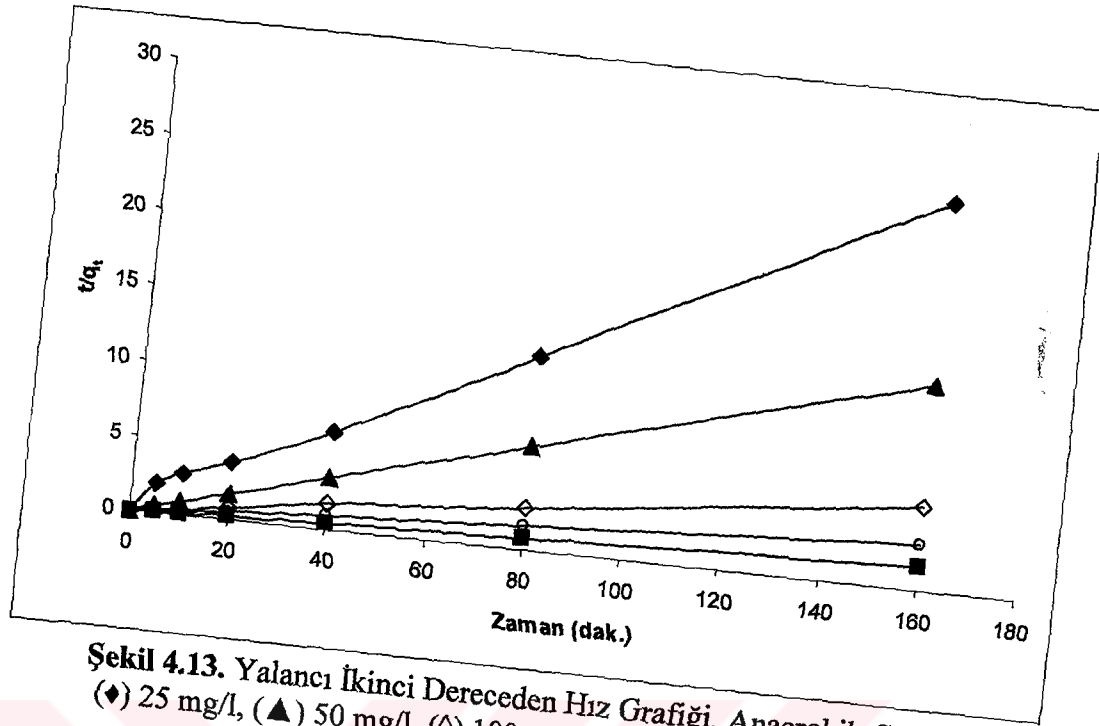
Şekil 4.10. Birinci Dereceden Hız Grafikleri, Aktif Çamur
(◆) 25 mg/l, (▲) 50 mg/l, (◈) 100 mg/l, (○) 200 mg/l, (■) 400 mg/l



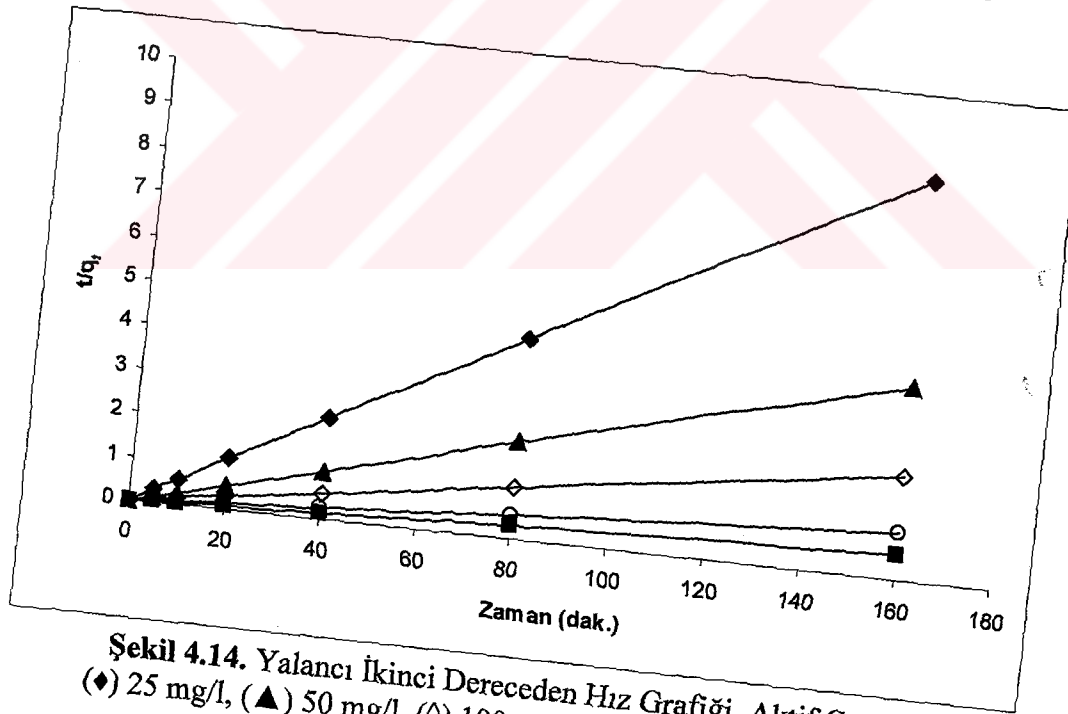
Şekil 4.11. İkinci Dereceden Hız Grafikleri, Anaerobik Çamur
 (◆) 25 mg/l, (▲) 50 mg/l, (◈) 100 mg/l, (○) 200 mg/l, (■) 400 mg/l



Şekil 4.12 İkinci Dereceden Hız Grafikleri, Aktif Çamur
 (◆) 25 mg/l, (▲) 50 mg/l, (◈) 100 mg/l, (○) 200 mg/l, (■) 400 mg/l



Şekil 4.13. Yalancı İkinci Dereceden Hız Grafiği, Anaerobik Çamur
(◆) 25 mg/l, (▲) 50 mg/l, (◈) 100 mg/l, (○) 200 mg/l, (■) 400 mg/l



Şekil 4.14. Yalancı İkinci Dereceden Hız Grafiği, Aktif Çamur
(◆) 25 mg/l, (▲) 50 mg/l, (◈) 100 mg/l, (○) 200 mg/l, (■) 400 mg/l

Elde edilen bulgulara göre, kinetik modeller arasında bu sisteme en iyi uyan modelin yalancı ikinci dereceden hız modeli olduğu anlaşılmaktadır (Çizelge.4.5, 4.6, 4.7). İkinci dereceden modelin korelasyon katsayıları da her ne kadar iyiye de yalancı ikinci dereceden modelinki daha iyi olduğu gözükmemektedir. Çizelge.4.8’ de yalancı ikinci dereceden hız katsayıları ve diğer çalışmalarla karşılaştırılmaları gösterilmiştir.

Çizelge 4.8. Yalancı İkinci Dereceden Hız Katsayıları Ve Diğer Çalışmalarla Karşılaştırılması ($k_{2,ad}$) (g/mg.dakika)

Adsorban	Boyarmadde	Başlangıç Boyarmadde Konsantrasyonu (mg/l)				
		25	50	100	200	400
Canlı Aktif Çamur ¹	Maxilon Red BL-N	0,0020	0,0015	-	-	-
Kuru Aktif Çamur ²	Reaktif Blue 2	19,02	9,16	4,98	3,11	-
Anaerobik Çamur ³	Basic Blue 41	0,3495	0,2535	0,0095	0,0044	0,0030
Aktif Çamur ³	Basic Blue 41	0,1797	0,0965	0,0421	0,0085	0,0030

Kaynaklar: ¹Basibuyuk ve Forster (2003), ²Aksu (2001), ³Bu çalışma

4.4. Yalancı İzotermeler

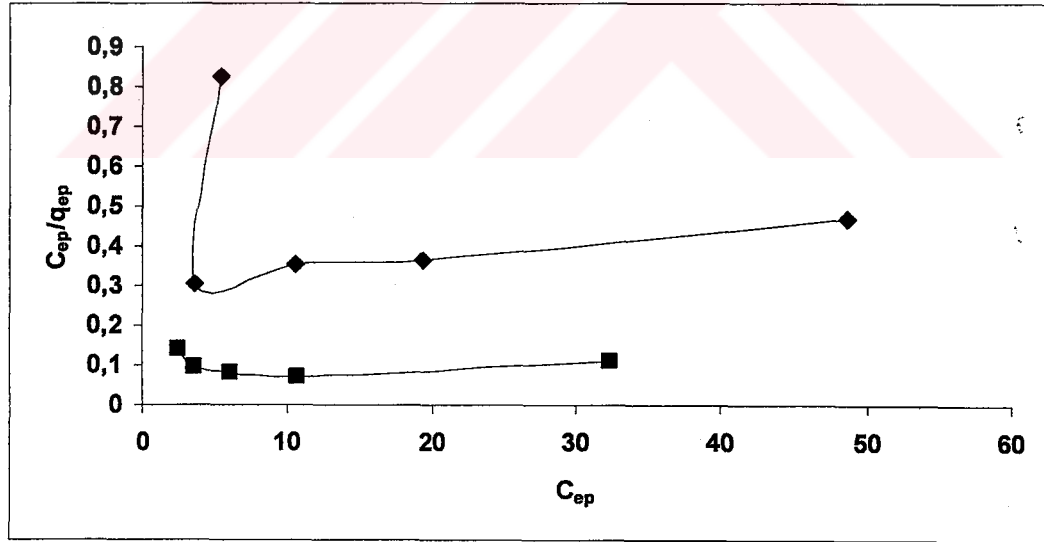
Adsorban kapasitesi, adsorban yüzeyini ve adsorbata olan yatkınlığını (afinite) açıklayan ve denge çalışmaları ile bulunan izoterm katsayılarının yardımı ile ortaya konmaktadır. Bir çok durumda denge kapasitesi bilinmemektedir, diğer taraftan bazı adsorpsiyon sistemlerinde dengeye ulaşmak uzun süreler almaktadır. Örneğin, Asit Kırmızısı gibi asidik boyarmaddelerin aktif karbon tarafından adsorplanması işleminde dengeye ulaşma zamanı 21 gün almaktadır (Choy ve diğerleri, 1999). Ama, yalancı ikinci dereceden hız denklemi sayesinde etkili adsorpsiyon 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 diğerleri, 2004).

Adsorpsiyon hızı yalancı ikinci dereceden hız eşitliğine uyan sistemler için yalancı izotermelerden de bahsetmek olasıdır (Ho ve Wang, 2004). Bu çalışmadaki adsorpsiyon işlemi her iki çamur için de böyle bir durum arz etmekte olduğu için

yalancı izotermeler (Şekil.4.15 ve Şekil.4.16) hesaplanmıştır ve gerçek izotermelerle (Şekil.4.3 ve Şekil.4.4) karşılaştırılması Çizelge.4.9’da verilmiştir. Bu verilere göre gerçek izotermelerin yalancı izotermelere göre daha uygun olduğu bulunmuştur. Ho ve Wang (2004) ise yaptıkları çalışmada kadmiyumun odunsu eğrelti otuna adsorplanmasını araştırmışlardır ve yalancı izotermelerin gerçek izotermelerle karşılaştırıldıklarında uygunluklarının çok yüksek olduğunu belirtmişlerdir. Bu çalışmada ise gerçek ve yalancı izotermeler karşılaştırıldığında anaerobik çamur için en uygun izotermelerin gerçek izotermeler, aktif çamur içinse en uygun izotermi yalancı Freundlich izotermi ($R=0,9714$) olduğu görülmüştür.

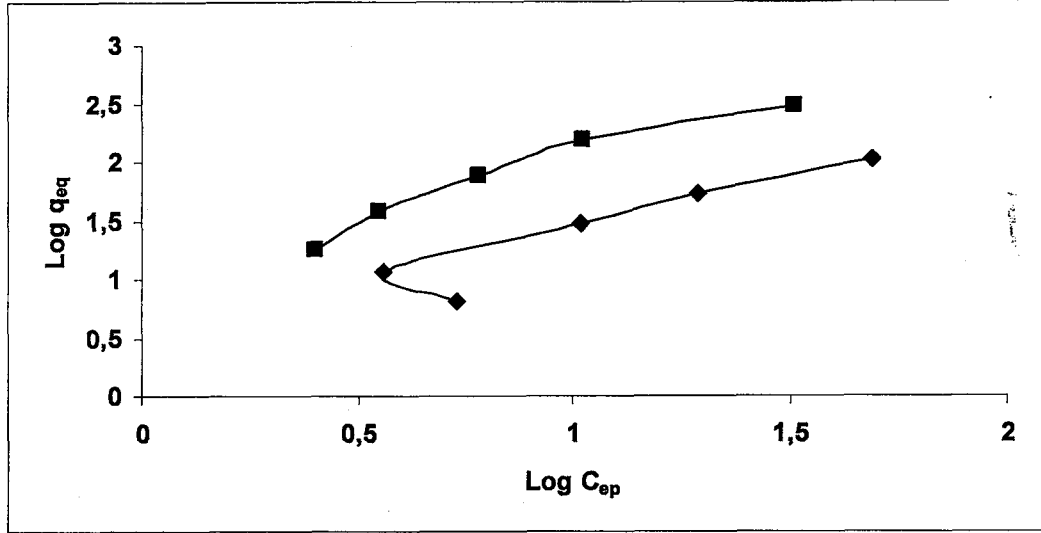
Çizelge 4.9. Yalancı Ve Gerçek İzotermelerin Karşılaştırılması

Adsorban	Langmuir		Freundlich	
	Gerçek	Yalancı	Gerçek	Yalancı
	R	R	R	R
Anaerobik Çamur	0,966	0,087	0,998	0,936
Aktif Çamur	0,930	0,003	0,9567	0,9714



Şekil 4.15. Yalancı Langmuir İzoterm Grafikleri

(■) Aktif Çamur, (♦) Anaerobik Çamur



Şekil 4.16. Yalancı Freundlich İzoterm Grafikleri
(■) Aktif Çamur, (◆) Anaerobik Çamur

4.5. Adsorpsiyon Termodinamiği

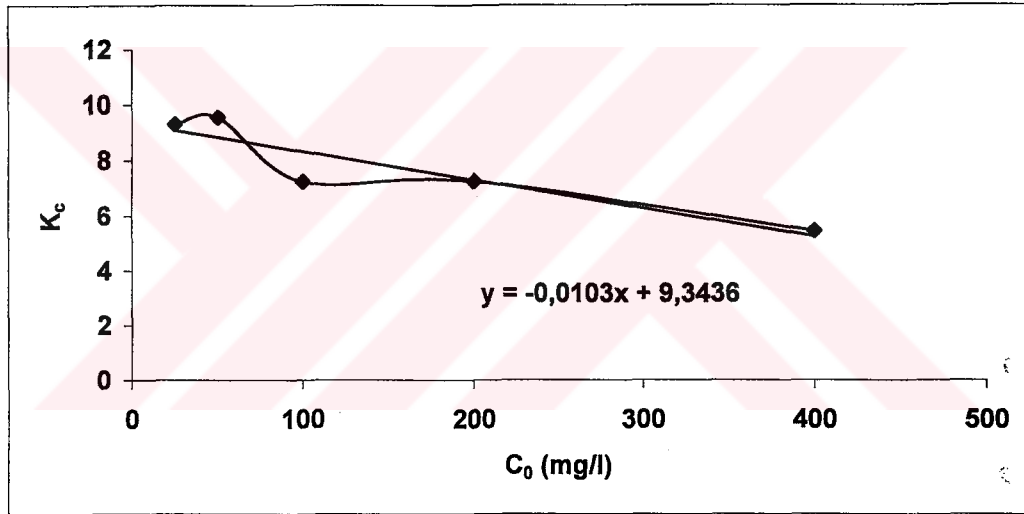
Termodinamiksel yönden adsorpsiyon işlemini incelemek işlemin uygulanabilirliği açısından önemlidir. İşlemin Gibbs serbest enerjisinin negatif çıkması adsorpsiyonun kendiliğinden meydana gelmesini işaret etmektedir (Aksu, 2002; Ho, 2003).

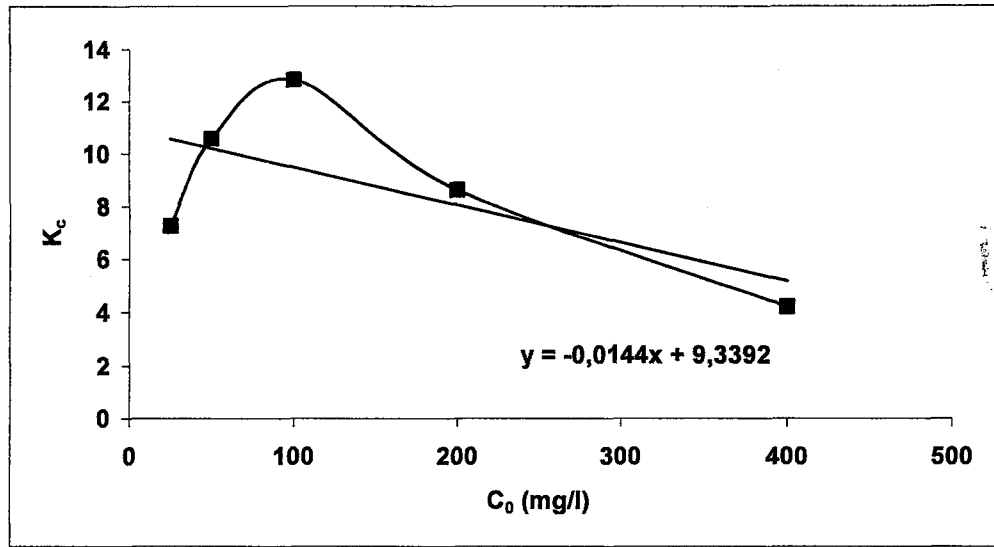
Eşitlik.1.14 yardımı ile elde edilen K_c denge sabitlerinin başlangıç boyar madde konsantrasyonlarına karşı grafiğe geçirilmeleriyle oluşan doğrunun (Şekil.4.17-18) kesim noktası K_c^0 değerini verecektir. Bu değer Eşitlik.1.15'de yerine konularak Gibbs serbest enerjileri bulunacaktır. Bu çalışma için bulunan Gibbs serbest enerjileri her iki çamur için de negatif bulunmuştur. Yani boyar maddenin her iki çamur tarafından adsorplanması işlemi sisteme dışardan hiçbir enerji eklemesi olmadan meydana gelebilmektedir. Çizelge.4.10'da bu çalışmanın sonuçları ile diğer bazı çalışmaların sonuçlarının karşılaştırılması verilmiştir.

Çizelge 4.10. Gibbs Serbest Enerjileri

Adsorban	Adsorbat	ΔG^0 (kJ/mol)	T (Sıcaklık °K)
Aktif karbon ¹	Methyl violet	-3,2	289
Odunsu eğrelti otu ²	Basic Red 13	-11,1	303
Neem lif tozu ³	Brilliant green	-7,15	300
Fuller's earth ⁴	Methylene blue	-27,34	298
Anaerobik Çamur ⁵	Basic Blue 41	-5,33	287
Aktif Çamur ⁵	Basic Blue 41	-5,44	293

Kaynaklar: ¹Dai, 1998; ²Ho ve diğerleri, baskıda; ³Bhattacharyya ve Sarma, 2003;
⁴Atun ve diğerleri, 2003, ⁵Bu çalışma

Şekil 4.17. K_c⁰ Sabitinin Bulunması (Anaerobik Çamur)



Şekil 4.18. K_c^0 Sabitinin Bulunması (Aerobik Çamur)

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu çalışmada aşağıda verilen sonuçlara ulaşılmıştır:

1. Canlı aktif ve anaerobik çamurun Basic Blue 41 (BB41) boyar maddesini adsorplama kabiliyetleri incelenmiş olup her iki çamurunda etkin birer adsorban oldukları görülmüştür. Bununla birlikte BB41 bazik boyar maddesini aktif çamurun anaerobik çamura oranla daha iyi adsorpladığı ve maksimum adsorplama kapasiteleri sırasıyla 437,0 ve 232,6 mg/g oldukları bulunmuştur.
2. BB41 boyar maddesinin hem aktif çamur ($R=0,957$, $K_f=11,06$, $n=1,285$) hem de anaerobik ($R=0,998$, $K_f=3,806$, $n=1,209$) çamur tarafından adsorpsiyonu Freundlich izotermine daha iyi uymaktadır.
3. BB41 boyar maddesinin her iki çamur tarafından da adsorpsiyonunun hızları yalancı ikinci dereceden hız denkleminde uyduğu görülmüştür.
4. Yalancı ikinci dereceden hız denkleminde ve katsayılarından yola çıkarak hesaplanan yalancı izotermiler ile gerçek izotermiler karşılaştırıldığında, anaerobik çamur için en uygun izotermilerin gerçek izotermiler, aktif çamur içinse en uygun izotermin yalancı Freundlich izotermi ($R=0,9714$) olduğu görülmüştür.
5. Her iki işlemde termodinamik açıdan incelendiğinde hem anaerobik (-5,33 kJ/mol) hem de aktif (-5,44 kJ/mol) çamurun BB41 boyar maddesini adsorplamalarında Gibbs serbest enerjilerinin negatif değerde oldukları yani her iki adsorpsiyon işleminin de kendiliğinden gerçekleşebildiği bulunmuştur.

Yukarıda belirtilen sonuçlar ışığında, özellikle aktif çamur arıtım sistemlerinde BB41 boyar maddesinin gideriminde ana işlemin biosorpsiyon olduğu, anaerobik arıtım sistemlerinde ise BB41 boyar maddesinin gideriminde biosorpsiyonun yardımcı bir işlem olduğu görüşüne varılmıştır.

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

1. Farklı sıcaklıkların etkilerinin incelenmesi.
2. Desorpsiyon çalışmaları ile tutulan boyar maddelerin tekrar kolayca bırakılıp bırakılmayacağının araştırılması.

3. Adsorpsiyon kolonlarının kurulup tam bir uygulanabilirlik çalışmalarının yapılması.
4. Adsorpsiyon sonrası ortaya çıkan adsorban/adsorbat bileşimine haiz olan atık çamurun nihai uzaklaştırılması.
5. Her iki çamurun da değişik boyar maddeleri adsorplama kapasitelerinin incelenmesi.
6. Özel çalışmalar yardımı ile çamur yapılarının ayrıntılı incelenmesi.
7. Geleneksel atık su arıtım tesislerinde adsorpsiyonun etkisinin tam olarak izlenebilmesi için laboratuvar ölçekli modellerin geliştirilmesi.
8. Biyofilm sistemlerde adsorpsiyonun etkisinin incelenmesi.

KAYNAKLAR

- AKSU, Z., (Baskıda). Application Of Biosorption For The Removal Of Organic Pollutants: A Review. Process Biochemistry.
- AKSU, Z. ve AKPINAR, D., 2001. Competitive Biosorption Of Phenol And Chromium(VI) From Binary Mixtures Onto Dried Anaerobic Activated Sludge. Biochemical Engineering Journal, 7:183-193.
- AKSU, Z. ve DÖNMEZ, G., 2003. A Comparative Study On The Biosorption Characteristics Of Some Yeasts For Remazol Blue Reactive Dye. Chemosphere, 50(8):1075-1083.
- AKSU, Z., 2001. Biosorption Of Reactive Dyes By Dried Activated Sludge: Equilibrium And Kinetic Modelling. Biochemical Eng. J., 7:79-84.
- AKSU, Z., 2002. Determination Of The Equilibrium, Kinetic And Thermodynamic Parameters Of The Batch Biosorption Of Nickel(II) Ions Onto *Chlorella vulgaris*. Process Biochemistry, 38:89-99.
- AKSU, Z., ÇALIK, A., DURSUN, A. Y., DEMIRCAN, Z., 1999. Biosorption Of Iron(III)-Cyanide Complex Anions To *Rhizopus arrhizus*: Application Of Adsorption Isotherms. Process Biochem., 34:483-491.
- AKSU, Z., YENER, J., 2001. A Comparative Adsorption/Biosorption Study Of Mono-Chlorinated Phenols Onto Various Sorbents. Waste Management, 21:695-702, 2001.
- AL DURI, B., 1996. Adsorption Modelling And Mass Transfer. G. McKay, editor. Use Of Adsorbents For The Removal Of Pollutants From Wastewaters, CRC Press, s.133-173.
- ANNADURAI, G., JUANG, R. S., YEN, P.S. VE LEE, D.J., 2003. Use Of Thermally Treated Waste Biological Sludge As Dye Absorbent. Advances in Environmental Research, 7(3):739-744.
- ATUN, G., HISARLI, G., SHELDRIK, W.S., MUHLER, M., 2003. Adsorptive removal of methylene blue from colored effluents on fuller's earth. J. Colloid Interf. Sci. 261, 32-39.

- BANAT, I., NIGAM, P., SINGH, D. and MARCHANT, R., 1996. Microbial Decolorization Of Textile Dye-Containing Effluents: A Review. *Bioresource Technology*, 58: 217-227.
- BASIBUYUK, M. and FORSTER, C. F., 1997a. The Use Of Sequential Anaerobic/Aerobic Process For The Biotreatment Of A Simulated Dyeing Wastewater. *Environmental Technology*, 28: 843-845.
- BASIBUYUK, M. and FORSTER, C. F., 2003. An Examination of Adsorption Characteristics of a Basic Dye (Maxilon Red BL-N) On To Live Activated Sludge System. *Process Biochem.*, 38:1311-1316.
- BASIBUYUK, M. and FORSTER, C. F., 1997b. An Examination Of The Treatability Of A Simulated Textile Wastewater Containing Maxilon Red BL-N. *Process Biochemistry*, 32(6):523-527.
- BASIBUYUK, M., 1998. Biological Treatment of A Simulated Textile Wastewater. Doktora Tezi, University of Birmingham, Birmingham, England.
- BAŞER, İ. ve İNANICI, Y., 1990. Boyarmadde Kimyası. Marmara Üni. Yayın No:482, İstanbul, 214s.
- BAYAT, B., 2002. Comparative Study Of Adsorption Properties Of Turkish Fly Ashes: I. The Case Of Nickel(II), Copper(II) And Zinc(II). *Journal of Hazardous Materials*, 95(3): 251-273.
- BENGUELLA, B. and BENAİSSA, H., 2002. Cadmium Removal From Aqueous Solutions By Chitin: Kinetic And Equilibrium Studies. *Water Res.*, 36:2463-74.
- BERTHOUEX, P. M., BROWN, L .C., 2002. Statistics For Environmental Engineers. Lewis Pub., CRC Press, USA, e-book.
- BHATTACHARYYA, K.G., SARMA, A., 2003. Adsorption characteristics of the dye, brilliant green, on neem leaf powder. *Dyes and Pigments* 57, 211-222.
- BITTON, G., 1994. Wastewater Microbiology. Wiley-Liss Inc., New York, 450s.
- BROWN, D. and LABOUREUR, P., 1983. The Degradation Of Dyestuffs: Part I – Primary Degradation Under Anaerobic Conditions. *Chemosphere*, 12: 396-404.

- CHIOU, M.-S., LI, H.-Y., 2002. Equilibrium And Kinetic Modeling Of Adsorption Of Reactive Dye On Cross-Linked Chitosan Beads. *Journal of Hazardous Materials*, 93(2): 233-248.
- CHIOU, M.-S., LI, H.-Y., 2003. Adsorption Behavior Of Reactive Dye In Aqueous Solution On Chemical Cross-Linked Chitosan Beads. *Chemosphere*, 50:1095-1105.
- CHOI, Y. -S. and CHO, J. -H., 1996. Color Removal From Dye Wastewater Using Vermiculite. *Environmental Technology*, 17: 1169-1180.
- CHOY, K.K.H., MCKAY, G., PORTER, J. F., 1999. Sorption Of Acid Dyes From Effluents Using Activated Carbon. *Resour. Conserv. Recycl*, 27:57-71.
- CHU, H. C. and CHEN, K. M., 2002a. Reuse of Activated Sludge Biomass: I. Removal of Basic Dyes From Wastewater by Biomass. *Process Bio.*, 37:595-600.
- CHU, H. C. and CHEN, K. M., 2002b. Reuse of Activated Sludge Biomass: II. The Rate Processes for The Adsorption of Basic Dyes on Biomass. *Process Bio.*, 37 : 1129-1134.
- CHUNG, K. T., STEVENS, S. E. and CERNIGLIA, C. E., 1992. The Reduction Of Azo Dyes By The Intestinal Microflora. *Critic. Rev. Microbiol.*, 18: 175-190.
- CHURCHLEY, J. H., GREAVES, A. J., HUTCHINGS, M. G., JAMES, A. E., PHILLIPS, D. A. S., 2000. The Development Of A Laboratory Method For Quantifying The Bioelimination Of Anionic, Water Soluble Dyes By A Biomass. *Water Res.*, 34(5):1673-79.
- DAI, M., 1998. Mechanism of adsorption for dyes on activated carbon. *J. Colloid Interf. Sci.* 198, 6-10.
- 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.
- DEY, S., MAITI, T. K. and BHATTACHARYYA, B. C., 1994. Production Of Some Extracellular Enzymes By A Lignin Peroxidase-Producing Brown Rot Fungus, *Polyporus ostreiformis*, And Its Comparative Abilities For Lignin

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

- HSU, Y.-C., YEN, C.-H. and HUANG, H.-C., 1998. Multistage Treatment Of High Strength Dye Wastewater By Coagulation And Ozonation. J. Chem. Technol. Biotechnol, 71: 71-76.
- KAPOOR, A., VIRARAGHAVAN, T., CULLIMORE, D. R., 1999. Removal Of Heavy Metals Using The Fungus *Aspergillus niger*, Bioresource Techno., 70:95-104.
- KENNEDY, K.J., JINGHUA, L. ve MOHN, W.W., 1992. Biosorption of Chlorophenols to Anaerobic Granular Sludge, Water Research, 26(8):1085-1092.
- KESKINKAN, O., GOKSU, M. Z. L., BASIBUYUK, M., FORSTER, C. F., 2004. Heavy Metal Adsorption Properties Of A Submerged Aquatic Plant (*Ceratophyllum demersum*). Bioresource Technology, 92(2):197-200.
- KESKINKAN, O., GOKSU, M. Z. L., YUCEER, A., BASIBUYUK, M., FORSTER, C. F., 2003. Heavy Metal Adsorption Characteristics Of A Submerged Aquatic Plant (*Myriophyllum spicatum*). Process Biochem., 39(2):179-183.
- KHATTRI, S. D and SINGH, M. K., 2000. Colour Removal From Synthetic Dye Wastewater Using A Bioadsorbent. Water, Air, and Soil Pollution, 120: 283–294.
- KURBANOVA, R., MIRZAOĞLU, R., AHMEDOVA, G., ŞEKER, R. ve ÖZCAN, E., 1998. Boya ve Tekstil Kimyası ve Teknolojisi. Selçuk Üni. Fen-Edeb. Fak. Yay. No:34, Konya, 264.
- LEDAKOWICZ, S., SOLECKA, M., ZYLLA, R., 2001. Biodegradation, Decolourisation And Detoxification Of Textile Wastewater Enhanced By Advanced Oxidation Processes. Journal of Biotechnology, 89:175–184.
- LIN, S. and LIU, W. Y., 1994. Continuous Treatment Of Textile Water By Ozonation And Coagulation. J. Environ. Engng (N.Y.), 120: 437-446.
- LIVERSIDGE, R. M., LLOYD, G. J., WASE, D. A. J., FORSTER, C. F., 1997. Removal Of Basic Blue 41 Dye From Aqueous Solution By Linseed Cake. Process Biochemistry, 32(6):473-477.

- LOYD, C. K., GOARDMAN, G. D. and MICHELSEN, D. L., 1992. Anaerobic/Aerobic Treatment Of A Textile Dye Wastewater. *Hazard. Ind. Wastes*, 24: 593-601.
- MAGDY, Y. H., DAIFULLAH, A. A. M., 1998. Adsorption Of A Basic Dye From Aqueous Solutions Onto Sugar-Industry-Mud In Two Modes Of Operations. *Waste Management*, 18(4):219-226.
- MCKAY, G., PORTER, J. F. And PRASAD, G. R., 1999. The Removal Of Dye Colours From Aqueous Solutions By Adsorption On Low-Cost Materials. *Water, Air, and Soil Pollution* 114: 423-438.
- METCALF and EDDY, 2003. *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*. George Tchobanoglous, Franklin L. Burton (Editor), H. David Stensel, New York, McGraw-Hill Pub., 1819s.
- NAMASIVAYAM, C., DINESH KUMAR, M., SELVI, K., ASHRUFFUNISSA BEGUM, R., VANATHI, T., ve YAMUNA, R.T., 2001. 'Waste' Coir Pith—A Potential Biomass For The Treatment Of Dyeing Wastewaters. *Biomass and Bioenergy*, 21(6):477-483.
- NAMASIVAYAM, C., PRABHA, D., ve KUMUTHA, M., 1998. Removal Of Direct Red And Acid Brilliant Blue By Adsorption On To Banana Pith. *Bioresource Technology*, 64(1):77-79.
- NASSAR, M. M., MAGDY, Y. H., 1997. Removal Of Different Basic Dyes From Aqueous Solutions By Adsorption On Palm-Fruit Brunch Particles, *Chem. Eng. Journal*, 66:223-226.
- NETPRADIT, THIRAVETYAN, P., TOWPRAYOON, S., 2004. Adsorption Of Three Azo Reactive Dyes By Metal Hydroxide Sludge: Effect Of Temperature, Ph, And Electrolytes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 270(2):255-261.
- NG, J.C.Y., CHEUNG, W.H., MCKAY, G., 2003. Equilibrium Studies For The Sorption Of Lead From Effluents Using Chitosan. *Chemosphere*, 52:1021-1030.

- NIGAM, P., MC MULLAN, G., BANAT, I. M. and MARCHANT, R., 1996. Decolourisation Of Effluent From The Textile Industry By A Microbial Consortium. *Biotechnology Letters*, 18 (1): 117-120.
- NOLLET, H., ROELS, M., LUTGEN, P., Van der Meeren, P., VERSTRAETE, W., 2003. Removal Of PCBs From Wastewater Using Fly Ash, *Chemosphere*, 53:655-665.
- NOVAES, R. F. V., 1986. Microbiology Of Anaerobic Digestion. *Water Science Technology*, 18 (12): 1-14.
- OTERO, M., ROZADA, F., CALVO, L. F., GARCIA, A.I., MORÁN, A., 2003. Kinetic And Equilibrium Modelling Of The Methylene Blue Removal From Solution By Adsorbent Materials Produced From Sewage Sludges. *Biochemical Engineering Journal*, 15:59-68.
- ÖZACAR, M. and ŞENGİL, İ. A., 2003. Adsorption Of Reactive Dyes On Calcined Alunite From Aqueous Solutions. *Journal of Hazardous Materials*, B98:211–224.
- PAGGA, U. and BROWN, D., 1986. The Degradation Of Dyestuffs: Part II Behaviour Of Dyestuffs In Aerobic Biodegradation Tests. *Chemosphere*, 15 (4): 479-491.
- PANSWAD, T. and LUANGDILOK, W., 2000. Decolorization Of Reactive Dyes With Different Molecular Structures Under Different Environmental Conditions. *Wat. Res.*, 34 (17): 4177-4184.
- RAFII, F., MOORE, J. D., RUSELER-VAN EMBDEN, J. G. H. and CERNIGLIA, C. E., 1995. Bacterial Reduction Of Azo Dyes Used In Foods, Drugs And Cosmetics, *Microecology and Therapy*, 25: 147-156.
- RAJAGURU, P., KALAISELVI, K., PALANIVEL, M. and SUBBURAM, V., 2000. Biodegradation Of Azo Dyes In A Sequential Anaerobic-Aerobic System. *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):3772-80.

- RAZO-FLORES, E., LUIJTEN, M., DONLON, B. A., LETTINGA, G. and FIELD, J. A., 1997. Complete Biodegradation Of The Azo Dye Azodisalicylate Under Anaerobic Conditions. *Environ. Sci. Technol.*, 31: 2098-2103.
- ROBINSON, T., CHADRAN, B., NIGAM, P., 2002. Removal Of Dyes From A Synthetic Textile Dye Effluent By Bisorption On Apple Pomace And Wheat Straw. *Water Res.*, 36:2824-2830.
- ROBINSON, T., MCMULLAN, G., MARVHANT R. ve NIGAM P., 2001. Remediation Of Dyes In Textile Effluent: A Critical Review On Current Treatment Technologies With Proposed Alternative. *Bioresource Technology*, 77: 247-255.
- SAWYER, C. N., MCCARTY P. L., 1978, *Chemistry For Environmental Engineering*. McGraw Hill Inc., Singapore, 519s.
- SLOKAR, Y. M., Le Marechal, A. M., 1998. Methods Of Decoloration Of Textile Wastewaters. *Dyes and Pigments*, 37(4):335-356.
- SPEECE, R. E., 1996. *Anaerobic Biotechnology For Industrial Wastewaters*. Archae Press, U.S.A., 416s.
- STANDART METOTLAR, A.P.H.A.-A.W.W.A-W.P.C.F, 1995. *Standart Methods For The Examination Of Water And Wastewater*. 19. Baskı., Washington, DC.
- TALARPOSHTI, A. M., DONNELLY, T., ANDERSON, G. K., 2001. Colour Removal From A Simulated Dye Wastewater Using A Two-Phase Anaerobic Packed Bed Reactor, *Water Research*, 35(2):425-432.
- TÜNAY, O. Ve KABDAŞLI, 1996. *I. Fiziksel Kimya*, İ.T.Ü. Yayınları, İstanbul, 168s.
- TÜRKİYE ÇEVRE VAKFI, 1999. *Türk Çevre Mevzuatı Cilt:II*, Ankara.
- VAN DER ZEE, F. P., LETTINGA, G. and FIELD, J. A., 2001. Azo Dye Decolorisation By Anaerobic Granular Sludge. *Chemosphere*, 44: 1169-1176.
- VANDEVIVERE, P.C., BIANCHI, R. and VERSTRAETE, W., 1998. Treatment And Reuse Of Wastewater From The Textile Wet-Processing Industry: Review Of Emergening Technologies. *Chem. Technol. Biotechnol.*, 72: 289-302.

- WALKER, G. M. and WEATHERLEY, L. R., 2000. Biodegradation And Biosorption Of Acid Anthraquinone Dye. *Environmental Pollution*, 108: 219-223.
- 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.
- WONG, Y. C., SZETO, Y. S., CHEUNG, W. H., MCKAY, G., 2004. Adsorption Of Acid Dyes On Chitosan-Equilibrium Isotherm Analyses. *Process Biochem.*, 39:693-702.
- YU, Y., ZHUANG, Y.-Y., WANG, Z.-H., QIU, M.-Q., 2004. Adsorption Of Water-Soluble Dyes Onto Modified Resin, *Chemosphere*, 54(3):425-30.
- ZAOYAN, Y., KE, S., GUANGLING, S., FAN, Y., JINSHAN, D. and HUANIAN, M., 1992. Anaerobic-Aerobic Treatment Of A Dye Wastewater By Combination Of RBC With Activated Sludge. *Water Sci. Technol.*, 26 (9-11): 2093-2096.
- ZHANG, L., ZHAO, L., YU, Y., CHEN, C., 1998. Removal Of Lead From Aqueous Solution By Non-Living *Rhizopus nigricans*, *Water Res.*, 32(5):1437-44.

ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında Birecik'te (Ş.Urfa) doğdum. İlköğrenimimi Osmaniye ilinde, orta öğrenimimi Ankara ilinde tamamladıktan sonra 1998 yılında Mersin Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nü kazandım ve 2002 yılında Lisans mezuniyetimi aldıktan sonra aynı yıl içerisinde Çukurova Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nde Yüksek Lisans öğrenimime başladım. Aynı bölümde Aralık 2003'ten bu yana Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktayım.

