

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Onur IŞIK

**İNAKTİF ÇAMURLA ÇEŞİTLİ BOYAR MADDELERİN
ADSORPSİYONU**

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ADANA, 2014

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**İNAKTİF ÇAMURLA ÇEŞİTLİ BOYAR MADDELERİN
ADSORPSİYONU**

Onur IŞIK

YÜKSEK LİSANS

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Bu tez 19/08/2014 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından
Oybirliği/Oyçokluğu İle Kabul Edilmiştir.

.....
Prof. Dr. Ahmet YÜCEER
DANIŞMAN

.....
Prof. Dr. Galip SEÇKİN
ÜYE

.....
Doç. Dr. Ramazan BİLGİN
ÜYE

Bu tez Enstitümüz Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında hazırlanmıştır.
Kod No:

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

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

ÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**İNAKTİF ÇAMURLA ÇEŞİTLİ BOYAR MADDELERİN
ADSORPSİYONU**

Onur IŞIK

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Danışman : Prof. Dr. Ahmet YÜCEER
Yıl : 2014, Sayfa : 103

Jüri : Prof. Dr. Ahmet YÜCEER
Prof. Dr. Galip SEÇKİN
Doç. Dr. Ramazan BİLGİN

Su kirliliğindeki en önemli problemlerden biri tekstil ve boya endüstrilerinden kaynaklanan atık sulardır. Bu atık sular ciddi kirliliklere sebep olmakta ve ekolojik çevreye zarar vermektedir. Bu çalışmanın Reaktif Siyah 5 (RB5), Reaktif Mavi 21 (RB21), Asit Kahverengi 283 (AB283) ve Bazik Viyole 3 (BV3) gibi azo boyar maddelerin adsorpsiyon mekanizmalarını anlamaktır. Bu çalışmada, 25-50-75-100-150 mg/L boyarmadde çözeltileri, 1 g inaktif çamur ile arıtılmıştır. 150 mg/L boyar madde çözeltisi için giderim oranları BV3 için %93.4, AB283 için %27.23, RB21 için %17.7 ve RB5 için %1.7 olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon mekanizmalarını anlamak için çeşitli izoterm ve kinetikler kullanıldı ve her boyar madde için her izoterm ve kinetiğin sabitleri hesaplandı.

Anahtar Kelimeler: Reactive Black 5, Reactive Blue 21, Acid Brown 283, Basic Violete 3, Adsorpsiyon

ABSTRACT

MSc THESIS

ADSORPTION OF VARIOUS DYESTUFF BY INACTIVATED SLUDGE

Onur IŞIK

DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING

INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

CUKUROVA UNIVERSITY

Supervisor : Prof. Dr. Ahmet YUCEER
Year : 2014, Pages : 103
Jury : Prof. Dr. Ahmet YUCEER
Prof. Dr. Galip SECKIN
Assoc. Prof. Dr. Ramazan BILGIN

One of the major problem in the water pollution is the wastewater orginated textile and dye industries. This wastewater causes serious pollution and damages ecological environment. The aim of this work is to understand the adsorption mechanisms of Reactive Black 5 (RB5), Reactive Blue 21 (RB21), Acid Brown 283 (AB283) and Basic Violete 3 (BV3) azo dyestuff by inactivated sludge. In this study, 25-50-75-100-150 mg/L dyestuff solutions are treated with 1 g inactivated sludge. It was found that the efficiency of removal was about 93.4 % for BV3, 27.23% for AB283, 17.7% for RB21 and 1.7% for RB5 dyestuff for 150 mg/L dyestuff solution. In order to understand the mechanisms of the adsorption, various isotherms and kinetics were used and constants of each isotherms and kinetics were calculated for each dyestuff.

Keywords: Reactive Black, Reactive Blue 21, Acid Brown, Basic Violete 3,
Adsorption

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü evre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yapılmıştır. Bana bu imkanı sağlayan evre Mühendisliği Anabilim Dalı Başkanı Prof. Dr. Ahmet YÜCEER'e ve aynı zamanda bu projenin yürütülmesini sağlayan ve projenin her anında yanımda olan Danışmanım Prof. Dr. Ahmet YÜCEER'e derinden müteşekkirim.

Tez çalışmamda benden bilgilerini esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Mesut BAşIBüYüK'e, Sayın Teknisyen Behzat BALCI'ya ve Sayın Teknisyen Elçin ERKURT'a teşekkürlerimi sunarım.

Doktora tezi jüri yeleri Sayın Prof. Dr. Galip SEÇKİN'e ve Sayın Doç. Dr. Ramazan BİLGİN'e yapıcı ve yönlendirici fikirleri ile katkıda bulundukları için teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans çalışmam sırasında ve tez yazımı sırasında her zaman yanımda olan kardeşim Mehmet IşIK'a ve arkadaşım mer ZEKİ'ye teşekkürlerimi sunarım.

Maddi ve manevi beni her konuda destekleyen ve her zaman yanımda olan annem Oya IşIK'a derinden müteşekkirim.

Son olarak bu çalışmanın yapılabilmesi için bana maddi destek veren Yüksek ğretim Kurumuna teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ	I
ABSTRACT	II
İÇİNDEKİLER	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	X
1. GİRİŞ	1
1.1. Boya ve Boyar Maddeler.....	2
1.1.1. Boyar Maddeler.....	3
1.1.2. Boyar Madde İçeren Atık Suların Çevreye Etkileri.....	4
1.1.3. Atık Sulardan Boyar Madde Giderim Yöntemleri	7
1.1.3.1. Kimyasal Yöntemler	7
1.1.3.2. Biyolojik Yöntemler	10
1.1.3.3. Fiziksel Yöntemler.....	13
1.2. Adsorpsiyon	16
1.2.1. Adsorpsiyon Teorisi.....	16
1.2.2. Adsorpsiyon İzotermi	18
1.2.2.1. Langmuir İzotermi	18
1.2.2.2. Freundlich İzotermi.....	20
1.2.2.3. Dubinin-Radushkevich İzotermi.....	21
1.2.2.4. Tempkin İzotermi	22
1.2.2.5. Redlich-Peterson İzotermi	23
1.2.2.6. Jovanovic İzotermi.....	24
1.2.2.7. Vieth-Sladek İzotermi.....	24
1.2.2.8. Firtz-Schlunder İzotermi.....	25
1.2.3. Adsorpsiyon Kinetiği	25
1.2.3.1. Lagergren Modeli (Birinci Derece)	27
1.2.3.2. Yalancı İkinci Derece Modeli.....	28
1.2.3.3. Elovich Modeli	29
1.2.3.4. Fractional Power Modeli	29

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	31
3. MATERYAL VE METOT.....	35
3.1. Materyal	35
3.1.1. Aktif Çamur	35
3.1.2. Boyar Maddeler.....	35
3.2. Metot	38
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	39
4.1. Boyar Maddelerin İnaktif Çamur Biyokütlesi Üzerine Adsorpsiyonu İle İlgili Bulgular	39
4.1.1. RB5 Boyar Maddesinin İnaktif Çamur Biyokütlesi Üzerine Adsorpsiyonu İle İlgili Bulgular.....	39
4.1.2. RB21 Boyar Maddesinin İnaktif Çamur Biyokütlesi Üzerine Adsorpsiyonu İle İlgili Bulgular.....	41
4.1.3. AB283 Boyar Maddesinin İnaktif Çamur Biyokütlesi Üzerine Adsorpsiyonu İle İlgili Bulgular.....	43
4.1.4. BV3 Boyar Maddesinin İnaktif Çamur Biyokütlesi Üzerine Adsorpsiyonu İle İlgili Bulgular.....	45
4.2. Deney Bulgularının Adsorpsiyon Denge İzotermine Uygulanması	47
4.2.1. Langmuir İzotermi	48
4.2.2. Freundlich İzotermi.....	57
4.2.3. Dubinin-Radushkevich (D-R) İzotermi	60
4.2.4. Tempkin İzotermi.....	62
4.2.5. Redlich-Peterson (R-P) İzotermi.....	64
4.2.6. Jovanovic İzotermi	66
4.2.7. Vieth-Sladek İzotermi	68
4.2.8. Fritz-Schlunder İzotermi	70
4.3. Kinetik Analizler	72
4.3.1. Parçacık İçi Difüzyon.....	72
4.3.2. Sınır Tabakası Difüzyonu	74
4.3.3. Lagergren Eşitliği.....	76
4.3.4. Yalancı İkinci Derece Kinetiği	80

4.3.5. Elovich Kinetik Modeli.....	85
4.3.6. Fractional Power Modeli.....	86
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	89
5.1. SONUÇLAR	89
5.2. ÖNERİLER	90
6. KAYNAKLAR.....	91

ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Çizelge 1.1. Kimyasal Yapılarına Göre Kromofor Gruplar	3
Çizelge 1.2. Kullanılan Boyar Madde Türüne Göre Oluşan Atık Su Karakteristiği..	5
Çizelge 1.3. Ozon İle Bazı Boyar Maddelerin Giderimleri	9
Çizelge 1.4. Bazı Boyar Maddelerin Biyosorpsiyon İle Giderimleri.....	13
Çizelge 1.5. Bazı Boyar Maddelerin Membran Filtrasyon İle % Giderim Verimleri	15
Çizelge 1.6. Aktif Karbon İle Bazı Boyar Maddelerin Yüzde Giderimleri	16
Çizelge 1.7. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyonun Karşılaştırılması.....	18
Çizelge 1.8. RL Değerleri ve İzoterm Tipleri	20
Çizelge 3.1. RB5, RB21, AB283 ve BV3 Boyar Maddelerinin Özellikleri	37
Çizelge 4.1. RB5 İçin Adsorpsiyon Denge Verileri.....	40
Çizelge 4.2. RB21 İçin Adsorpsiyon Denge Verileri.....	42
Çizelge 4.3. AB283 İçin Adsorpsiyon Denge Verileri	44
Çizelge 4.4. BV3 İçin Adsorpsiyon Denge Verileri	46
Çizelge 4.5. Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonlarına Göre “ q_e ” Değerleri....	49
Çizelge 4.6. Langmuir İzotermi Tiplerinden Hesaplanan Veriler.....	49
Çizelge 4.7. Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonlarına Göre “ q_e ” Değerleri....	51
Çizelge 4.8. Langmuir İzotermi Tiplerinden Hesaplanan Veriler.....	51
Çizelge 4.9. Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonlarına Göre “ q_e ” Değerleri....	53
Çizelge 4.10. Langmuir İzotermi Tiplerinden Hesaplanan Veriler.....	53
Çizelge 4.11. Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonlarına Göre “ q_e ” Değerleri....	55
Çizelge 4.12. Langmuir İzotermi Tiplerinden Hesaplanan Veriler.....	55
Çizelge 4.13. RB5, RB21, AB283 ve BV3 İçin Freundlich İzotermi Parametreleri .	58
Çizelge 4.14. RB5, RB21, AB283 ve BV3 İçin D-R İzotermi Parametreleri.....	61
Çizelge 4.15. RB5, RB21, AB283 ve BV3 İçin Tempkin İzotermi Parametreleri	63
Çizelge 4.16. Denge Anındaki “ $q_{deneyse}$ ” ile R-P İzoterminden Hesaplanan “ $q_{hesaplanan}$ ” Değerleri.....	64
Çizelge 4.17. RB5, RB21, AB283 ve BV3 İçin Redlich-Peterson İzotermi Parametreleri.....	65

Çizelge 4.18. Denge Anındaki “ q_{deneysel} ” ile Jovanovic İzoterminden Hesaplanan “ $q_{\text{hesaplanan}}$ ” Değerleri	66
Çizelge 4.19. RB5, RB21, AB283 ve BV3 İçin Jovanovic İzotermi Parametreleri ..	67
Çizelge 4.20. RB5, RB21, AB283 ve BV3 İçin Vieth-Sladek İzotermi Parametreleri	68
Çizelge 4.21. Denge Anındaki “ q_{deneysel} ” ile Fritz-Schlunder İzoterminden Hesaplanan “ $q_{\text{hesaplanan}}$ ” Değerleri	70
Çizelge 4.22. RB5, RB21, AB283 ve BV3 İçin Fritz-Schlunder İzotermi Parametreleri.....	71
Çizelge 4.23. RB5, RB21 ve AB283 İçin Parçacık İçi Difüzyonu Parametreleri.....	74
Çizelge 4.24. RB5, RB21 ve AB283 İçin Sınır Tabakası Difüzyonu Parametreleri .	76
Çizelge 4.25. RB5, RB21 ve AB283 İçin Lagergren Eşitliği Parametreleri.....	78
Çizelge 4.26. RB5, RB21 ve AB283 İçin Deneysel q_e ile Lagergren Eşitliğinden hesaplanan q_e Parametreleri.....	80
Çizelge 4.27. RB5, RB21 ve AB283 İçin Yalancı İkinci Derece Eşitliği Parametreleri	82
Çizelge 4.28. RB5, RB21 ve AB283 İçin Deneysel q_e ile Yalancı İkinci Derece Eşitliğinden hesaplanan q_e Parametreleri	84
Çizelge 4.29. RB5, RB21 ve AB283 İçin Elovich Kinetik Modeli Parametreleri.....	86
Çizelge 4.30. RB5, RB21 ve AB283 İçin Fractional Power Modeli Parametreleri...	88

ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 1.1. Alıcı Ortamda Boyar Madde Atık Suyu	6
Şekil 1.2. Woods Hole Oceanographic Institution (WHOI) Grönland Adasında Yaptığı Boyar Madde Dağılım Deneyi, 2009	6
Şekil 3.1. RB5 Boyar Maddesinin Molekül Yapısı (Nabil ve ark., 2014)	35
Şekil 3.2. RB21 Boyar Maddesinin Molekül Yapısı (Connelly ve ark., 2001)	36
Şekil 3.3. AB283 Boyar Maddesinin Molekül Yapısı	36
Şekil 3.4. BV3 Boyar Maddesinin Molekül Yapısı (Zhang ve ark., 2014).....	37
Şekil 4.1. RB5 İçin Boyar Madde Giderim Grafiği	40
Şekil 4.2. RB5 İçin Adsorpsiyon Denge Grafiği.....	41
Şekil 4.3. RB21 İçin Boyar Madde Giderim Grafiği	42
Şekil 4.4. RB21 İçin Adsorpsiyon Denge Grafiği	43
Şekil 4.5. AB283 İçin Boyar Madde Giderim Grafiği	44
Şekil 4.6. İçin Adsorpsiyon Denge Grafiği.....	45
Şekil 4.7. BV3 İçin Boyar Madde Giderim Grafiği	46
Şekil 4.8. RB5, RB21, AB283 ve BV3 İçin Adsorpsiyon Denge Grafikleri	47
Şekil 4.9. RB5 İçin Langmuir İzoterm Eşitliklerinin Grafikleri	50
Şekil 4.10. RB21 İçin Langmuir İzoterm Eşitliklerinin Grafikleri	52
Şekil 4.11. AB283 İçin Langmuir İzoterm Eşitliklerinin Grafikleri.....	54
Şekil 4.12. BV3 İçin Langmuir İzoterm Eşitliklerinin Grafikleri.....	56
Şekil 4.13. RB5, RB21, AB283 ve BV3 İçin Freundlich İzoterm Grafikleri	57
Şekil 4.14. RB5, RB21, AB283 ve BV3 İçin D-R İzoterm Grafikleri.....	61
Şekil 4.15. RB5, RB21, AB283 ve BV3 İçin Tempkin İzoterm Grafikleri	63
Şekil 4.16. RB5, RB21, AB283 ve BV3 İçin Redlich-Peterson İzoterm Grafikleri..	65
Şekil 4.17. RB5, RB21, AB283 ve BV3 İçin Jovanovic İzoterm Grafikleri	67
Şekil 4.18. RB5, RB21, AB283 ve BV3 İçin Vieth-Sladek İzoterm Grafikleri	69
Şekil 4.19. RB5, RB21, AB283 ve BV3 İçin Fritz-Schlunder İzoterm Grafikleri	71
Şekil 4.20. RB5, RB21 ve AB283 İçin Parçacık İçi Difüzyonu Grafikleri	73
Şekil 4.21. RB5, RB21 ve AB283 İçin Sınır Tabakası Difüzyonu Grafikleri	75
Şekil 4.22. RB5, RB21 ve AB283 İçin Lagergren Eşitliği Grafikleri.....	77

Şekil 4.23. RB5, RB21 ve AB283 İçin Deneysel q_e ile Lagergren Eşitliğinden hesaplanan q_e Grafikleri	79
Şekil 4.24. RB5, RB21 ve AB283 İçin Yalancı İkinci Derece Eşitliği Grafikleri.....	81
Şekil 4.25. RB5, RB21 ve AB283 İçin Deneysel q_e ile Yalancı İkinci Derece Eşitliğinden hesaplanan q_e Grafikleri.....	83
Şekil 4.26. RB5, RB21 ve AB283 İçin Elovich Kinetik Modeli Grafikleri	85
Şekil 4.27. RB5, RB21 ve AB283 İçin Fractional Power Modeli Grafikleri	87

1. GİRİŞ

Çevre kirliliği, insan sağlığını etkileyen en önemli problemlerden biridir. Özellikle gelişen teknoloji ile üretilen ürünler neticesinde daha karmaşık, dayanıklı ve tehlikeli kirleticiler oluşmaya başlamıştır. Kirlilik çeşitleri arasında belki de üzerinde önemle durulması gereken en önemli konu su kirliliğidir. Çünkü su dünya üzerindeki canlıların ve gelecek nesillerin vazgeçilmez ihtiyacı ve yaşam kaynağıdır. Su kirliliği, alıcı su ortamlarına karışan atıklar neticesinde su ortamının çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik etkilerle doğal niteliğinin bozulması olarak tanımlanır. Kirliliğe neden olan bu atıklar evsel atık sular ile çeşitli üretim ve endüstri işlemleri sonucu ortaya çıkan atık sulardan kaynaklanır (Erkut, 2008).

Atık su arıtımı, çeşitli faaliyetler sonucunda kirlenmiş suların kaybettikleri doğal niteliklerinin bir kısmını veya tamamını tekrar kazandırabilmek ve alıcı ortamın doğal ekolojik özelliklerini değiştirmeyecek hale getirebilmek için uygulanan fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtım işlemleridir (Erkut, 2008)

Temiz su kaynaklarının kısıtlı olması ve mevcut kaynakların hızla kirlenmesi atık su arıtımını önemli kılmıştır. Özellikle çeşitli endüstri dallarında büyük miktarlarda su kullanılmakla birlikte, çeşitli kirletici maddeler içeren atık sular bu endüstrilerden doğaya yoğun bir şekilde verilmektedir. Bu atık sular meydana geldikleri endüstrilerin türüne göre çeşitli asitler, alkaliler ve korozyon maddeleri gibi çok çeşitli kirletici maddeler içerebilmektedir (Yüceer ve ark., 1998). Önceleri pek önemsenmese de çevre ile ilgili denetimlerin artması neticesinde endüstriyel su kirliliği giderimi üzerine yapılan çalışmaları hızlandırmıştır (Özcan, 2003). Bu çalışmalar neticesinde pahalı arıtma yöntemlerine alternatif ucuz ama etkili yöntemler geliştirilmeye başlanmıştır. Atık sularda kirleticileri gidermek için kullanılan yöntemlerden biri de adsorpsiyondur. Günümüzde yüksek maliyetli aktif karbona alternatif ucuz ve etkili materyallerin keşfedilmesi ile ilgili çalışmalar yoğun olarak devam etmektedir.

Su kirliliğine neden olan spesifik kirletici gruplarından biride boyalardır. Boyar maddeler tekstil, deri, kâğıt ve plastik gibi çeşitli endüstri alanlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Dünyada ve ülkemizde önde gelen sektörlerden biri olan

tekstil sektörü, gün geçtikçe gelişmekte ve yüksek boyar madde içerikli atık sular alıcı ortamlara verilmektedir. Bu da alıcı ortamda ciddi su kirliliklerine neden olmaktadır (Gülnaz ve ark., 2006)

Dünyada ve ülkemizde tekstil atık sularının arıtılmasında en yaygın olarak aktif çamur sistemleri kullanılmaktadır (Basibuyuk ve Foster, 1997a). Bir maddenin biyolojik olarak arıtılmasının aşamalarından biride söz konusu maddenin canlı hücre tarafından adsorplanmasıdır. Bu adsorplanabilen maddeler hücre içerisine transfer olarak, hücre içerisinde gerçekleşecek olan metabolik ve/veya ko-metabolik faaliyetlerde yer alabilirler. Bu nedenle boyar maddelerin canlı aktif çamur hücreleri tarafından adsorplanabilirliğinin ve çeşitli kinetik parametrelerinin incelenmesi boyar maddelerin arıtılması açısından önem taşımaktadır (Basibuyuk ve Foster, 2003).

Adsorpsiyon çalışmalarının en önemli basamaklarından birisi yapılan kinetik çalışmalarıdır. Bu sayede adsorbantın adsorbat ile temas (alıkoyma) süresi bulunabilmektedir. Bu sayede uygun adsorpsiyon sistemleri kurulabilir (Ho ve Wang, 2004).

1.1. Boya ve Boyar Maddeler

Boyamak kelimesi cisimlerin renklendirilmesi olarak ifade edilir. Cisimlerin yüzeyinin dış tesirlerden korunması ve/veya estetik açıdan güzel bir görünüm sağlanması amacı ile kullanılan renkli maddelere “Boya” denir. Günlük dilde genellikle boya ve boyar madde kelimeleri eş anlamlıymış gibi kullanılsa da bu iki kelime farklı maddeleri ifade etmektedir. Boya, kuruyan yağ veya su gibi maddeler ile birlikte fırça veya boyama tabancaları ile bir yüzeyi kaplamak için uygulanır. Bu işlem bir örtme işlemi olup boyama işlemi ile karıştırılmamalıdır. Boya daha çok sanatsal faaliyetler ve badanacılık işleri gibi yüzeyleri koruma amacıyla kullanılır. Yüzeydeki boya temizlenmek istenildiğinde kazıma işlemi ile yüzeyden kolayca giderilebilir (Seydioğlu, 2009).

Kumaş, elyaf gibi cisimlerin kendilerini renkli hale getirmede kullanılan maddeleri ise “Boyar madde” denir. Boyar maddeler genellikle çözeltiler ve süspansiyonlar halinde hazırlanırlar ve çeşitli boyama yöntemleriyle uygulanırlar.

Boyar maddelerin cisim yüzeyleriyle birleşmeleri sırasında genellikle kimyasal ya da fizikokimyasal etkileşime girerler. Bu etkileşimler sonucu boyar madde yüzeye nüfuz ettiğinden dolayı boyanan yüzey kazıma, yıkama, silme gibi fiziksel işlemlerle başlangıçtaki renksiz duruma getirilemezler (Önal, 2000).

1.1.1. Boyar Maddeler

Boyar madde molekülleri, görünür ışığı 400-700 nm dalga boyunda absorbe eden kromojen ve/veya oksokrom gruplarını içermektedirler. Kromojen gruplar aromatik yapılı olup kromofor adı verilen grupları içerirler. Kromoforlar renk verici olup kimyasal yapılarına göre 7 ayrı grup teşkil ederler (Karaoğlu, 2007; Selcan Karakuş, 2011). Bu gruplar ve içerdikleri bağlar Çizelge 1.1’de verilmiştir.

Çizelge 1.1. Kimyasal Yapılarına Göre Kromofor Gruplar

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

Kromofor grupları arasında en önemli yeri azo boyar maddeler teşkil eder. Azo boyalar en az bir adet çift bağlı azot (N=N) içerirler ve bu çift bağlı azot gruplarının sayılarına göre adlandırılırlar. Bir adet N=N bağı içeren boyar maddeler monoazo diye adlandırılırken 2 ve 3 adet N=N bağı içerenler sırasıyla diazo ve triazo boyalar olarak adlandırılırlar. Bu boyalar genel olarak benzen ve naftalin halkaları ihtiva etmektedir (Zollinger, 1991).

Boyar maddeler uygulama yöntemlerine bağlı olarak 6 gruba ayrılabilir (Kuruloğlu, 2006).

1. Anyonik (direkt ve asit) boyar maddeler.
2. Katyonik (bazik) boyar maddeler.
3. Dispers (iyonik olmayan) boyar maddeler.
4. Direkt boyar maddeler.
5. Vat boyar maddeler.
6. Reaktif boyar maddeler.

1.1.2. Boyar Madde İçeren Atık Suların Çevreye Etkileri

Dünya üzerinde ticari öneme sahip 100.000'den fazla boya vardır ve yılda 1 milyon tonun üzerinde boya üretilmektedir. Üretilen boyar maddelerin yaklaşık %20-25'i atık olarak çevreye verilmektedir. Bu bakımdan hem üretim hem de tüketim faaliyetleri göz önüne alındığında ortaya çıkan atık su miktarı ve bunların çevreye olan etkilerinin ne denli önemli olduğu aşikardır. (dos Santos ve ark., 2007). Boyar madde atık suları doğrudan alıcı ortama verildiğinde kontrolsüz anaerobik şartlarda toksik ve karsinogenik aromatik aminlerin oluşmasına yol açarlar (Kapdan ve Kargı, 2000). Boyar maddelerde bulunan azo grup gibi bazı sentetik organik maddeler, kompleks yapılarından dolayı bakteriyolojik yıkılmaya dayanıklıdır ve uzun yıllar bozunmadan kalabilmektedirler (Stolz, 2001). Ayrıca atık sudaki renkli bileşikler güneş ışınlarının suya geçmesini engeller ve fotosentez reaksiyonlarının azalmasına neden olurlar (Attia ve ark., 2008).

Azo boya biyolojik parçalanmaya dayanıklı olmasına karşın anaerobik olarak azo bağı parçalanabilmektedir. Azo boya içeren atık sular doğaya verildiğinde ve o ortamda anaerobik şartlar oluştuğunda, boya parçalanır ve olan renksiz ama tehlikeli (toksik) aromatik aminlerin ortaya çıkar (Çınar ve Demiröz, 2010).

Memeli hayvanların bağırsağındaki bazı bakteriler ve karaciğerlerindeki enzimler azo boyar maddeleri indirgeyebilmekte ve bunun sonucunda ortaya çıkan aromatik aminler canlıya toksik etkiye bulunabilmektedir (Raffi ve ark., 1995).

Boyar maddeler mutajenik ve kansirojenik olabilmekte ve böbrek, üreme sistemleri, ciğerler, beyin ve merkezi sinir sistemi gibi organlara etki edebilmektedir (Salleh, 2011).

Boyar maddelerin önemli ölçüde kullanıldığı endüstrilerden biri de tekstildir. Ülkemiz tekstil endüstrisi üretimi açısından dünyada önemli bir yere sahiptir. Tekstil endüstrisi atık suları yüksek konsantrasyonda boyar madde içermelerinin yanı sıra BOİ, KOİ ve AKM de ihtiva eden sulardır (Kestioğlu ve ark., 2005). Kullanılan boyar madde türüne bağlı olarak atık su karakteristiğinin değişimi Çizelge 1.2’de verilmiştir (Correia ve ark., 1994).

Çizelge 1.2. Kullanılan Boyar Madde Türüne Göre Oluşan Atık Su Karakteristiği

Boya Türü	Elyaf Tipi	Renk AMDI	BOİ mg/l	TOK mg/l	AKM mg/l	ÇKM mg/l	pH mg/l
Asit	Poliamid	4000	240	315	14	2028	5.1
1:2 Metalkomplex	Poliamid	370	570	400	5	3945	6.8
Bazik	Akrilik	5600	210	255	13	1469	4.5
Direkt	Viskoz	12500	15	140	26	2669	6.6
Reaktif, kesikli	Pamuklu	3890	0	150	32	12500	11.2
Reaktif, sürekli	Pamuklu	1390	102	230	9	691	9.1
Vat	Pamuklu	1910	294	265	41	3945	11.8
Dispers, yüksek sıcaklıkta	Polyester	1250	198	360	76	1700	10.2

*AMDI: Amerikan Boya İmalatçıları Renk Birimi



Şekil 1.1. Alıcı Ortamda Boyar Madde Atık Suyu
(<http://hxgreensoul.wordpress.com>)



Şekil 1.2. Woods Hole Oceanographic Institution (WHOI) Grönland Adasında
Yaptığı Boyar Madde Dağılım Deneyi, 2009
(<http://www.whoi.edu/oceanus/viewArticle.do?id=55608>)

1.1.3. Atık Sulardan Boyar Madde Giderim Yöntemleri

Atık sulardan boyar madde giderimine dair standart bir metot olmamakla beraber genelde birden fazla temel süreç ardışık olarak uygulanır. Bu süreçlerin seçimi, atık boya içeren atık suyun özellikleri, tesis ve işletme masrafları, arazi gereksinimi, istenilen çıkış suyu kalitesi gibi unsurlara bağlıdır (Gürel, 2006). Uygulanabilecek yöntemler kimyasal yöntemler, fiziksel yöntemler ve biyolojik yöntemler olmak üzere 3 ana başlık altında toplanabilir.

1.1.3.1. Kimyasal Yöntemler

Kimyasal yöntemler, boyar madde içeren endüstriyel atıksuların arıtılmasında ve özellikle de tekstil atık sularından renk gideriminde oldukça etkilidir. Kimyasal yöntemlerin kullanılması uzun yıllardan beri en çok rağbet gören yöntem olmuştur. Fakat renk giderimi için kimyasal arıtma teknolojileri ve biyolojik prosesler karşılaştırıldığında kimyasal proseslerin daha fazla enerji ihtiyacı olduğu ve kimyasal kullanımına bağlı ek maliyetlerin ortaya çıktığı görülmektedir (Shaw ve ark., 2002; Uzal, 2007). Kimyasal proseslerin bu dezavantajına karşın, tekstil endüstrisinde kullanılan birçok boyar maddenin ve kimyasalın düşük oranlarda biyolojik parçalanabilirliğinden dolayı kimyasal prosesler sıkça tercih edilmektedir (Allegre ve ark., 2006; Uzal, 2007).

Tekstil endüstrisi atık sularının arıtılmasında en çok kullanılan kimyasal yöntemler oksidasyon yöntemleri, kimyasal çöktürme yöntemi ve Cucurbituril ile arıtmadır (Kocaer ve Alkan, 2002).

1.1.3.1.(1). Oksidasyon

Oksidasyon kolay uygulanabilen bir yöntem olup, kimyasal maddeler arasında elektronların transferine dayanır. Elektron alışverişi nedeni ile bu işleme indirgenme-yükseltgenme proseside denir. Bu işlem ile boya molekülleri kimyasal olarak oksitlenerek kararsız son ürüne dönüşür ve böylelikle boyar madde biyolojik olarak parçalanabilir bir hale dönüşür (Gönder, 2004). Kimyasal oksidasyon

işleminde yaygın olarak kullanılan oksidanların başında ozon, klor, hidrojen peroksit ve potasyum permanganat gelmektedir (Gür, 2008).

H_2O_2 güçlü ve ucuz bir oksidanttır. Ayrıca bu işlem sonucunda renkli ya da toksik bileşikler meydana gelmez. H_2O_2 Ultra Viyole Işını ile birlikte kullanıldığında ortamda radikal oksijen türleri ($\cdot O$, $\cdot OH$, $\cdot O_2H$) oluşur (Kurt, 2007). Bu prosesin KOİ, renk ve toksisite giderimi gibi avantajları olmasına rağmen floklaşma işleminde atık sudaki kirleticiler çamura transfer olduğundan çamur problemi ortaya çıkar (Kocaer ve Alkan, 2002).

Ozonla oksidasyon yöntemi klorlu hidrokarbonların, fenollerin, pestisitlerin ve aromatik hidrokarbonların parçalanmasında oldukça etkili bir yöntemdir. Boyar madde içeren atık suların ozonla oksidasyonu işleminde hız sınırlayıcı basamak ozon gazının atık suya olan kütle transferidir. Ozonla renk gideriminde etkili olan faktörler: pH, sıcaklık, mekanik karıştırma, atık su bileşenleri ve uygulanan ozon dozudur (Eren ve Anış, 2006). Bu sistemin en önemli avantajlarından birisi ozonun gaz durumunda uygulanabilir olması nedeniyle atık çamur oluşmamasıdır (Wu ve Wang, 2001). En büyük dezavantajı ise yarı ömrün kısa oluşu (yaklaşık 20 dakika) nedeni ile ozonlamanın sürekli olması ve yüksek maliyetidir (Seydioğlu, 2009).

Boyar madde içeren atık suların oksidasyon yöntemlerinden biri de klorlu bileşiklerle oksidasyondur. Bu yöntemde Cl^+ iyonları boya moleküllerinin amino grubuna etki ederek azo bağların kırılmasını sağlar ve boyar madde giderimi gerçekleşir. Klor konsantrasyonu arttıkça renk giderimi de artar. Klor burada hem dezenfektan maddedir hem de yükseltgendir. Klorun organik madde ile teması sonucu adsorplanabilen organik halojenler (AOX) meydana gelir. AOX'lar genellikle kanserojendir (Gönder, 2004).

Ozon ile bazı boyar maddelerin giderimleri yüzde (%) olarak Çizelge 1.3.'te verilmiştir (Marmagne ve Coste, 1996; Balcı, 2007).

Çizelge 1.3. Ozon İle Bazı Boyar Maddelerin Giderimleri

Boya	Boya Yapısı	Ozon Dozajı (mg/l)	Yüzde Giderim (%)
Acid Blue 133	Azo	54.8	87.8
		117.5	98.2
Basic Blue 41.1	Azo	44.5	97.6
		72.0	100.0
Vat Blue 4	Antrakünik	40.2	0.0
		84.6	19.8
Direct Red 89	Azo	44.9	94.4
		79.9	100.0
Reactibe Red 184	Azo	40.7	83.2
		82.2	99.2

1.1.3.1.(2). Kimyasal Çöktürme

Bu arıtım yönteminde, atık suya kimyasal maddeler eklenerek flokleşme ve çökme sağlanır, böylelikle atık sudaki çözünmüş ve kolloidal maddeler giderilirler. Kimyasal çöktürme işlemi koagülasyon ve flokülasyon olmak üzere iki aşamada meydana gelir. Koagülasyon kolloidal taneciklerin etrafındaki elektriksel çift tabaka nötürleştirilerek kolloidlerin yük dengesinin bozulması sağlanır böylelikle kolloidler birbirleri ile çarpışarak daha büyük ve çökebilir flokların oluşmasını sağlar. Flokülasyon ise stabilitesi bozulmuş kolloidlerin bir araya gelerek yumak oluşturmaları ve bu yumakların büyümesi işlemidir (Gür, 2008). Bu yöntemde en çok kullanılan kimyasal maddeler $Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$, $FeSO_4$ ve kireçtir. Bu yöntemin en önemli dezavantajı işletme maliyetleridir. Özellikle çöktürme işleminde kullanılan koagülant maddeler nedeni ile çıkış suyunda oluşan fazla miktardaki çamurun bertaraf işlemleri işletme maliyetlerinde önemli paya sahiptir (Kocaer ve Alkan, 2002).

1.1.3.1.(3). Cucurbituril İle Arıtım

Cucurbituril bir polimer olup, glikoluril ve formaldehitten oluşmaktadır. Şekil olarak *Cucurbitaceae* bitki sınıfının bir üyesi olan balkabağına benzediğinden bu adı almıştır. Bu bileşik üre monomerini de içerdiğinden “-uril” ekini almıştır. Çeşitli tiplerdeki tekstil boyaları için oldukça iyi bir sorpsiyon kapasitesine sahip olan bu madde, aromatik bileşiklerle kompleks oluşturabildiğinden reaktif boyaların adsorpsiyonu için geçerli olabileceği düşünülmektedir. Cucurbituril ile arıttımdaki diğer bir yaklaşım ise giderim mekanizmasının hidrofobik etkileşimlere ve çözünmeyen cucurbituril-boya-kasyon agregatlarının oluşumuna dayandığı yönündedir. Bu yöntem sabit yataklı sorpsiyon filtreleri ile uygulanmaktadır. Böylece adsorbentin fiziksel kuvvetlerle yıkanması engellenebilir ve cucurbiturilin yapısının katyonlar tarafından zarar görmesinin önüne geçilebilir (Robinson ve ark., 2011). Kimyasal arıtım yöntemlerinin genelinde de görüldüğü gibi bu yöntemdeki en büyük dezavantaj işletme maliyetleridir.

1.1.3.2. Biyolojik Yöntemler

1.1.3.2.(1). Aerobik Sistemler

Piyasanın ihtiyaçlarını karşılayabilmek için özellikle bazik, direkt ve azo boyar maddeleri gibi sentetik boyalar aerobik şartlar altında biyolojik parçalanmaya dayanıklı, kimyasal ve ışık kaynaklı oksidatif etkiler sonucunda renkleri solmayacak şekilde sentezlenmektedir. Bunun sonucunda endüstriyel atık suların arıtılmasında yaygın olarak kullanılan konvansiyonel aktif çamur sistemleri sentetik boyar maddelerin birçoğunu bakterilerce indirgeyememektedir. Boyar madde içeren atık suların biyolojik parçalanmasını zorlaştıran diğer bir etken ise bunların molekül ağırlıklarının büyük olması neticesinde hücre zarından geçişte problem yaşamalarıdır. Ayrıca tekstil endüstrisi atık sularındaki pH değişimleri de bu değişimlere karşı hassasiyeti yüksek olan konvansiyonel aktif çamur tesislerinde problemlere neden olmaktadır.

Bazı boyar maddelerin aerobik olarak parçalanabileceği konusunda çalışmalar da vardır. Beyaz çürükçül küf olan *Phanerochaete chrysosporium*'un, lignin peroksidaz ve manganaze bağlı peroksidaz gibi enzimlerini kullanarak bazı boyar madde türevlerini parçalayabildiği ispatlanmıştır. Ama bu sistemin bazı önemli dezavantajları vardır. Bunlar, ligninolitik enzimlerin düşük pH değerlerinde (pH=4,5-5) aktif olarak çalışmaları ve bu küflerin ihtiyaç duyduğu tiamin ve vertaril alkol maddelerinin boyar madde içeren endüstriyel atık sularda mevcut olmamasıdır (Erdem, 2004). Ayrıca bazı alg kültürlerinin azo boyasını tek karbon ve azot kaynağı olarak kullanarak azo boyaları aromatik aminlere, basit organik bileşiklere ve/veya CO₂'ye kadar parçalayabilmektedir (Karaca, 2007; Akçal, 2010).

1.1.3.2.(2). Anaerobik Sistemler

Özellikle azo boyar maddeler sahip oldukları çift bağlı azot halkasından dolayı aerobik proseslere karşı dirençli olması bu boyaların arıtılmasında ön arıtma olarak anaerobik prosesleri önemli hale getirmiştir. Anaerobik arıtımda ilave karbonun metan ve karbondioksit'e dönüştürülmesi sırasında açığa çıkan elektronlar elektron taşıma zincirinde son elektron alıcısı olarak azo-reaktif boya kullanılmaktadır. Böylelikle azo bağı indirgenmektedir. Bu indirgeme sonucunda azo bağı kırıldığından renk giderimi sağlanmaktadır (Robinson ve ark., 2001). Azo boyarların anaerobik arıtımında ortamda nitrat gibi azo farklı elektron tutucularının olması durumunda nitrat azo moleküllerine göre elektronları daha iyi tutmakta ve renk giderimi meydana gelmemektedir (Panswad ve Luangdilok, 2000). Boya endüstrisi atık suları karbon bakımından fakir olduklarından anaerobik arıtım için ek karbon kaynağına ihtiyaç duymaktadırlar. Bu durumda arıtım maliyeti arttırmaktadır. Buna rağmen bazı karbon kaynaklarının arıtım verimini arttırdığına dair çalışmalarda mevcuttur. İlave karbon kaynağı olarak tapioca nişastasının kullanılmasının renk giderme verimini arttırdığı bulunmuştur (Chinwetkitvanich ve ark., 2000).

Boyar maddelerin anaerobik arıtımında sadece azot indirgenmesi meydana gelmektedir, mineralizasyon söz konusu değildir. Bu arıtım sırasında azo- ve nitro-bileşikleri indirgenmekte ve bu bileşikleri oluşturan aromatik aminler meydana

gelmektedir (Çakmak, 2004; Banat ve ark., 1996; Razo-Flores ve ark., 1997). Oluşan bu aromatik aminler toksik olup mutajenik yapılarından dolayı ileri bir anaerobik parçalanmaya dayanıklıdır (Mohan ve ark., 2004; Ong ve ark., 2005a; Li ve ark., 2010; Reddy ve ark., 2014). Bu aromatik aminler aerobik ortamda özel bir enzime gerek duymadan aromatik bileşiğin halkasının açılması ve hidroksilasyonla aerobik olarak mineralize olabilmektedir. Bu nedenle boyar madde içeren atık suların arıtılmasında anaerobik-aerobik prosesler kombine olarak kullanılmaktadır (Koupaie ve ark., 2013). Sonuç olarak anaerobik ve aerobik şartların kombine olarak uygulandığı proseslerde ilk etapta anaerobik arıtım ile renk giderilmekte ve ardından ilk etapta oluşan ve anaerobik olarak giderilemeyen tehlikeli aromatik aminler aerobik arıtım ile mineralize edilmektedir. (Çınar ve Demiröz, 2010).

1.1.3.2.(3). Biyosorpsiyon

Biyosorpsiyon, kirletici maddelerin mikrobiyal kütle tarafından adsorpsiyonu ve/veya kütlede birikimi olarak tanımlanmaktadır. Boyar madde içeren atık suların biyosorpsiyonunda genelde ölü bakteriler, mayalar ve mantarlar kullanılmaktadır. Piyasadaki boyar maddelerin çok geniş bir çeşit yelpazesine sahip olması ve bu maddelerin farklı mikrobiyal madde kütleleriyle spesifik etkileşimlerinden dolayı boyaların mikroorganizmalara bağlanma hızları ve kapasiteleri mikroorganizma çeşitlerine ve boyaların kimyasal yapılarına göre farklılık göstermektedir (Robinson ve ark., 2001). Bazı boyar maddelerin biyosorpsiyon ile giderimleri Çizelge 1.4'te verilmiştir (Aksu, 2005).

Çizelge 1.4. Bazı Boyar Maddelerin Biyosorpsiyon İle Giderimleri

Biyosorbent	Boyar Madde	Biyosorpsiyon Kapasitesi $Q_{\max}$ (mg/g)	Referans
Aktif Çamur	Basic Red 29	113.2	Chu ve Chen, 2002
	Basic Yellow 24	105.6	
	Basic Blue 54	86.6	
	Basic Red 18	133.9	
	Basic Violet 3	113.6	
	Basic Blue 4	157.5	
	Basic Blue 3	36.5	
	Reactive Blue 2	102.2	Aksu, 2001
	Reactive Yellow 2	119.4	
	Maxilon Red BL-N	123.2	Basibuyuk ve Foster, 2003
<i>Candida lipolytica</i> (mantar türü)	Remazol Blue	230	Aksu ve Dönmez, 2003
<i>Candida rugosa</i> (mantar türü)	Reactive Black 5	31	Hu, 1996
<i>Kluveromyces marxianus</i> (maya türü)	Remazol Turquoise Blue	98	Bustard ve ark., 1998

1.1.3.3. Fiziksel Yöntemler

1.1.3.3.(1). Membran Filtrasyonu

Membran filtrasyon, boyar madde içeren atık suların arıtılmasında kullanılan metodlardan biri olup diğer yöntemlere göre en büyük üstünlüğü sıcaklığa, kimyasal değişimlere ve mikrobiyal aktivitelere karşı dirençli olmasıdır. Membran arıtım

sırasında membrandan geçen kısım (arıtılmış kısım) süzüntü, geçemeyen yoğun kısım ise derişik akım olarak adlandırılmaktadır. Membrandan bir geçişin olabilmesi için itici bir kuvvet (basınç) gerekmektedir. Membranlar itici kuvvetlerin tiplerine göre seçilmektedir ve bu membranlar içerdikleri boşlukların boyutlarına göre genel olarak 3 gruba ayrılmaktadır. Bunlar; ters osmoz, nanofiltrasyon ve ultrafiltrasyon membranlarıdır (Koyuncu ve Topacık, 2002).

Ters osmoz membranları çoğu iyonik türlerde %90'ın üzerinde verim göstermektedir. Böylelikle boya banyoları atık sularındaki boyar maddeler ve yardımcı kimyasallar tek işleme giderilebilmektedir. Fakat boyar maddelerin membranları boyamasından dolayı yüksek osmotik basınç farklılığı oluşmakta ve bu durum ters osmoz uygulamalarını sınırlandırmaktadır. Ayrıca boyanma neticesinde membranlar tekrar temizlenememekte ve dolayısıyla yeniden kullanılamamaktadır. Nanofiltrasyon membranlar negatif yüzeysel yüklere sahip olduğundan iyon seçicidirler. Bu membranlar çok valanslı anyonları tek valanslılara göre daha iyi tutmaktadırlar. Fakat nanofiltrasyon membranlarının iyon seçiciliğinden dolayı bir kısım kimyasallar membrandan geçebilmektedir (Machenbach, 1988; Balcı, 2007). Membran teknolojilerindeki en önemli dezavantajlar; ayırmadan sonra kalan derişik boya madde içeren atığın bertaraf problemi, işletme maliyetinin yüksek olması ve membranların tıkanması sonucunda yenileme maliyetleridir (Kocaer ve Alkan, 2002). Bazı boyar maddelerin giderimleri Çizelge 1.5'te verilmiştir (Marmagne ve Coste, 1996; Balcı, 2007).

Çizelge 1.5. Bazı Boyar Maddelerin Membran Filtrasyon İle % Giderim Verimleri

Boya	Boya yapısı	Yüzde (%) Giderim verimleri		
		Mikro Filtrasyon	Ultra Filtrasyon	Nano Filtrasyon
Acid Mavi 113	Azo	5.0	98.1	99.1
Basic Mavi 41.1	Azo	11.0	98.0	99.5
Vat Mavi 4	Antrakünik	80.5	95.6	98.2
Reactive Red 184	Azo	6.7	96.2	98.3

1.1.3.3.(2). İyon Değişimi

Bu yöntemde boyar madde içeren atık su iyon değiştirici reçinelerden geçirilerek atık sudaki katyonik ve anyonik boyalar uzaklaştırılabilmektedir. Bu yöntemin en önemli avantajları reçinelerin rejenerasyon ile tekrar kullanılabilir hale getirilebilmesi ve çözünebilir boyaların etkin bir şekilde giderilebilmesidir. Dezavantajları ise dispers boyalar için pek etkili olmaması ve organik çözücülerin pahalı olmasından kaynaklı yüksek maliyettir (Kocaer ve Alkan, 2002).

1.1.3.3.(3). Adsorpsiyon Yöntemi

Adsorpsiyon yöntemi konvansiyonel metodlarla arıtılması güç olan kararlı kirleticilerin giderimindeki veriminden dolayı son yıllarda büyük ilgi görmektedir. Adsorpsiyon prosesi, boya-adsorbent etkileşimi, adsorbentin yüzey alanı, adsorbentin büyüklüğü, sıcaklık, pH ve temas süresi gibi birçok fiziko-kimyasal faktörün etkisi altındadır (Kocaer ve Alkan, 2002).

Adsorpsiyonla renk gideriminde günümüzde bilinen en etkili adsorbent akif karbondur (Grusamy, 2002). Aktif karbon, karbon kökenli organik veya inorganik maddelerin (fıstık kabukları, odun, kömür, linyit, Hindistan cevizi kabuğu, v.s.) yüksek sıcaklıklarda (35–925°C) oksitleyici gazlarla karbona yüksek gözenek yapısı kazandırılması ile elde edilir (Droste, 1995; Balcı, 2007). Günümüzde ticari değere

sahip aktif karbonların yüzey alanları 600-1500 m²/g arasında değişmektedir (Sigma-Aldrich Inc.).

Aktif karbon büyük bir yüzey alanına sahip olmasına rağmen 2 nm den küçük mikropor yapısına sahip olduğu için molekül yapısı büyük olan boyar maddeleri içeren atıksuların arıtılmasında etkili değildir (Forgacks ve ark., 2001; Rajeshwarisivaraj ve ark., 2001; Nakagawa ve ark., 2004; Balcı, 2007). Boyar maddelerin aktif karbonla adsorpsiyonu yöntemi katyonik, mordant ve asit boyalar için etkiliyken, dispers, direkt, vat, pigment ve reaktif boyalar için daha az bir renk giderim verimi gözlenmiştir (Robinson ve ark., 2001; Balcı, 2007). Çizelge 1.6’da aktif karbon ile bazı boyar maddelerin yüzde giderimleri verilmiştir (Marmagne ve Coste, 1996; Balcı, 2007).

Çizelge 1.6. Aktif Karbon İle Bazı Boyar Maddelerin Yüzde Giderimleri

Boya	Boya Yapısı	Boyanın % Giderimi
Acid Brown 298	Azo	97.1
Basic Blue 41.1	Azo	100
Vat Green 1	Antrakünik	12.9
Direct Red 89	Azo	59.0
Reactive Red 184	Azo	77.6
Disperse Yellow 235	Azo	83.4

1.2. Adsorpsiyon

1.2.1. Adsorpsiyon Teorisi

Adsorpsiyon, sıvı veya gaz fazda bulunan iyon ya da moleküllerin bir katı maddenin yüzeyine transferi ile gerçekleşen ayırma prosesidir. Adsorpsiyon işleminde yüzeyde tutulan (birikim gösteren) maddeye “adsorplanan” veya “adsorbat”, iyon ya da moleküllerin, yüzeyine tutunduğu maddeye ise “adsorbent” veya “adsorban” denir (Adsorption Research Inc.; Balcı, 2007). Bu işlem herhangi iki değişik fazın (sıvı-gaz, sıvı-sıvı, katı-sıvı ve katı-gaz) ara kesitinde meydana

gelebilir (Dabrowski, 2001). Adsorpsiyon fiziksel, kimyasal ve iyonik (değişim) adsorpsiyon olmak üzere 3'e ayrılır.

Fiziksel adsorpsiyon, moleküller arasındaki düşük çekim gücünden (van der Waals kuvvetlerinden) dolayı meydana gelmektedir. Fiziksel adsorpsiyon çok tabakalı olabilmekte ve adsorbat molekülleri tüm adsorbent yüzeyinde hareketli durumda olabilmektedir. Bu işlem hızlı gerçekleşmekte olup iki molekül arasında elektron alış-verişi gerçekleşmez. Tersinir olduğundan dolayı desorpsiyon mümkündür. Adsorpsiyonun gerçekleşebilmesi için dışardan enerji verilmesi gereksinimi yoktur.

Kimyasal adsorpsiyonda adsorbent ve adsorbat arasında elektron transferi söz konusudur. Adsorbent ile adsorbat birbirlerine kuvvetli kimyasal bağlar ile bağlandığından kimyasal ortam gereği gibi değişmedikçe desorpsiyon mümkün değildir. Kimyasal adsorpsiyon tek tabakalıdır. Bunun nedeni adsorbat, adsorbent yüzeyine tek noktada kimyasal olarak bağlanmaktadır. Kimyasal adsorpsiyonun gerçekleşmesi için belirli bir aktivasyon enerjisi gerektiğinden proses dışarıdan ilave enerjiye ihtiyaç duymaktadır (Smith, 1981; Balcı, 2007).

Çizelge 1.7'de fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon türlerinin belirlenmesinde ki önemli parametreler karşılaştırılmıştır (Öncü, 2006; Seydioğlu, 2009).

Çizelge 1.7. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyonun Karşılaştırılması

Parametre	Kimyasal Adsorpsiyon	Fiziksel Adsorpsiyon
Bağ kuvvetleri	Moleküller içinde	Moleküller arasında
Adsorplayıcı	Bazı katı maddeler	Tüm katı maddeler
Adsorplanan	Kimyasal reaktif maddeler	Kritik sıcaklığın altındaki tüm gazlar, sıvılar ve çözünmüş maddeler
Tersinirlik	Tersinir veya tersinmez olabilir	Tersinir
Hız	Sıcaklıkla doğru orantılı olarak değişir	Hızlı ve difüzyonla denetimli
Entalpi etkisi	Genellikle endotermik	Genellikle ekzotermik

İyonik adsorpsiyon; adsorbat ile adsorbentin yüzeyi arasındaki elektriksel çekim nedeniyle oluşan adsorpsiyon çeşididir. Negatif yüklü adsorbent parçacıkları ile pozitif yüklü adsorbat iyonları arasında ki elektriksel çekim adsorpsiyonun verimliliğini artırır. Burada, zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorbat ile adsorbentin birbirini çekmesi esas olduğundan elektrik yükü fazla olan iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olurlar (Kayacan, 2007; Seydioğlu, 2009).

1.2.2. Adsorpsiyon İzotermi

1.2.2.1. Langmuir İzotermi

Bu izoterm 1919 yılında Langmuir tarafından ortaya konulmuştur. Bu izoterm, adsorbent üzerinde adsorplayıcı noktaların olduğunu ve her adsorplayıcı noktanın bir molekül adsorplayabileceği kabulüne dayanır. Adsorbent üzerinde oluşacak tabaka bir molekül kalınlığındadır (tek tabakalıdır). Langmuir izoterminde adsorpsiyon, adsorbat konsantrasyonunun artışı ile doğru orantılıdır. Denge anına ulaşıldığında adsorbe edilen adsorbat miktarı sabitlenir ve yüzey tek tabakayla kaplanmış olur. Adsorpsiyon enerjisi tek düze dağılım gösterir (yüzeyde adsorplanan

her adsorbata eşit şekilde çekim uygulanır) (Benefield ve ark., 1982; Balcı, 2014). Langmuir modelinin 4 farklı eşitliği vardır. Bunlar;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{maks}} + \frac{1}{q_{maks}} \frac{C_e}{C_e} \quad (1.1)$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{maks} C_e} + \frac{1}{q_{maks}} \quad (1.2)$$

$$q_e = q_{maks} - \frac{1}{K_L} \frac{C_e}{C_e} \quad (1.3)$$

$$\frac{q_e}{C_e} = K_L q_{maks} - K_L q_e \quad (1.4)$$

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

q_e : Birim adsorbent üzerine toplanan madde miktarı (mg/g)

K_L : Adsorbatın adsorptivitesine bağlı olan sabit (L/g)

q_{maks} : Adsorbentin maksimum adsorplama kapasitesi (mg/g)

Birinci eşitlikte C_e/q_e 'nin C_e 'ye karşı grafiğe geçirilmesi neticesinde elde edilen doğrunun eğiminden q_{maks} değeri ve kesim noktasından K_L değeri hesaplanır. İkinci eşitlikte $1/q_e$ 'nin $1/C_e$ 'ye karşı grafiğe geçirilmesi neticesinde elde edilen doğrunun kesim noktasından $1/q_{maks}$ değeri ve eğiminden K_L değeri hesaplanır. Üçüncü eşitlikte q_e 'nin q_e/C_e 'ye karşı grafiğe geçirilmesi neticesinde elde edilen doğrunun kesim noktasından q_{maks} değeri ve eğiminden K_L değeri hesaplanır. Dördüncü eşitlikte q_e/C_e 'nin q_e 'ye karşı grafiğe geçirilmesi neticesinde elde edilen doğrunun eğiminden K_L değeri ve kesim noktasından q_{maks} değeri hesaplanır (Itodo ve ark., 2009).

Özellikle tek tabakalı adsorpsiyonun meydana geldiği adsorpsiyon sistemlerinde bu izoterm denge durumunu tam olarak açıklamakta yetersiz kalır. Bu nedenle adsorpsiyonun elverişliliği boyutsuz R_L (dağılma) sabiti ile hesaplanır (Eşitlik 1.5). Bu sabitin 0 ile 1 arasında bir değer alması durumunda elverişlilik sağlanmış olur (Aksu ve Yener, 2001; Basibuyuk ve Foster, 2003).

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (1.5)$$

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

C_0 : Maddenin çözeltideki başlangıç konsantrasyonu (mg/l)

Çizelge 1.8. 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

1.2.2.2. Freundlich İzotermi

Freundlich izotermi, ampirik bir izoterm modeli olup, adsorbentin yüzeyi farklı türdeki adsorpsiyon alanlarından meydana geldiği için adsorbent yüzeyinin heterojen olduğu varsayımına dayanmaktadır. Heterojen yüzeyde adsorpsiyon ısı ve ilgisi eşit olarak dağılmadığından çok tabakalı adsorpsiyon meydana gelmektedir. Freundlich izoterminin denklemi Eşitlik 1.6'da verilmiş olup, eşitlik 1.7'de bu denklem logaritma alınarak doğrusal hale getirilmiştir.

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

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

q_e : Birim adsorbent üzerine toplanan madde miktarı (mg/g)

K_F : Deneysel olarak hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi (L/mg)

n : Adsorpsiyon yoğunluğu (birimsiz)

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (1.7)$$

$\log q_e$ 'nin $\log C_e$ 'ye karşı grafiğe geçirilmesi neticesinde elde edilen doğrunun eğiminden adsorpsiyon şiddetini veren $1/n$ değeri ve y eksenini kesim noktasından adsorpsiyon kapasitesini veren K_L değeri hesaplanır. $1/n$ değeri birden küçükse adsorpsiyon kimyasal, birden büyükse adsorpsiyon fizikseldir. Ayrıca n değeri 1-10 arasında değişiyorsa adsorpsiyon prosesin kabul edilebilir olduğu düşünülmektedir (Chiou ve Li, 2002). Freundlich izotermi, adsorbentin yüzeyine bağlanma gücünün sıvı fazdaki adsorbat konsantrasyonu ile doğru orantılı olarak arttığını varsaymaktadır (Namasivayam ve Senthilkumar, 1997).

1.2.2.3. Dubinin-Radushkevich İzotermi

Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi gaz fazında adsorpsiyon için ortaya konan ve mikro gözenek hacim doldurma teorisine dayanılarak türetilmiş olup çoklu tabaka adsorpsiyonu sergilediği varsayımına dayanır (Dabrowski, 2001). Bu izotermin Langmuir izoterminden farkı, homojen yüzey ve sabit adsorpsiyon enerjisi yerine ortalama adsorpsiyon enerjisini (E) esas almasıdır. Eğer ortalama adsorpsiyon enerjisi 1-8 kJ/mol aralığında ise Van der Waals kuvvetleri etkilidir ve adsorpsiyon fizikseldir. Eğer E , 8 kJ/mol'den büyük ise adsorpsiyon kimyasaldır (Chen ve Chen, 2009). D-R eşitlikleri aşağıda verilmiştir.

$$\ln q_e = \ln q_{maks} - B_D e^2 \quad (1.8)$$

$q_{\max}$: Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

q_e : Birim adsorbent üzerine toplanan madde miktarı (mg/g)

B_D : Adsorpsiyon enerjisi ile ilgili sabit ($\text{mol}^2\text{kJ}^{-2}$)

ε : Polanyi sabiti

$$e = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (1.9)$$

$$E = \frac{1}{(2B_D)^{0.5}} \quad (1.10)$$

E : Ortalama adsorpsiyon enerjisi (kJ/mol)

$\ln q_e$ 'nin ε^2 'ye karşı grafiği çizildiğinde B_D ve $q_{\max}$ bulunur (Dabrowski, 2001).

1.2.2.4. Tempkin İzotermi

Tempkin eşitliği ilk olarak, hidrojenin asidik çözelti içerisinde platinyum elektrodların üzerine adsorplanması üzerine ortaya konulan bir eşitliktir. Tempkin izotermi, adsorpsiyon ısıısının yüzeyin kaplanması ile lineer olarak azalacağını varsayar. Bu eşitlik gaz fazdaki adsorpsiyon dengesi tahminlerinde oldukça başarılı iken sıvı fazdaki adsorpsiyonlarda, özellikle ağır metallerin biyosorbentler üzerindeki adsorpsiyonunda oldukça kısıtlı bir tahmin sergiler (Febrianto ve ark., 2009). Tempkin izotermi eşitlik 1.11'de verilmiştir.

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln K_T + \frac{RT}{b_T} \ln C_e \quad (1.11)$$

b_T : Adsorpsiyon potansiyeli (birimsiz)

K_T : Tempkin izoterm sabiti (L/mg)

R: Gaz sabiti (J/mol.K)

q_e 'nin $\ln C_e$ 'ye karşı grafiğe geçirilmesiyle K_T ve b_T elde edilir (Farah ve El-Gendy, 2013).

1.2.2.5. Redlich-Peterson İzotermi

Redlich-Peterson (R-P) izoterm 1959 yılında Redlich ve Peterson tarafından üç parametrelili ampirik bir eşitlik olarak geliştirildi. Bu izoterm, hem Langmuir hem de Freundlich izotermelerinin özelliklerini taşıyan hibrit bir izotermdir ve hem homojen hem de heterojen sistemler için uygulanabilmektedir (Prasad ve Srivastaya, 2009; Redlich ve Peterson, 1959). R-P izoterminin doğrusal olmayan eşitliği aşağıda verilmiştir.

$$q_e = \frac{AC_e}{1 + BC_e^g} \quad (1.12)$$

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

q_e : Birim adsorbent üzerine toplanan madde miktarı (mg/g)

A: Redlich-Peterson izoterm sabiti (L/g)

B: Redlich-Peterson izoterm sabiti (1/mg)

g: Redlich-Peterson izoterm üssü (Birimsiz)

Bu denklemde A (L/g) ve B (L/mg) Redlich-Peterson izoterm sabitleri ve g ise 0 ile 1 arasında değişen üs olarak tanımlanmaktadır. Bu eşitlikte g değeri 0 değerine yaklaştığı yüksek konsantrasyonlarda izoterm Freundlich modeline uyum sağlarken, g değerinin 1'e yaklaştığı düşük konsantrasyonlarda ise izoterm Langmuir modeline uyum sağlar (Jossens ve ark., 1978). Bu izotermin doğrusal hali eşitlik 1.13'te verilmektedir.

$$\ln \left(\frac{A}{q_e} \left(\frac{C_e}{q_e} - 1 \right) \right) = \ln(B) + g \ln(C_e) \quad (1.13)$$

$\ln[A(C_e/q_e) - 1]$ 'nin $\ln(C_e)$ 'ye karşı grafiğe geçirilmesi ile eğimi g ve kesim noktası B olan bir doğru elde edilmektedir (Sohn ve Kim, 2005; Wong ve ark., 2004).

1.2.2.6. Jovanovic İzotermi

Jovanovic izotermi, homojen katı yüzeylerde adsorpsiyon mekanizmasından çıkartılan matematiksel bir modeldir. Bu modelde adsorpsiyon prosesinin spesifik olmadığı, yan etkileşimlerin gerçekleşmediği ve adsorplama işleminin gerçekleştiği katı yüzeyin tek tabakalı bir mekanizmayla kaplandığı varsayımları geçerlidir. Jovanovic izoterminin doğrusal olmayan matematiksel eşitliği aşağıdaki gibidir (Rafael ve ark., 2013).

$$q_e = q_{maks} \left(1 - e^{(K_f C_e)} \right) \quad (1.14)$$

q_{maks} : Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

q_e : Birim adsorbent üzerine toplanan madde miktarı (mg/g)

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

K_f : Jovanovic izoterm sabiti (1/g) (Balcı, 2014; Hadi ve ark., 2010)

1.2.2.7. Vieth-Sladek İzotermi

Bu izoterm, Vieth ve Sladek tarafından 1965 yılında doğrusal olan bir bileşen ve Langmuir eşitliklerinin doğrusal olmayan bir bileşeninin kombinasyonundan oluşan bir model olarak ortaya konulmuştur. Bu modelin doğrusal kısmı camsı bir polimerin amorf bölgelerinde (dış yüzeyinde) çözünen gaz moleküllerine karşılık gelirken, doğrusal olmayan kısmı ise polimerlerin küçük deliklerinde ya da mikro boşluklarında tutulan gaz moleküllerine karşılık gelir.

Mikro boşluklarda tutulan gaz molekülleri hareketsiz olarak kabul edilir (Balcı, 2014; Crank, 1975). Bu izoterm üç parametrelidir olup matematiksel eşitliği aşağıda verilmiştir (Vargas ve ark., 2011).

$$q_e = K_{VS}C_e + \frac{q_{maks}b_{VS}C_e}{1 + b_{VS}C_e} \quad (1.15)$$

q_{maks} : Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

q_e : Birim adsorbent üzerine toplanan madde miktarı (mg/g)

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

" K_{VS} " ve " b_{VS} ": Vieth-Sladek izoterm sabitleri

1.2.2.8. Firtz-Schlunder İzotermi

Firtz ve Schlunder tarafından geliştirilen bu izoterm, geniş alanlı denge adsorpsiyonunu ifade eden beş parametrelidir. Bu izotermin doğrusal olmayan eşitliği aşağıdaki gibidir.

$$q_e = \frac{q_{maks}K_1C_e^{m_1}}{1 + K_2C_e^{m_2}} \quad (1.16)$$

K_1 , K_2 , m_1 ve m_2 izoterm sabitleri olup m_1 ve $m_2 \leq 1$ koşulu vardır (Hamdaoui ve Naffrechoux, 2007).

1.2.3. Adsorpsiyon Kinetiği

Kinetik modeller, adsorban ile adsorplanan madde arasındaki etkileşimi temas süresinin bir fonksiyonu olarak tanımlayan modellerdir yani adsorban ile adsorplanan maddenin temas süresinin (alınma süresinin) bulunmasında kullanılır. Temas süresini önemli kılan, katı-sıvı ara yüzeyindeki etkileşimin adsorpsiyon hızını etkileyen önemli bir faktör olmasıdır (Ho ve McKay, 1999). Ayrıca kinetik modeller

adsorpsiyon işleminin kimyasal reaksiyon, kütle transferi veya difüzyon kontrollü proseslerinden hangisine uyduğunu ortaya koymak için kullanılır. Bir çözeltide bulunan adsorbatın adsorbent tarafından adsorplanmasında 4 temel aşama söz konusudur (Sawyer ve McCarty, 1978; Chu ve Chen, 2002; Keskinan ve ark., 2003).

1. Gaz ya da sıvı halde bulunan adsorbat, adsorbanı kaplayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur (bulk solution transport). Adsorpsiyon işlemi sırasında sabit bir hızda karıştırma işlemi olduğundan bu aşama göz ardı edilir.
2. Film tabakasına gelen adsorbat buradaki durgun kısımdan ilerleyerek adsorbantın gözeneklerine (porlarına) doğru ilerler (sınır tabakası difüzyonu).
3. Porlara gelen adsorbat gözeneklere girerek tutunacağı yüzeye doğru ilerler (parçacık içi difüzyonu).
4. En son aşamada da adsorbatın, adsorbanın gözenek yüzeyine tutunmasıdır (sorpsiyon).

Adsorbent hareketsiz bir fazda bulunuyorsa birinci basamak çok yavaş gerçekleşeceğinden adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olur. Fakat adsorbentin bulunduğu faz hareket ettirilirse, yüzey tabakasının kalınlığı azalır ve böylelikle adsorpsiyon hızı artar. İlk basamakta çok iyi bir karıştırma ve dolayısıyla hızlı bir adsorpsiyon olduğu ve son basamağın da ölçülemeyecek kadar hızlı gerçekleştiği düşünülürse adsorpsiyon hızının 2. ve 3. basamaklara bağlı olduğu kabul edilir (Basibuyuk ve Foster, 2003). Sınır tabakası difüzyonunun adsorpsiyonun ilk birkaç dakikasında gerçekleştiği, parçacık içi difüzyonun ise adsorpsiyon işleminin geri kalanında (uzun bir sürede meydana geldiği) düşünülürse, adsorpsiyon hızını tam olarak etkileyen basamağın parçacık içi difüzyon olduğu söylenilebilir (Basibuyuk ve Foster, 2003).

Sınır tabakası difüzyonunun etkisinin hesaplanması için $-\log C_t/C_0$ değerinin zamana (ilk 5-10 dakikalık süre için) karşı grafiği çizilir. Oluşan eğrinin doğrusallığının 1'e yakınlık derecesi film difüzyonun etkisinin bir ölçüsüdür.

Parçacık içi difüzyonunun etkisinin bulunması ise q_t değerinin zamanın kareköküne karşı grafiği çıkarılarak bulunur. Bu grafikte eğim hız sabitini verecektir (Waranusantigul ve ark., 2003).

$$-k_t = 2.303 \log \frac{C_t}{C_0} \quad (1.17)$$

C_t : t süresi sonunda çözeltide kalan adsorbat konsantrasyonu (mg/L)

C_0 : Başlangıçtaki adsorbat konsantrasyonu (mg/L)

k : Sınır tabakası difüzyonu sabiti (zaman^{-1})

q_t : t zamanında birim adsorbent üzerine toplanan madde miktarı (mg/g)

$$k_p = \frac{q_t}{t^{0.5}} \quad (1.18)$$

q_t : t zamanında birim adsorbent üzerine toplanan madde miktarı (mg/g)

t : Zaman (dakika)

k_p : Parçacık içi difüzyon hız sabiti ($\text{mg/g dk}^{0.5}$)

1.2.3.1. Lagergren Modeli (Birinci Derece)

Bu model birinci dereceden bir reaksiyon denklemi olup, Lagergren tarafından geliştirilmiştir. Bu denklem günümüzde yaygın olarak kullanılmakta olup adsorpsiyon oranı adsorpsiyon kapasitesine göre değerlendirilir (Song ve ark., 2014). Lagergren modeli genellikle düşük adsorbat konsantrasyonlu proseslere uygunluk gösterir (Hassan ve ark., 2013). Lagergren modelinin denklemi Eşitlik 1.19'de verilmiştir.

$$\log \frac{q_e - q_t}{q_e} = - \frac{k_{1,ad} t}{2.303} \quad (1.19)$$

q_e : Birim adsorbent üzerine toplanan madde miktarı (mg/g)

q_t : t zamanında birim adsorbent üzerine toplanan madde miktarı (mg/g)

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

Deneyisel sonuçları kinetik modellere uygulayabilmek için denge zamanındaki “ q_e ” değerini tespit etmek gerekmektedir. Fakat pek çok adsorpsiyon prosesinde adsorblanan madde ile adsorban arasındaki etkileşim ilk önce hızlı sonra da oldukça yavaş gerçekleştiğinden denge zamanına erişildiğini anlamak oldukça zor olmaktadır. Bu gibi durumlarda hızlıdan yavaşa geçiş esnasında uygun bir “ q_e ” değeri seçilir. Seçilen “ q_e ” değerinin denge zamanından sonraki “ q_t ” değerlerine yakın olduğu kabul edilir. Adsorplama işleminin başlangıçta hızlı ilerlemesi ve neredeyse dengeye ulaşması sebebiyle pek çok adsorpsiyon prosesinde Lagergren eşitliğinin ilk 20-30 dakikalık sürece uygunluk gösterdiği tespit edilmiştir. Bu eşitlikte “ k_1 ” değeri başlangıç adsorbat konsantrasyonuna bağlı olup adsorbat konsantrasyonu azalmasıyla azalmaktadır. Sıcaklık ve pH değişimlerinin “ k_1 ” değerine etkileri denge anındaki verilerle ortaya konulamamaktadır (Gupta ve Bhattacharyya, 2011).

1.2.3.2. Yalancı İkinci Derece Modeli

Ho tarafından 1995 yılında geliştirilen bir denklem olup hızı adsorbat konsantrasyonundan bağımsız, katı fazdaki adsorpsiyon kapasitesine ve zamana bağlı olduğunu göstermiştir (Ghoveisi ve ark., 2013). Bu modelin doğrusal hali Eşitlik 1.20’te verilmiştir (Ghasemi ve ark., 2013).

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e^2} \frac{1}{t} \quad (1.20)$$

k_2 : Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dk)

k_2 değeri pH, sıcaklık ve çalkalama şiddeti gibi işletme şartlarına bağlı olarak değişir. k_2 değerinin zaman ölçeklendirme faktörü olarak yorumlandığı durumlarda, sıvı fazdaki adsorbat konsantrasyonunun artmasıyla k_2 değeri azalır. Yalancı ikinci derece eşitliği Langmuir kinetiklerinin özel bir türü olarak da yorumlanıp, adsorbat konsantrasyonunun zaman içerisinde sabit kaldığı ve toplam başlanma sitlerinin denge zamanında adsorplanan adsorbat konsantrasyonuna bağlı olduğunu varsayar (Gupta ve Bhattacharyya, 2011).

1.2.3.3. Elovich Modeli

Bu kinetik model aktif adsorpsiyonu açıklayan en kullanışlı modellerden biri olup, inorganik maddelerin katı yüzeylere adsorpsiyon ve desorpsiyon kinetiklerini belirlemek için ortaya konulmuştur (Sparks, 2002). Elovich eşitliği katı yüzeyin heterojen olduğunu ve düşük yüzey kapsamında hem desorpsiyonun hem de adsorplanan maddelerin birbirleri arasındaki etkileşimlerinin adsorpsiyon kinetiğini etkilemeyeceğini varsayar (Gupta ve Bhattacharyya, 2011). Elovich eşitliğinin doğrusal hali Eşitlik 1.21’te verilmiştir.

$$q_t = \frac{1}{b} \ln(ab) + \frac{1}{b} \ln t \quad (1.21)$$

Denklemdaki α adsorpsiyon hızı sabiti olup birimi “mg/g.dakika” dır. β ise kimyasal sorpsiyon için aktivasyon enerjisini ve yüzey kapsamayı genişletmek ile ilgili sabit olup birimi “g/mg” dır. q_t ’nin $\ln t$ ’ye karşı grafiğe geçirilmesiyle α ve β sabitleri elde edilir (Ekpote ve ark., 2012).

1.2.3.4. Fractional Power Modeli

Bu kinetik model empirik özellikli olup deneysel verilerin karşılaştırılmasında uygun bir model teşkil eder. Fractional Power modelinin denklemini Eşitlik 1.22’de ve bu denklemin doğrusal hali Eşitlik 1.23’da verilmiştir.

$$q_t = kt^n \quad (1.22)$$

$$\ln q_t = \ln k + n \ln t \quad (1.23)$$

Bu eşitliklerde yer alan v değeri ayarlama katsayısı olarak adlandırılır. v değerinin 1'den küçük olması adsorpsiyon işleminin zamana bağlı olduğunu gösterir. v değeri doğrusal hale getirilmiş olan eşitliğin grafiğe geçirilmesi ile elde edilen eğimdir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Chu ve Chen (2002), bir atıksu arıtma tesisinden aldıkları aktif çamuru kurutmuş ve elde ettikleri tozun Basic Violet 3 (BV3)'ü adsorplama kapasitesini ölçmüşlerdir. Yaptıkları çalışma sonucunda maksimum adsorplama kapasitesini 20°C için 113.6 mg/g ve 40°C için 109.8 mg/g olarak bulmuş olup, sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin azaldığını ileri sürmüşlerdir.

Martin ve ark. (2003), yaptıkları bir çalışmada atıksu arıtma tesisinden çıkan biyolojik çamuru H₂SO₄ varlığında 700°C'de piroliz edilerek aktif karbon elde etmişlerdir. Elde edilen aktif karbonun yüzey alanı 253 m²/g ve ortalama gözenek çapı 2.3 nm olup bu aktif karbonun Basic Red, Acid Brown 283, Direct Red 89 ve Direct Black 168 boyar maddelerini adsorpsiyonunu çalışmışlardır. pH 7.4 civarında elde ettikleri deney verileri Langmuir izotermine uyum göstermekte olup Basic Red, Acid Brown 283, Direct Red 89 ve Direct Black 168 boyar maddeleri için bu izoterminden hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasiteleri (q_{max}) sırasıyla 188, 20.5, 49.2 ve 28.9 mg/g olarak belirlenmiştir.

Kargı ve Özmihçı (2005), evsel atıksu arıtma tesisinden alınan aktif çamuru çeşitli kimyasal işlemlerden geçirmiş ve kurutarak aktif çamur tozu (PAS) elde etmişlerdir. Elde edilen bu tozu (PAS) ve aktif karbon tozu (PAC) Reactive Blue 21 (RB21) boyar maddesinin adsorpsiyonu işleminde kullanılmıştır. 25°C sıcaklıkta, 200 mg/L başlangıç boyar madde konsantrasyonu ve 6 g/L adsorbent konsantrasyonu için denge anındaki adsorplama kapasiteleri (q_e) PAS ve PAC için sırasıyla 80 ve 85 mg/g olarak bulunmuştur. Bu adsorplama çalışması sonucu elde edilen değerler izotermlere uygulandığında bu adsorpsiyonun Langmuir izotermine uyduğu tespit edilmiş ve Lagmiur izotermine göre maksimum adsorpsiyon kapasiteleri kapasitesi (q_{max}) PAS için 92 mg/g ve PAC için 100 mg/g olarak hesaplanmıştır.

Senthilkumaar ve arkadaşları (2006), hindistan cevizinin erkek çiçeklerinden ayrı ayrı fosforik asit (PAAC) ve sülfürik asit (SAAC) kullanarak aktif karbon elde etmiş ve BV3'ün adsorpsiyonunda kullanmışlardır. Langmuir izotermine göre maksimum adsorplama kapasiteleri (q_{max}) 28°C sıcaklık ve pH 6'da PAAC için 60 mg/g ve SAAC için 85.84 mg/g olarak ölçülmüştür. Kinetik modellerden Yalancı İkinci Derece kinetik modeline uyum göstermiştir.

Aksu ve İsaoglu (2006), RB21'in şeker pancarı küspesi ile adsorpsiyonunu araştırmışlar ve sıcaklığın düşmesi ile verimin arttığını ileri sürmüşlerdir. 800 mg/L başlangıç boyar madde konsantrasyonu için en iyi adsorpsiyon kapasitesini (q_{max}) 25°C'de 234.8 mg/g olarak bulmuşlardır.

Gülnaz ve arkadaşları (2006), Reactive Black 5 (RB5)'in çeşitli pH değerlerinde kurutulmuş aktif çamur tarafından adsorplanmasını araştırmışlardır. Elde ettikleri veriler pH 2'de Langmuir izotermine uyumu olup bu izotermine göre kurutulmuş aktif çamurun maksimum adsorplama kapasitelerini (q_{max}) 20°C, 35°C 50°C için sırasıyla 166, 93, 71 mg/g olarak bulmuşlardır.

Gomez ve ark. (2007), asid boyalar üzerine yaptıkları bir çalışmada Acid Red 97, Acid Orange 61 ve Acid Brown 425'in aktif karbon tarafından adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Oda sıcaklığında (25°C) yapılan çalışmada 0.2 g aktif karbon için 30 mg/L başlangıç boyar madde konsantrasyonunun da yapılan deneyle sonucu elde edilen veriler Langmuir izotermine uygunluk göstermiştir. Deneyde denge anında elde edilen birim adsorbentin adsorpladığı adsorbat miktarları Acid Red 97, Acid Orange 61 ve Acid Brown 425 boyar maddeleri için sırasıyla 55.25, 51.33 ve 56.82 mg/g dır. Elde edilen veriler kinetik modellerden Yalancı İkinci Derece kinetiğine uymuştur.

Ergene ve arkadaşları (2009), inaktif hale getirilmiş *Scenedesmus Quadricauda* türü yeşil algi kullanarak RB21'i adsorplamışlardır. pH 2 için 30., 60. ve 300. dakikalardaki adsorplama kapasiteleri sırasıyla 47.6, 47.8 ve 48.3 mg/g olarak tespit etmişlerdir.

Sing ve arkadaşları (2011), hindistan cevizinden elde ettikleri aktif karbonu bir nanokompozit olan demir oksit ile kaplamış ve böylelikle yüzey alanını arttırmışlardır. Kaplanan bu karbonun BV3'ü adsorpsiyon kapasitesinin 240 mg/L başlangıç boyar madde konsantrasyonu, 50°C sıcaklık ve pH 8.5 için 111.8 mg/g olduğunu tespit etmişlerdir.

Hong ve arkadaşları (2012), RB5'in adsorpsiyonu üzerine yaptıkları bir çalışmada yenilebilir mantar atıklarından mikrodalga ile K₂CO₃ aktivatörlüğünde aktif karbon hazırlamışlardır. Hazırlanan bu aktif karbonun RB5'i maksimum adsorpsiyon kapasitesinin (q_{max}) 200 mg/L başlangıç boyar madde konsantrasyonunda ve pH 2'de 19.6 mg/g olduğu ve adsorpsiyon mekanizmasının Langmuir İzotermi ile uyumlu olduğunu tespit etmişlerdir.

Halipçi ve arkadaşları (2012), RB21'in *Saccharomyces Cerevisiae* biyokütlesi ile biyosorpsiyonunu çalışmış ve 150 mg/L başlangıç boyar konsantrasyonu için en iyi biyosorpsiyon kapasitesinin 30°C sıcaklıkta ve pH 3'de 92 mg/g olduğunu tespit etmişlerdir.

Darvishi Cheshmeh Soltani ve ark. (2013), yaptıkları çalışmada bio-silika/citosan nanokompoziti (20 nm boyutunda) ile Acid Red 88 boyar maddesini adsorplamışlardır. Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen veriler Langmuir izotermine uymuş olup, 50 mg/L başlangıç boyar madde konsantrasyonu için Langmuir izoterminden hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasitesi (q_{max}) 25.84 mg/g olarak belirlenmiştir. Elde edilen veriler kinetik modellerden Yalancı İkinci Derece kinetiğine uymuştur.

Guo ve ark. (2013), yaptıkları bir çalışmada Mg/Fe ile kaplanmış hidroksiti adsorbent olarak kullanmış ve Acid Brown 14'ü adsorplamışlardır. Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen veriler Langmuir izotermine uymuş olup, 50 mg/L başlangıç boyar madde konsantrasyonu için pH 6 için Langmuir izoterminden hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasitesi (q_{max}) 41.75 mg/g olarak belirlenmiştir. Elde edilen veriler kinetik modellerden Yalancı İkinci Derece kinetiğine uymuştur.

3. MATERYAL VE METOT

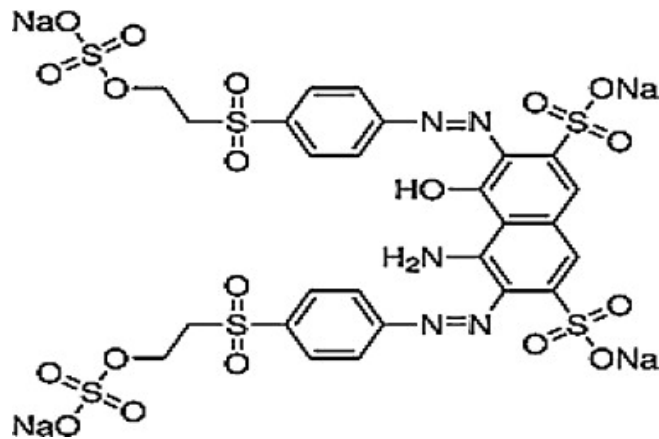
3.1. Materyal

3.1.1. Aktif Çamur

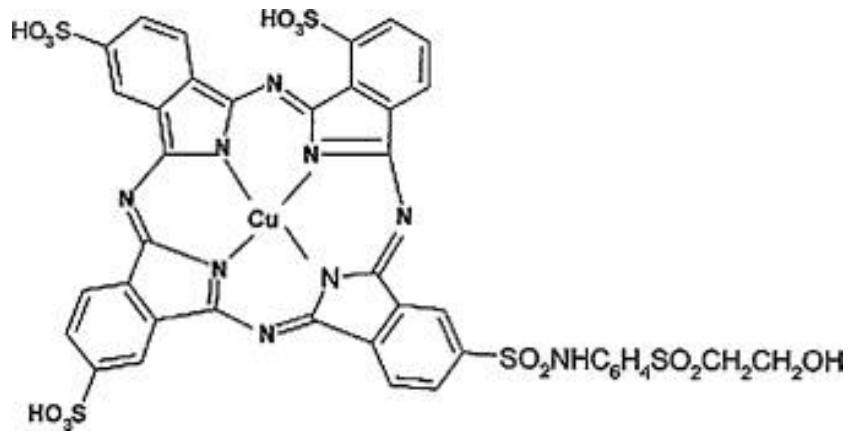
Çalışmada kullanılan aktif çamur biyokütlesi Adana'da evsel atıksu arıtan bir tesisin havalandırma havuzundan temin edilmiştir. Askıdaki safsızlıkları gidermek için çamur 5-6 defa saf su ile yıkanmıştır. Böylece aktif çamur yumakları haricindeki maddeler (askıda katı maddeler) giderilmiştir. Çamur laboratuvarında mekanik karıştırıcı ile havalandırılarak deney anına kadar aktivitesini koruması sağlanmıştır.

3.1.2. Boyar Maddeler

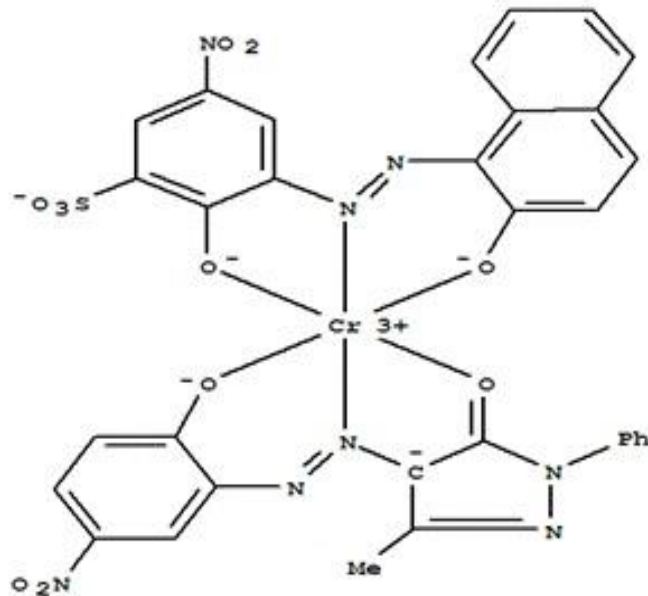
Bu çalışmada kullanılan adsorbatlar Reactive Black 5 (RB5), Reactive Blue 21 (RB21), Acid Brown 283 (AB283) ve Basic Violet 3 (BV3) boyar maddeleridir.



Şekil 3.1. RB5 Boyar Maddesinin Molekül Yapısı (Nabil ve ark., 2014)

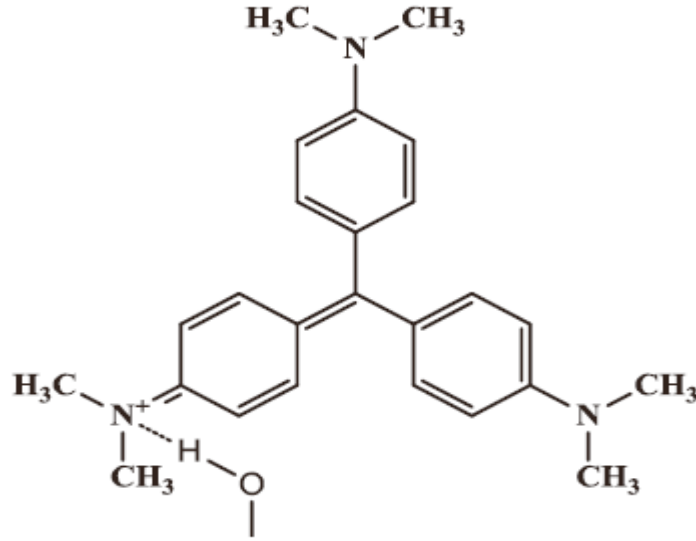


Şekil 3.2. RB21 Boyar Maddesinin Molekül Yapısı (Connelly ve ark., 2001)



Şekil 3.3. AB283 Boyar Maddesinin Molekül Yapısı

(<http://www.deerdyestuff.com/template/acidbbrown283.htm>)



Şekil 3.4. BV3 Boyar Maddesinin Molekül Yapısı (Zhang ve ark., 2014)

RB5, RB21, AB283 ve BV3 boyar maddelerinin özellikleri çizelge halinde verilmiştir.

Çizelge 3.1. RB5, RB21, AB283 ve BV3 Boyar Maddelerinin Özellikleri

Renk İndeksi	RB5	RB21	AB283	BV3
Tipi	Anyonik	Anyonik	Anyonik	Katyonik
Kimyasal Özelliği	Reaktif	Reaktif	Asidik	Bazık
İçerdiği Grup	Azo	Azo	Azo	Azo
CAS	17095-24-8	12236-86-1	12219-66-8	42555
Moleküler Ağırlığı	991.82	377.43	882.25	407.99
Molekül Formülü	$C_{26}H_{21}N_5Na_4O_{19}S_6$	$C_{18}H_{15}N_7O_5S$	$C_{32}H_{19}CrN_8O_{11}S.H.N_a$	$C_{25}H_{30}ClN_3$
λ_{maks}	579	626	328	590

3.2. Metot

Çalışmada kullanılacak aktif çamurun Askıda Katı Madde Tayini Standart Metotlara (2012) göre yapılmıştır. Deneyde 500 mL'lik erlenler kullanılmış olup her erlende 1000 mg/L aktif çamur konsantrasyonu sağlanmıştır. Sadece adsorpsiyon ölçülmek istendiğinden biyosorpsiyonun gerçekleşmemesi için aktif çamurun aktivitesi Sodyum Azid eklenerek durdurulmuştur. Literatürde biyolojik aktiviteyi durdurmak için otoklavlama yöntemi de yer almaktadır (Zhao ve ark., 2008). Ama otoklavlama yönteminde otoklav basıncı ve sıcaklık aktif çamur floklarını adsorpsiyon mekanizmasını etkileyecek şekilde dağıttığı ve daha ufak floklara ayırdığı gözlemlenmiştir. İnaktif çamurun flok yapısının aktif çamurdaki flok yapısı ile benzer olabilmesi için canlılığı inhibisyonda otoklavlama yerine sodyum azid kullanılmıştır (Balcı, 2014). Başlangıç boyar madde konsantrasyonları 25, 50, 75, 100 ve 150 mg/L olarak ayarlanmıştır. Boyar madde konsantrasyonları ayarlanırken öncelikle 1000 mg/L'lik stok çözeltiler hazırlanmış ve daha sonra bu stok çözeltiden seyreltme yöntemi ile istenilen başlangıç boyar madde konsantrasyonları elde edilmiştir. Erlenler çalkalayıcıda 450 rpm sabit hızda çalkalanarak adsorpsiyon dengeye ulaşınca kadar belirli aralıklarla (0-5-10-15-20-30-40-80-160 dakika) numunelerin sıvı fazından örnekler alınmıştır. Bu örnekler santrifüjlenerek üstte kalan süpernatant spektrofotometre cihazı ile ölçülmüş ve denge zamanları ile denge konsantrasyonları tespit edilmiştir. Bu deneyde kullanılan aktif çamur flokları çok iyi çökelebildiğinden, santrifüjleme işlemi için 6000 rpm'de 2 dakikanın yeterli olduğu yapılan gözlemlerde tespit edilmiştir. Ama literatürdeki birçok kaynakta 6000 rpm ve 5 dakika değerleri yer aldığından santrifüjleme işlemi literatür baz alınarak yapılmıştır (6000 rpm ve 5 dakika).

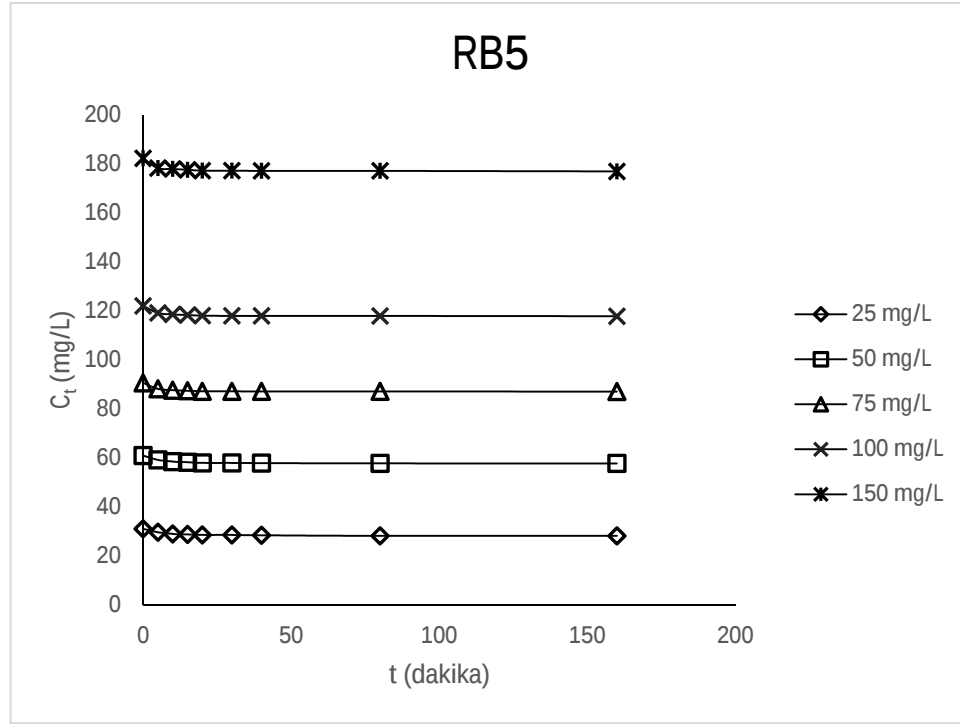
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Boyar Maddelerin İnaktif Çamur Biyokütlesi Üzerine Adsorpsiyonu İle İlgili Bulgular

Aşağıda verilen çizelge ve grafikteki “t” değeri boyar madde ile adsorbentin temas süresini gösteren değer olup birimi “dakika” dır. “C_t” değeri “t” anında adsorpsiyon sonrasında çözeltide kalan boyar madde (Adsorbat) miktarını “mg/L” olarak ifade etmektedir. “q_t” değeri ise “t” zamanında inaktif biyokütlenin gramı başına adsorplanan boyar madde miktarlarını miligram olarak göstermekte olup birimi “mg/g” dır. “q_t” değeri zaman ilerledikçe artarak bir süre sonra dengeye ulaşmıştır. Denge zamanındaki “q_t” değeri “q_e” olarak kabul edilmiştir ve izoterm parametreleri bu değer kullanılarak hesaplanmıştır. Teoride adsorpsiyon sonsuza kadar devam eder. Ama pratikte adsorpsiyon mekanizması başlangıç sürelerinde çok hızlı cereyan ederken denge zamanında “q_t” değerindeki artış çok azalarak devam eder. Bu nedenle denge zamanındaki “q_t” değeri aslında en yaklaşık “q_e” değeri olarak kabul edilir (Gupta ve Bhattacharyya, 2011).

4.1.1. RB5 Boyar Maddesinin İnaktif Çamur Biyokütlesi Üzerine Adsorpsiyonu İle İlgili Bulgular

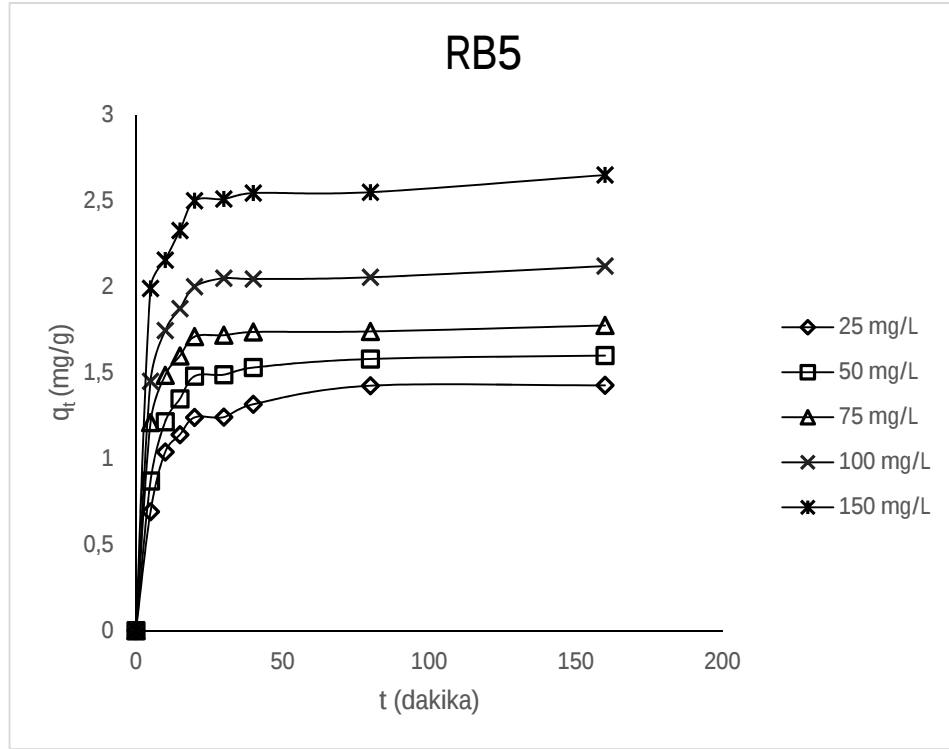
Deney sonucunda elde edilen RB5 boyar maddesinin zamana bağlı boyar madde giderim grafiği Şekil 4.1’de verilmiştir. Zamana bağlı adsorpsiyon denge değerleri Çizelge 4.1’de ve adsorpsiyon denge grafiği ise Şekil 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.1. RB5 İçin Boyar Madde Giderim Grafiği

Çizelge 4.1. RB5 İçin Adsorpsiyon Denge Verileri

Temas Süresi t , (dakika)	Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonları (mg/L)				
	25	50	75	100	150
	q_t (mg/g)				
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
5	0.6915	0.87	1.21	1.45	1.99
10	1.0387	1.215	1.485	1.745	2.155
15	1.13945	1.3475	1.5975	1.8725	2.3275
20	1.2402	1.48	1.71	2.00	2.50
30	1.24165	1.4885	1.718	2.05	2.51
40	1.3165	1.53	1.737	2.045	2.545
80	1.4245	1.58	1.74	2.055	2.55
160	1.4265	1.60	1.775	2.12	2.65

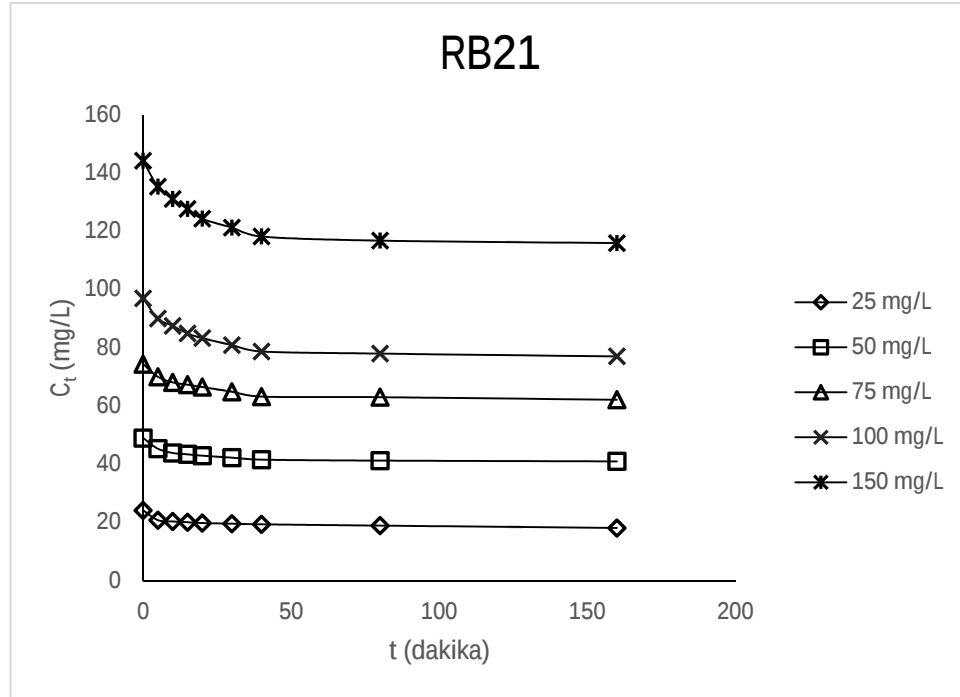


Şekil 4.2. RB5 İçin Adsorpsiyon Denge Grafiği

Çizelge 4.1 ve Şekil 4.2 incelendiğinde 20. dakikadan sonra zamana bağlı olarak birim adsorbentin adsorpladığı boyar madde miktarındaki değişim çok küçük olduğundan RB5 boyar maddesinin inaktif çamur ile adsorpsiyonu işleminin dengeye 20. dakikada ulaştığı kabul edilmiştir. Denge anındaki birim adsorbentin adsorpladığı boyar madde miktarı 150 mg/L başlangıç boyar madde konsantrasyonu için $q_e = 2.5$ mg/g'dır.

4.1.2. RB21 Boyar Maddesinin İnaktif Çamur Biyokütlesi Üzerine Adsorpsiyonu İle İlgili Bulgular

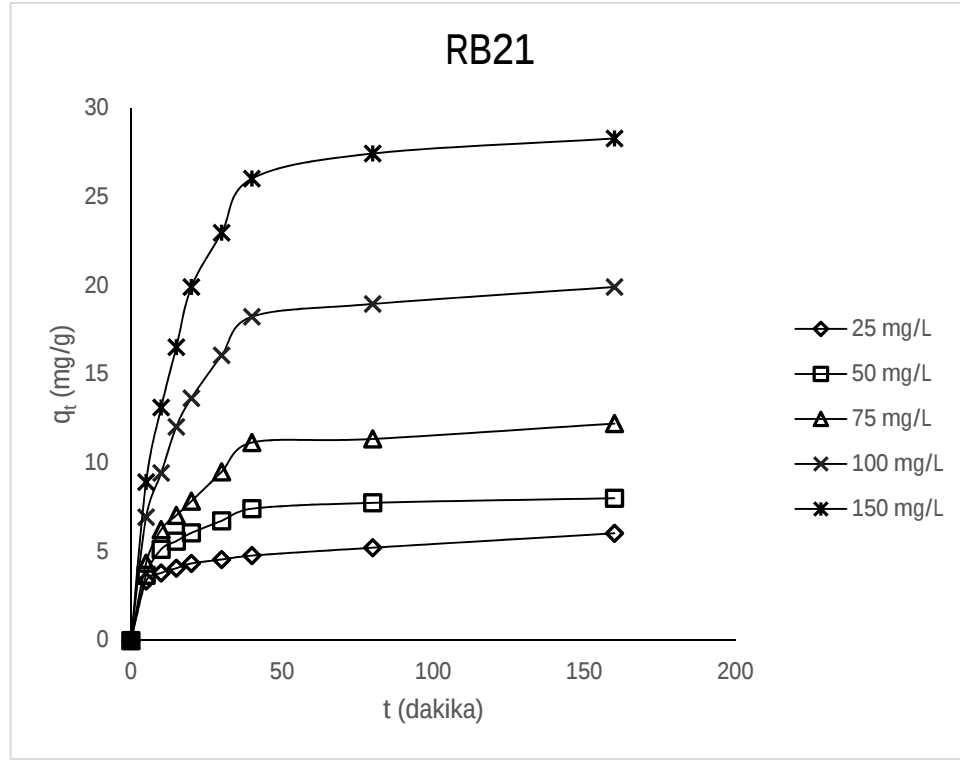
Deney sonucunda elde edilen RB21 boyar maddesinin zamana bağlı boyar madde giderim grafiği Şekil 4.3'de verilmiştir. Zamana bağlı adsorpsiyon denge değerleri Çizelge 4.2'de ve adsorpsiyon denge grafiği ise Şekil 4.4'de verilmiştir.



Şekil 4.3. RB21 İçin Boyar Madde Giderim Grafiği

Çizelge 4.2. RB21 İçin Adsorpsiyon Denge Verileri

Temas Süresi t , (dakika)	Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonları (mg/L)				
	25	50	75	100	150
	q_t (mg/g)				
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
5	3.3488	3.68	4.36	6.95	8.93
10	3.8082	5.1402	6.25	9.44	13.13
15	4.0762	5.6023	7.05	12.045	16.53
20	4.3442	6.0644	7.85	13.66	19.93
30	4.5654	6.7472	9.505	16.07	22.98
40	4.7866	7.43	11.16	18.25	26.03
80	5.231	7.76	11.36	18.97	27.45
160	6.045	8.02	12.23	19.93	28.30

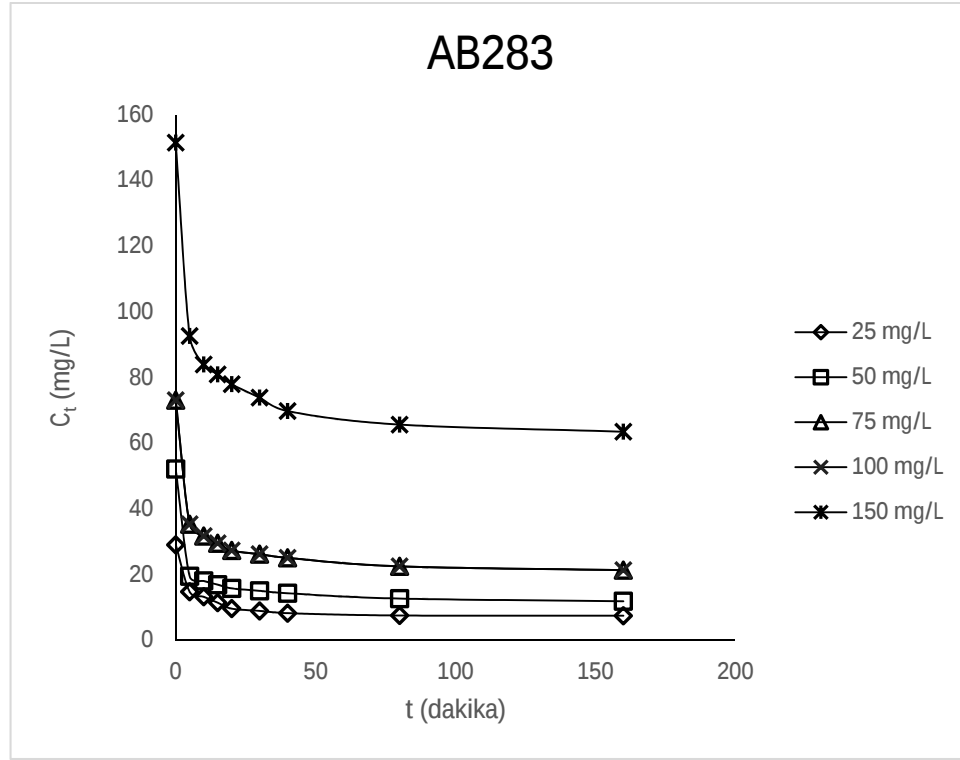


Şekil 4.4. RB21 İçin Adsorpsiyon Denge Grafiği

Çizelge 4.2 ve Şekil 4.4 incelendiğinde 40. dakikadan sonra zamana bağlı olarak birim adsorbentin adsorpladığı boyar madde miktarındaki değişim çok küçük olduğundan RB21 boyar maddesinin inaktif çamur ile adsorpsiyonu işleminin dengeye 40. dakikada ulaştığı kabul edilmiştir. Denge anındaki birim adsorbentin adsorpladığı boyar madde miktarı 150 mg/L başlangıç boyar madde konsantrasyonu için $q_e = 26.03$ mg/g'dır.

4.1.3. AB283 Boyar Maddesinin İnaktif Çamur Biyokütlesi Üzerine Adsorpsiyonu İle İlgili Bulgular

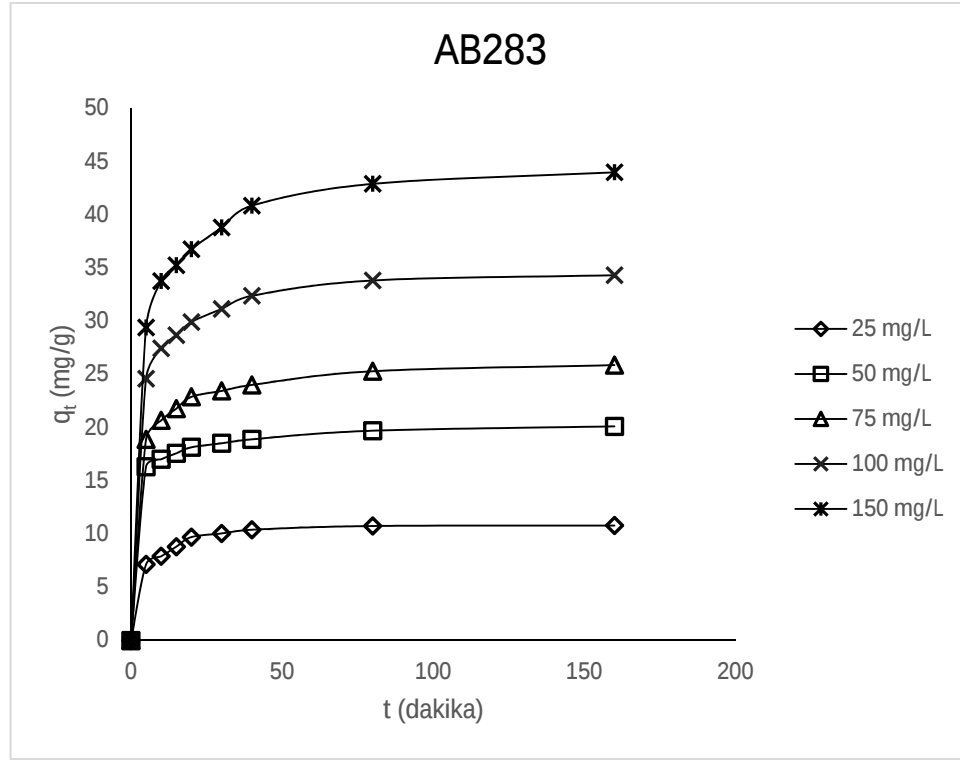
Deney sonucunda elde edilen AB283 boyar maddesinin zamana bağlı boyar madde giderim grafiği Şekil 4.5'de verilmiştir. Zamana bağlı adsorpsiyon denge değerleri Çizelge 4.3'de ve adsorpsiyon denge grafiği ise Şekil 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.5. AB283 İçin Boyar Madde Giderim Grafiği

Çizelge 4.3. AB283 İçin Adsorpsiyon Denge Verileri

Temas Süresi t , (dakika)	Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonları (mg/L)				
	25	50	75	100	150
	q_t (mg/g)				
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
5	7.1524	16.3211	18.8878	24.588	29.4106
10	7.9114	17.0265	20.6817	27.4546	33.7626
15	8.8124	17.5897	21.7852	28.6885	35.2602
20	9.7135	18.153	22.8888	29.9224	36.7578
30	10.0586	18.5265	23.4489	31.1534	38.8042
40	10.4038	18.90	24.0091	32.3844	40.8507
80	10.7573	19.7094	25.2988	33.8248	42.9033
160	10.7984	20.1159	25.8754	34.3172	43.9896

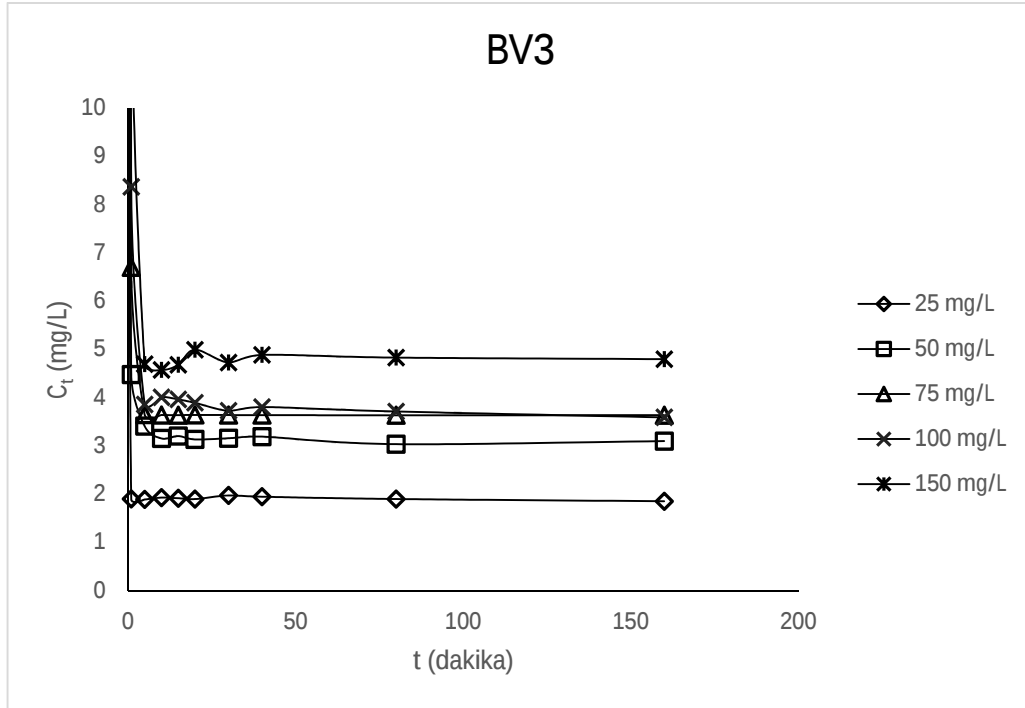


Şekil 4.6. İçin Adsorpsiyon Denge Grafiği

Çizelge 4.3 ve Şekil 4.6 incelendiğinde 40. dakikadan sonra zamana bağlı olarak birim adsorbentin adsorpladığı boyar madde miktarındaki değişim çok küçük olduğundan AB283 boyar maddesinin inaktif çamur ile adsorpsiyonu işleminin dengeye 40. dakikada ulaştığı kabul edilmiştir. Denge anındaki birim adsorbentin adsorpladığı boyar madde miktarı 150 mg/L başlangıç boyar madde konsantrasyonu için $q_e = 40.8507$ mg/g'dır.

4.1.4. BV3 Boyar Maddesinin İnaktif Çamur Biyokütlesi Üzerine Adsorpsiyonu İle İlgili Bulgular

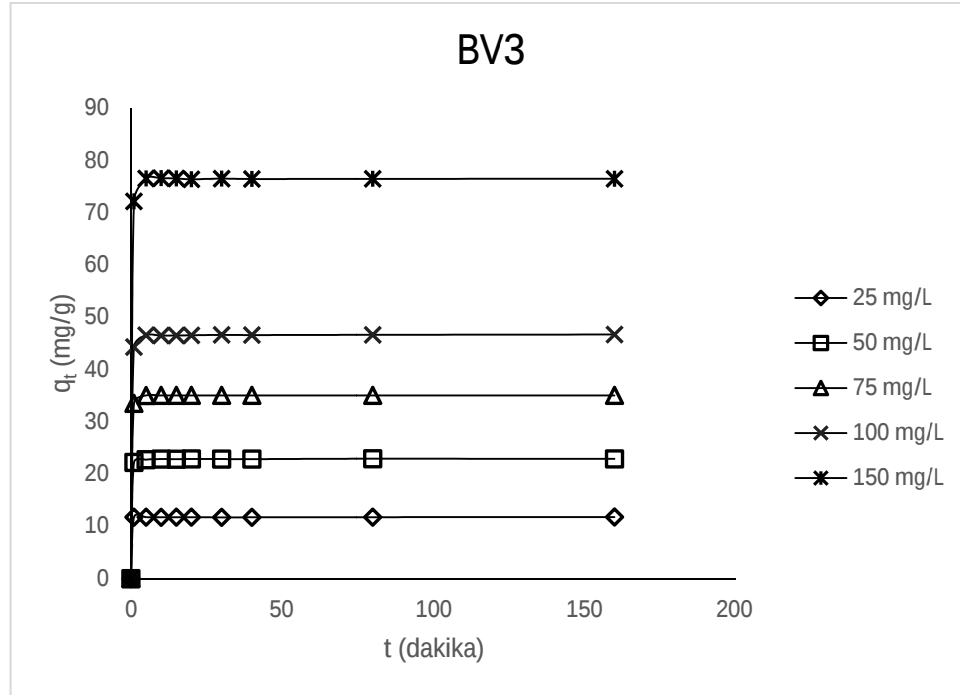
Deney sonucunda elde edilen BV3 boyar maddesinin zamana bağlı boyar madde giderim grafiği Şekil 4.7'de verilmiştir. Zamana bağlı adsorpsiyon denge değerleri Çizelge 4.4'de ve adsorpsiyon denge grafiği ise Şekil 4.8'de verilmiştir.



Şekil 4.7. BV3 İçin Boyar Madde Giderim Grafiği

Çizelge 4.4. BV3 İçin Adsorpsiyon Denge Verileri

Temas Süresi t , (dakika)	Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonları (mg/L)				
	25	50	75	100	150
	q_t (mg/g)				
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1	11.76	22.22	33.52	44.32	72.20
5	11.76	22.75	35.05	46.58	76.56
10	11.74	22.88	35.05	46.51	76.62
15	11.75	22.86	35.06	46.53	76.57
20	11.76	22.89	35.05	46.56	76.41
30	11.72	22.88	35.06	46.65	76.55
40	11.73	22.86	35.06	46.61	76.47
80	11.76	22.94	35.06	46.65	76.50
160	11.78	22.91	35.06	46.71	76.51



Şekil 4.8. RB5, RB21, AB283 ve BV3 İçin Adsorpsiyon Denge Grafikleri

Şekil 4.7’de zamana bağlı olarak adsorplama sonucu çözeltide kalan boyar madde miktarlarının grafiği verilirken eğrilerdeki değişimlerin daha iyi incelenebilmesi için “C_i” aralığı 10-0 mg/L olarak alınmıştır. Çizelge 4.4 ve Şekil 4.8 incelendiğinde 1. dakikadan sonra zamana bağlı olarak birim adsorbentin adsorpladığı boyar madde miktarındaki değişim çok küçük olduğundan BV3 boyar maddesinin inaktif çamur ile adsorpsiyonu işleminin dengeye 1. dakikada ulaştığı kabul edilmiştir. Denge anındaki birim adsorbentin adsorpladığı boyar madde miktarı 150 mg/L başlangıç boyar madde konsantrasyonu için $q_e = 72.20$ mg/g’dır.

4.2. Deney Bulgularının Adsorpsiyon Denge İzotermlerine Uygulanması

Adsorpsiyon denge izotermi adsorbant ile adsorbat arasındaki etkileşimleri tespit etmede ve adsorpsiyonun mekanizmasının ortaya konulmasında kritik öneme sahiptirler. Birçok denge izotermi olmasına karşı en yaygın olarak kullanılan izotermilerin başında Langmuir, Freundlich, Tempkin, Dubinin-Radushkevich, Redlich-Peterson ve Fritz-Schlunder gelmektedir. Bu çalışmada

yaygın olarak kullanılan bu izoterm modellerinin yanı sıra Jovanovic ve Vieth-Sladek izoterm modelleri de kullanılmıştır.

4.2.1. Langmuir İzotermi

Bu çalışmada elde edilen bulgular, 4 farklı şekilde lineerize edilmiş olan Langmuir eşitliklerine her boyar madde için ayrı ayrı uygulanmıştır. Aşağıda verilen denklemler, çizelgeler ve grafiklerde ki “t” değeri boyar madde ile adsorbentin temas süresini gösteren değer olup birimi “dakika” dır. “C_t” değeri “t” anında adsorpsiyon sonrasında çözeltide kalan boyar madde (Adsorbat) miktarını “mg/L” olarak ifade etmektedir. Denge anındaki “C_t” değeri ise “C_e” olarak tanımlanmaktadır. “q_t” değeri ise “t” zamanında inaktif biyokütlenin gramı başına adsorplanan boyar madde miktarlarını miligram olarak göstermekte olup birimi “mg/g” dır. “q_t” değeri zaman ilerledikçe artarak bir süre sonra dengeye ulaşmıştır. Denge zamanındaki “q_t” değeri “q_e” olarak kabul edilmiştir ve izoterm parametreleri bu değer kullanılarak hesaplanmıştır. Langmuir izoterminin 4 farklı lineer eşitliği aşağıda verilmiş olup her eşitlik için çizilen grafikler sırasıyla Tip I, Tip II, Tip III ve Tip IV olarak adlandırılmıştır.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{maks}} + \frac{1}{q_{maks}} C_e \quad (1.1)$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{maks} C_e} + \frac{1}{q_{maks}} \quad (1.2)$$

$$q_e = q_{maks} - \frac{1}{K_L} C_e \quad (1.3)$$

$$\frac{q_e}{C_e} = K_L q_{maks} - K_L q_e \quad (1.4)$$

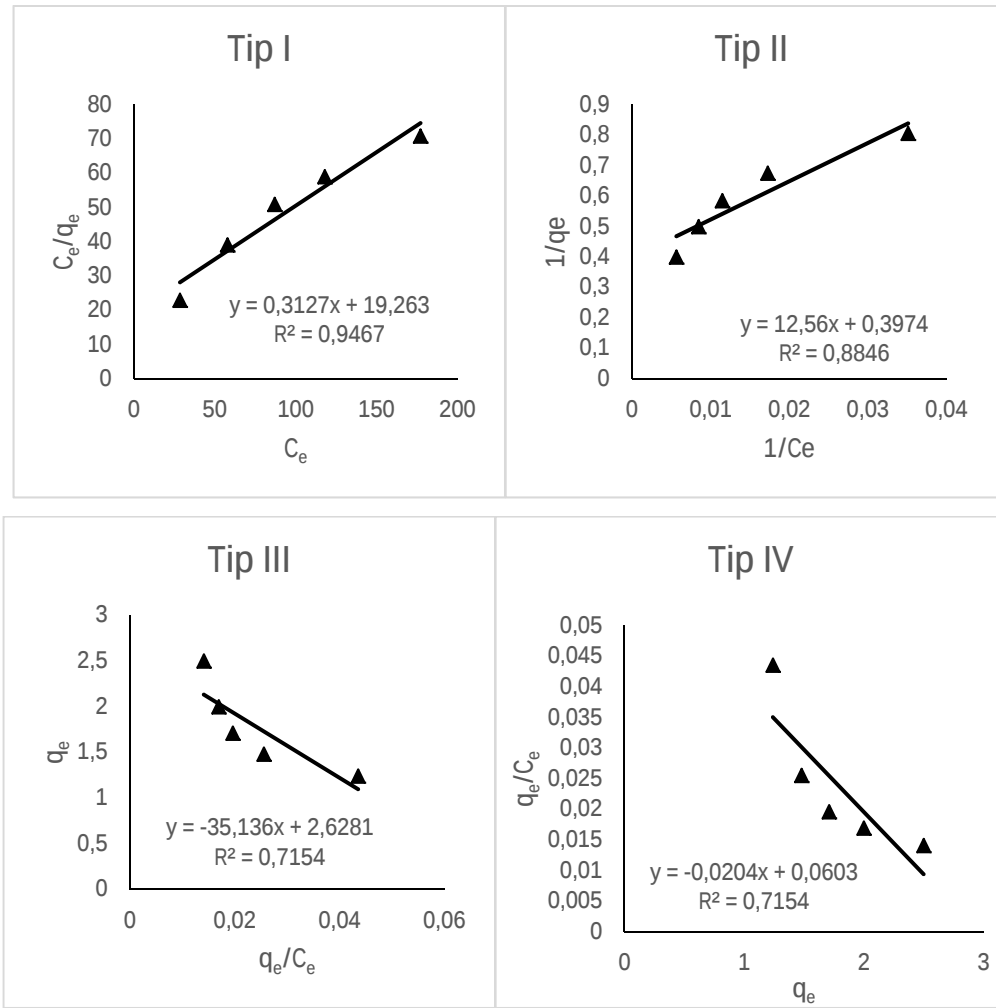
Langmuir izotermelerinin RB5 için çalışmada elde edilen başlangıç boyar madde konsantrasyonuna göre denge anında birim adsorbentin adsorpladığı boyar madde miktarlarına (q_e) ait veriler Çizelge 4.5’de verilmiştir. RB5 verilerinin Langmuir izotermine uygulanması neticesinde elde edilen grafikler Şekil 4.9’da ve bu grafiklerden hesaplanan veriler ise Çizelge 4.6’da verilmiştir. Çizelge 4.6’da verilen “ q_{max} ” değeri denklemden hesaplanan ve birim adsorbent başına adsorplanabilecek boyar madde miktarını tahmini olarak veren değerdir. “ K_L ” ise adsorbatın adsorptivitesine bağlı olan bir sabit olup birimi “L/g” dır.

Çizelge 4.5. Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonlarına Göre “ q_e ” Değerleri

Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonları (mg/L)	q_e (mg/g)
25	1.2402
50	1.48
75	1.71
100	2.00
150	2.50

Çizelge 4.6. Langmuir İzotermi Tiplerinden Hesaplanan Veriler

Langmuir Tipleri	RB5		
	q_{max} (mg/g)	K_L (L/g)	R^2
Tip I	3.198	0.0162	0.9467
Tip II	2.516	0.0316	0.8846
Tip III	2.6281	0.02846	0.7154
Tip IV	2.956	0.0204	0.7154



Şekil 4.9. RB5 İçin Langmuir İzoterm Eşitliklerinin Grafikleri

Çalışmada RB5 için elde edilen değerler Langmuir eşitliklerine uygulandığında en yüksek R^2 değer, 0.9467 olarak Tip I’de elde edilmiştir. Tip I için $q_{\max} = 3.198$ mg/g ve $K_L = 0.0162$ L/g olarak hesaplanmıştır. Hem R^2 değerinin yüksek çıkması hem de hesaplanan $q_{\max}$ değerinin bu çalışmada 150 mg/L başlangıç boyar konsantrasyonu için denge anında ölçülen $q_e = 2.50$ mg/g değerine yakın oluşu RB5’in inaktif çamur ile adsorpsiyonunun Langmuir izotermine uyum sağladığını ortaya koysa da bu izoterminden elde edilen $R^2 = 0.9467$ değerinin Freundlich izoterminden elde edilen $R^2 = 0.9639$ değerinden düşük RB5’in Freundlich izotermine daha uygun olduğunu göstermektedir. Tip II için hesaplanan $q_{\max} = 2.516$ mg/g olup deneyde denge anında hesaplanan $q_e = 2.50$ mg/g değerine yakındır. Ama

Tip II'nin grafiğinde elde edilen R^2 değeri 0.8846 olup düşük bir değerdir. Bu nedenle RB5 Tip II'ye uyum göstermemiştir.

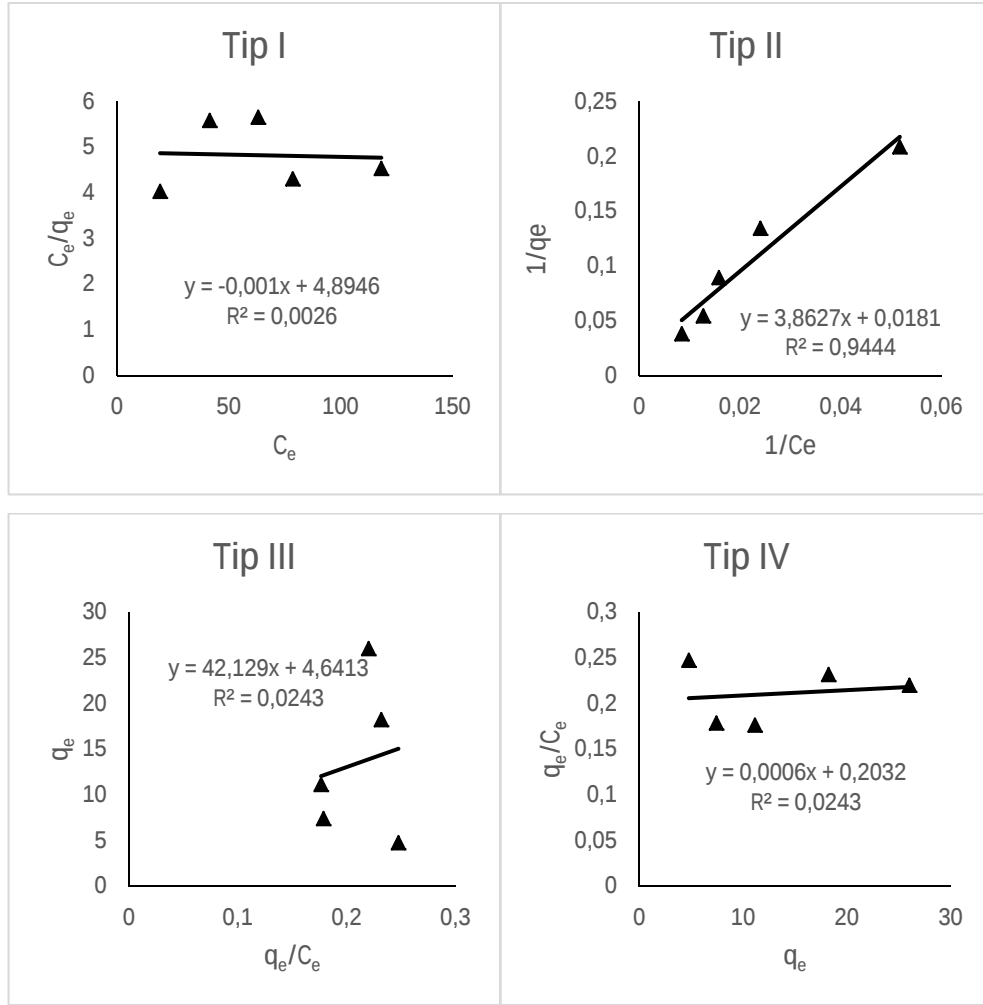
Langmuir izotermelerinin RB21 için çalışmada elde edilen başlangıç boyar madde konsantrasyonuna göre denge anında birim adsorbentin adsorpladığı boyar madde miktarlarına (q_e) ait veriler Çizelge 4.7'de verilmiştir. RB21 verilerinin Langmuir izoterminde uygulanması neticesinde elde edilen grafikler Şekil 4.10'da ve bu grafiklerden hesaplanan veriler ise Çizelge 4.8'da verilmiştir. Çizelge 4.8'da verilen " q_{max} " değeri denklemden hesaplanan ve birim adsorbent başına adsorplanabilecek boyar madde miktarını tahmini olarak veren değerdir. " K_L " ise adsorbatın adsorptivitesine bağlı olan bir sabit olup birimi "L/g" dir.

Çizelge 4.7. Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonlarına Göre " q_e " Değerleri

Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonları (mg/L)	q_e (mg/g)
25	4.7866
50	7.43
75	11.16
100	18.25
150	26.03

Çizelge 4.8. Langmuir İzotermi Tiplerinden Hesaplanan Veriler

Langmuir Tipleri	RB21		
	q_{max} (mg/g)	K_L (L/g)	R^2
Tip I	-1000	-0.00002	0.0026
Tip II	55.2486	0.0047	0.9444
Tip III	4.6413	-0.0237	0.0243
Tip IV	-0.00295	-0.0006	0.0243



Şekil 4.10. RB21 İçin Langmuir İzoterm Eşitliklerinin Grafikleri

Çalışmada RB21 için elde edilen değerler Langmuir eşitliklerine uygulandığında en yüksek R^2 değer, 0.9444 olarak Tip II’de elde edilmiştir. Tip II için $q_{\max} = 55.2486$ mg/g ve $K_L = 0.0047$ L/g olarak hesaplanmıştır. R^2 değerinin yüksek çıkmasına rağmen hesaplanan $q_{\max}$ değerinin bu çalışmada 150 mg/L başlangıç boyar konsantrasyonu için denge anında ölçülen $q_e = 26.03$ mg/g değerinden çok yüksek oluşu RB21’in Tip II’ye uymadığını göstermektedir. Diğer eşitliklerin de hesaplanan R^2 değerlerinin düşük olduğu ve hesaplanan $q_{\max}$ değerlerinin denge anındaki q_e değerlerinden çok farklı oluşu da göz önüne alınırsa, RB21’in inaktif çamur ile adsorpsiyonunun Langmuir izotermine uyum sağlamadığı ortaya çıkmaktadır.

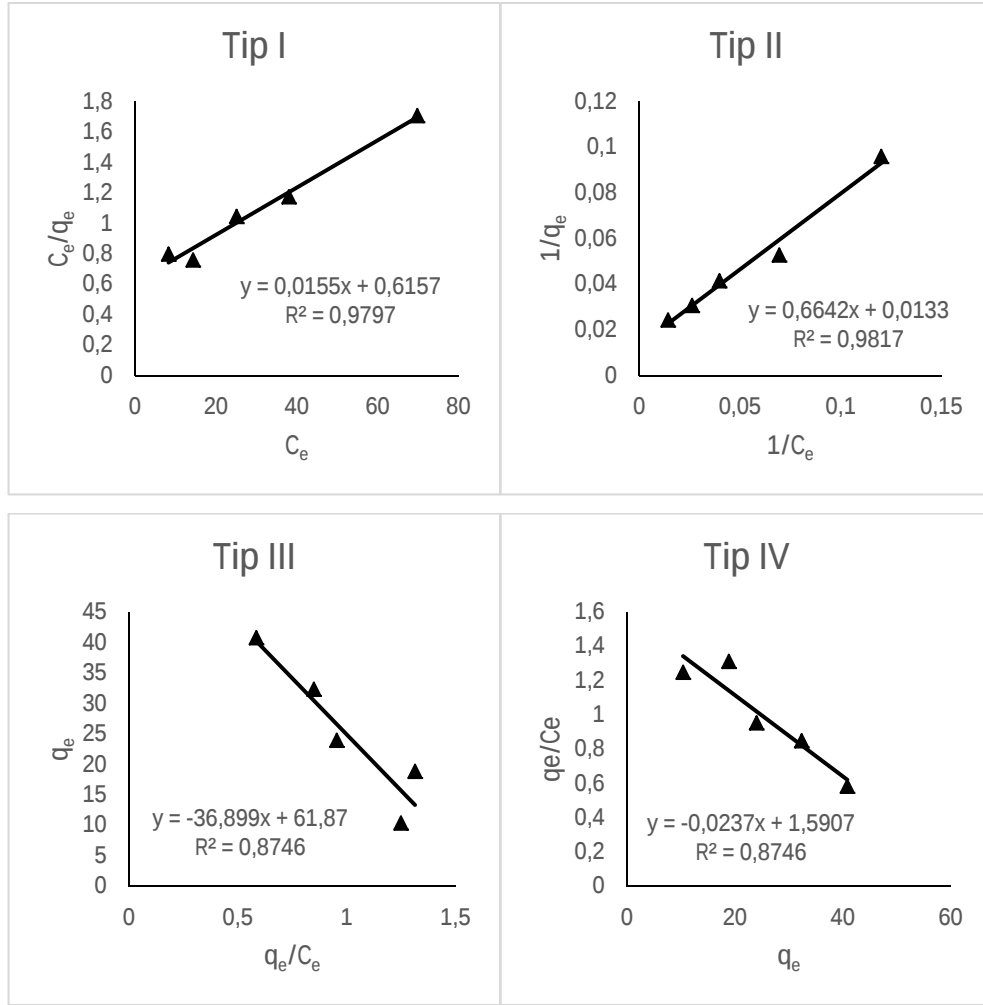
Langmuir izotermelerinin AB283 için çalışmada elde edilen başlangıç boyar madde konsantrasyonuna göre denge anında birim adsorbentin adsorpladığı boyar madde miktarlarına (q_e) ait veriler Çizelge 4.9’da verilmiştir. AB283 verilerinin Langmuir izotermine uygulanması neticesinde elde edilen grafikler Şekil 4.11’da ve bu grafiklerden hesaplanan veriler ise Çizelge 4.10’da verilmiştir. Çizelge 4.10’da verilen “ q_{max} ” değeri denklemden hesaplanan ve birim adsorbent başına adsorplanabilecek boyar madde miktarını tahmini olarak veren değerdir. “ K_L ” ise adsorbatın adsorptivitesine bağlı olan bir sabit olup birimi “L/g” dir.

Çizelge 4.9. Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonlarına Göre “ q_e ” Değerleri

Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonları (mg/L)	q_e (mg/g)
25	10.4038
50	18.90
75	24.0091
100	32.3844
150	40.8507

Çizelge 4.10. Langmuir İzotermi Tiplerinden Hesaplanan Veriler

Langmuir Tipleri	AB283		
	q_{max} (mg/g)	K_L (L/g)	R^2
Tip I	64.516	0.02517	0.9797
Tip II	75.18	0.02	0.9817
Tip III	61.87	0.0271	0.8746
Tip IV	0.0376	0.0237	0.8746



Şekil 4.11. AB283 İçin Langmuir İzoterm Eşitliklerinin Grafikleri

Çalışmada AB283 için elde edilen değerler Langmuir eşitliklerine uygulandığında en yüksek R^2 değeri Tip I için 0.9797 ve Tip II için 0.9817 olarak hesaplanmıştır. Ama Tip I ve Tip II için hesaplanan q_{max} değerleri sırasıyla 64.516 mg/g ve 75.18 mg/g olup bu çalışmada 150 mg/L başlangıç boyar konsantrasyonu için denge anında ölçülen $q_e = 40.8507$ mg/g değerinden çok yüksektir. Bu durum AB283'ün Tip I ve Tip II'ye uyum sağlamadığını göstermektedir. Diğer eşitliklerin de hesaplanan R^2 değerlerinin düşük olduğu ve hesaplanan q_{max} değerlerinin denge anındaki q_e değerlerinden çok farklı oluşu da göz önüne alınırsa, AB283'ün inaktif çamur ile adsorpsiyonunun Langmuir izotermine uyum sağlamadığı ortaya çıkmaktadır.

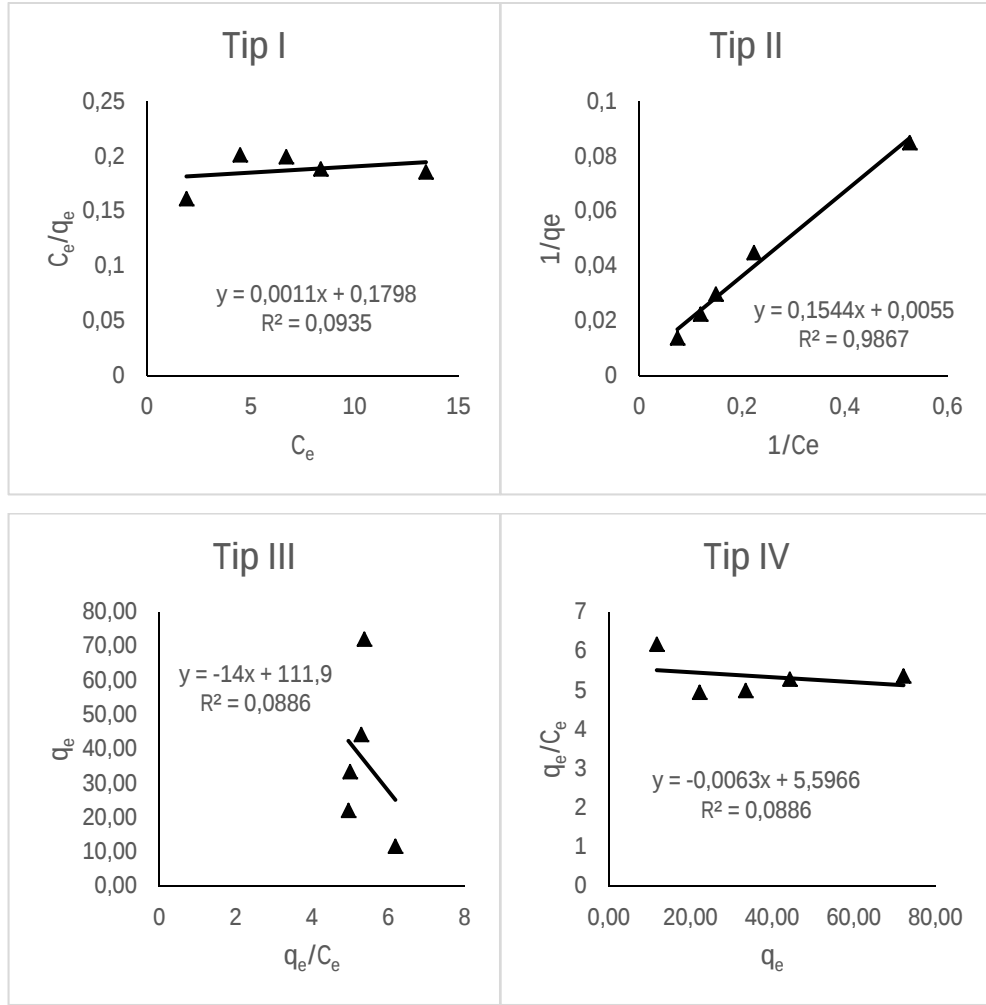
Langmuir izotermelerinin BV3 için çalışmada elde edilen başlangıç boyar madde konsantrasyonuna göre denge anında birim adsorbentin adsorpladığı boyar madde miktarlarına (q_e) ait veriler Çizelge 4.11’de verilmiştir. BV3 verilerinin Langmuir izotermine uygulanması neticesinde elde edilen grafikler Şekil 4.12’de ve bu grafiklerden hesaplanan veriler ise Çizelge 4.12’de verilmiştir. Çizelge 4.12’de verilen “ q_{max} ” değeri denklemden hesaplanan ve birim adsorbent başına adsorplanabilecek boyar madde miktarını tahmini olarak veren değerdir. “ K_L ” ise adsorbatın adsorptivitesine bağlı olan bir sabit olup birimi “L/g” dir.

Çizelge 4.11. Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonlarına Göre “ q_e ” Değerleri

Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonları (mg/L)	q_e (mg/g)
25	11.76
50	22.22
75	33.52
100	44.32
150	72.20

Çizelge 4.12. Langmuir İzotermi Tiplerinden Hesaplanan Veriler

Langmuir Tipleri	BV3		
	q_{max} (mg/g)	K_L (L/g)	R^2
Tip I	5.562	163.4545	0.0935
Tip II	181.8181	0.0356	0.9867
Tip III	111.9	0.0714	0.0886
Tip IV	888.3492	0.0063	0.0886

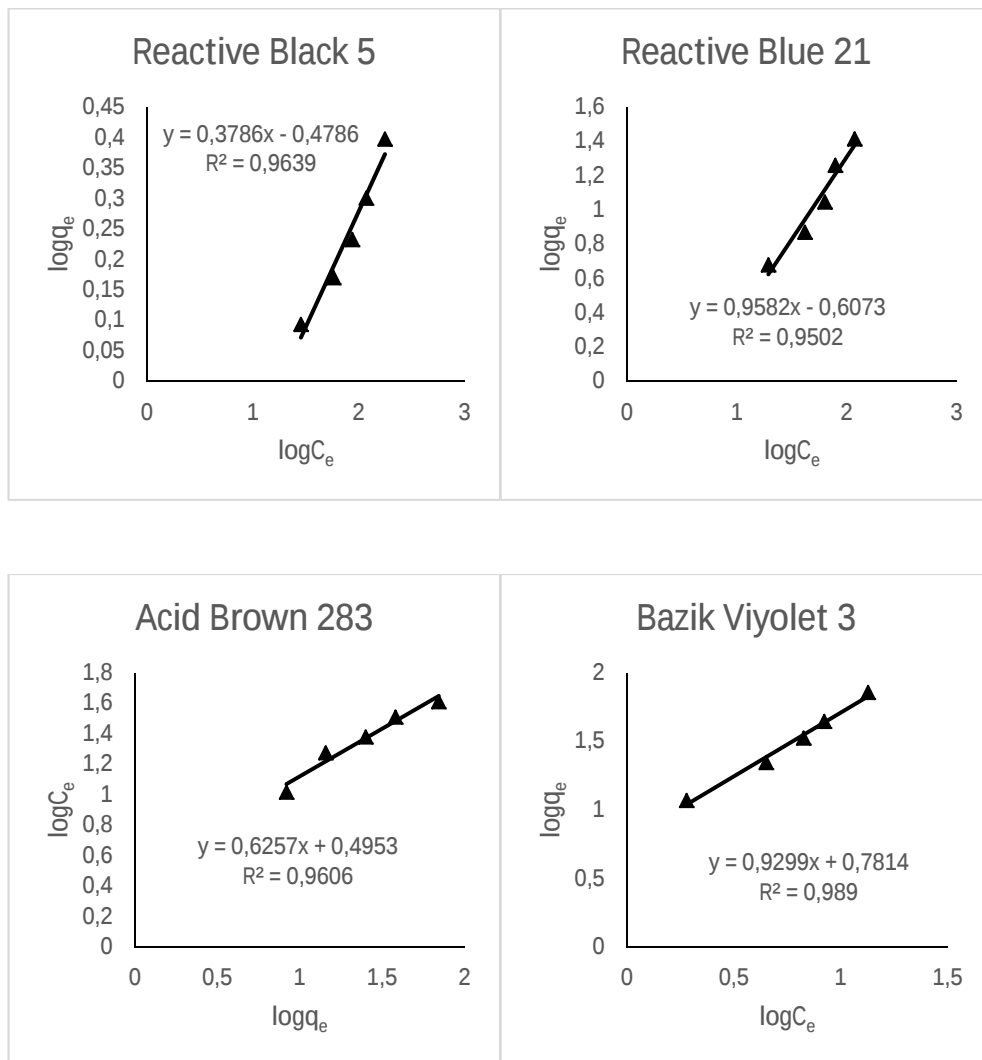


Şekil 4.12. BV3 İçin Langmuir İzoterm Eşitliklerinin Grafikleri

Çalışmada BV3 için elde edilen değerler Langmuir eşitliklerine uygulandığında en yüksek R^2 değeri Tip II için 0.9867 olarak hesaplanmıştır. Ama Tip II için hesaplanan q_{max} değerleri 181.8181 mg/g olup bu çalışmada 150 mg/L başlangıç boyar konsantrasyonu için denge anında ölçülen $q_e = 72.20$ mg/g değerinden çok yüksektir. Bu durum BV3'ün Tip II'ye uyum sağlamadığını göstermektedir. Diğer eşitliklerin de hesaplanan R^2 değerlerinin düşük olduğu ve hesaplanan q_{max} değerlerinin denge anındaki q_e değerlerinden çok farklı oluşu da göz önüne alınırsa, BV3'ün inaktif çamur ile adsorpsiyonunun Langmuir izotermine uyum sağlamadığı ortaya çıkmaktadır.

4.2.2. Freundlich İzotermi

RB5, RB21, AB283 ve BV3 boyar maddeleri için çalışmada elde edilen değerlerin, adsorpsiyon çalışmalarında yaygın olarak kullanılan izotermelerden biri olan Freundlich izotermine uygulanması sonucu elde edilen grafikler Şekil 4.13’de, Freundlich izoterminden hesaplanan parametreler ise Çizelge 4.13’de verilmiştir.



Şekil 4.13. RB5, RB21, AB283 ve BV3 İçin Freundlich İzoterm Grafikleri

Çizelge 4.13. RB5, RB21, AB283 ve BV3 İçin Freundlich İzotermi Parametreleri

	RB5	RB21	AB283	BV3
n (birimsiz)	2.64	1.044	1.598	1.075
K_F (L/mg)	3.01	0.247	3.128	6.045

RB5, RB21, AB283 ve BV3 boyar maddeleri için elde edilen R^2 değerleri sırasıyla 0.9639, 0.9502, 0.9606 ve 0.989'dur. R^2 değerleri birbirine yakın olup çalışmada elde edilen verilerin Freundlich izotermine uygun olduğunu ispatlamaktadır. RB5 için Langmuir ve Freundlich izotermine R^2 değerleri sırasıyla 0.9467 ve 0.9639 olup RB5'in Freundlich izotermine daha iyi uyum sağladığı belirlenmiştir. Ayrıca her bir boyar madde için hesaplanan ve Çizelge 4.13'de gösterilen "n" değerleri 1 ile 10 arasında olup adsorpsiyon mekanizmasının elverişli olduğunu yani RB5, RB21, AB283 ve BV3 boyar maddelerinin inaktif çamur ile adsorpsiyonunun Freundlich izotermine uyum sağladığını göstermektedir. Aktif çamur arıtma tesisinden alınan biyokütlenin heterojen bir yüzeye sahip olduğu (yüzeydeki noktaların farklı çekim gücü uyguladığı) ve çoklu tabaka adsorpsiyonu için uygun koşullar sergileyebileceği düşünüldüğünde, inaktif çamurla yapılan adsorpsiyon çalışmasından elde edilen bulguların Freundlich izotermine uyması beklenen bir durumdur.

Elde edilen "1/n" değerleri 0.3786 ile 0.9582 arasında değişmektedir. Bu "1/n" değerleri birden küçük olduğundan adsorpsiyon kimyasaldır. Kimyasal adsorpsiyonda yüzey tepkimesi ile bağ yaptığından çok nadir olarak geri dönüşümlüdür (genellikle tersinmezdir). Adsorpsiyon genellikle endotermiktir ve adsorpsiyon hızı sıcaklıkla doğru orantılı olarak değişir.

Gülnaz ve arkadaşları (2006), Reactive Black 5 (RB5)'in çeşitli pH değerlerinde kurutulmuş aktif çamur tarafından adsorplanmasını araştırmışlardır. Elde ettikleri veriler pH 2'de Langmuir izotermine uymuş olup bu izoterm göre kurutulmuş aktif çamurun maksimum adsorplama kapasitelerini (q_{max}) 20°C, 35°C ve 50°C için sırasıyla 166, 93, 71 mg/g olarak bulmuşlardır. Langmuir izotermine uymasının nedeni çamurun kurutulmuş homojenize edilmesidir. Bu sayede kurutulmuş yüzeyler adsorata karşı homojen bir çekim gücü uygulayabilmiştir. Bu

çalışmada ise sonuçlar Freundlich izotermine uyup denge anında ölçülen adsorplama kapasitesi (q_e) RB5 için 2.5 mg/g'dır. Freundlich izotermine uyumasının sebebi çalışmada çamurun kurutulmadan kullanılması sonucu (aktivitesi durdurulmasına rağmen) içerdiği çeşitli mikroorganizmaların yüzeylerinin heterojen olması ve adsorbata farklı çekim güçleri uygulamasından olduğu düşünülmektedir.

Kargı ve Özmihçı (2005), evsel atıksu arıtma tesisinden alınan aktif çamuru çeşitli kimyasal işlemlerden geçirmiş ve kurutarak aktif çamur tozu (PAS) elde etmişlerdir. Elde edilen bu tozu (PAS) ve aktif karbon tozu (PAC) Reactive Blue 21 (RB21) boyar maddesinin adsorpsiyonu işleminde kullanılmıştır. 25°C sıcaklıkta, 200 mg/L başlangıç boyar madde konsantrasyonu ve 6 g/L adsorbent konsantrasyonu için denge anındaki adsorplama kapasiteleri (q_e) PAS ve PAC için sırasıyla 80 ve 85 mg/g olarak bulunmuştur. Bu adsorplama çalışması sonucu elde edilen değerler izotermine uygulandığında bu adsorpsiyonun Langmuir izotermine uyduğu tespit edilmiş ve Lagmiur izotermine göre maksimum adsorpsiyon kapasiteleri kapasitesi (q_{max}) PAS için 92 mg/g ve PAC için 100 mg/g olarak hesaplanmıştır. Langmuir izotermine uymasının nedeni çamurun kurutulularak homojenize edilmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu sayede kurutulmuş yüzeyler adsorbata karşı homojen bir çekim gücü uygulayabilmiştir. Bu çalışmada ise sonuçlar Freundlich izotermine uyup denge anında ölçülen adsorplama kapasitesi (q_e) RB21 için 26.03 mg/g'dır. Freundlich izotermine uyumasının sebebi çalışmada çamurun kurutulmadan kullanılması sonucu (aktivitesi durdurulmasına rağmen) içerdiği çeşitli mikroorganizmaların yüzeylerinin heterojen olması ve adsorbata farklı çekim güçleri uygulamasından olduğu düşünülmektedir.

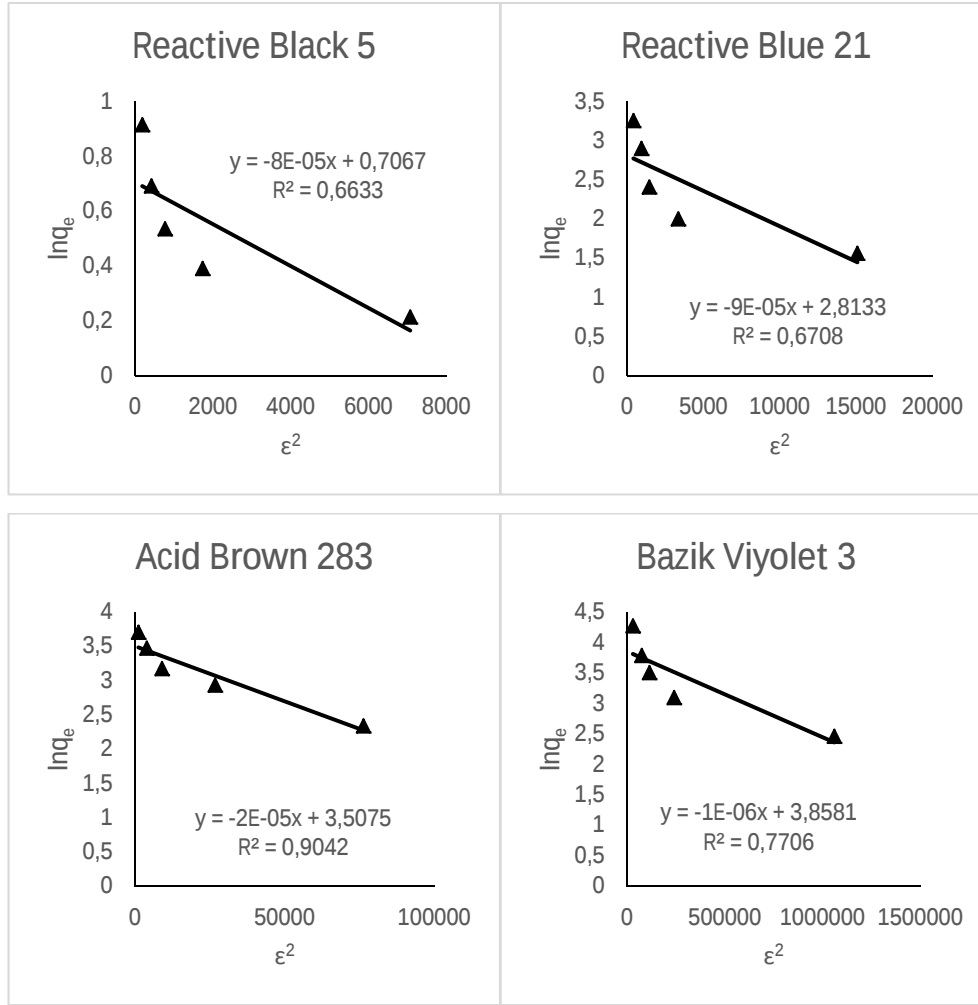
Martin ve ark. (2003), yaptıkları bir çalışmada atıksu arıtma tesisinden çıkan biyolojik çamuru H_2SO_4 varlığında 700°C'de piroliz edilerek aktif karbon elde etmişlerdir. Elde edilen aktif karbonun yüzey alanı 253 m²/g ve ortalama gözenek çapı 2.3 nm olup bu aktif karbonun Acid Brown 283 boyar maddesini adsorpsiyonu pH 7.4 civarında elde ettikleri deney verilerine göre Langmuir izotermine uyum göstermekte olup, bu izoterminden hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasitesi (q_{max}) 20.5 mg/g olarak belirlenmiştir. Langmuir izotermine uymasının nedeni çamurun piroliz edilerek homojenize bir hale dönüştürülmesi olduğu

düşünülmektedir. Bu çalışmada ise sonuçlar Freundlich izotermine uyup denge anında ölçülen adsorplama kapasitesi (q_e) AB283 için 40.85 mg/g'dır. Freundlich izotermine uyumasının sebebi çalışmada çamurun kurutulmadan kullanılması sonucu (aktivitesi durdurulmasına rağmen) içerdiği çeşitli mikroorganizmaların yüzeylerinin heterojen olması ve adsorbata farklı çekim güçleri uygulamasından olduğu düşünülmektedir. Bu bağlamda yapılan çalışmanın daha etkin olduğu görülmektedir.

Chu ve Chen (2002), bir atıksu arıtma tesisinden aldıkları aktif çamuru kurutmuş ve elde ettikleri tozun Basic Violet 3 (BV3)'ü adsorplama kapasitesini ölçmüşlerdir. Yaptıkları çalışma sonucunda maksimum adsorplama kapasitesini 500 mg/L başlangıç boyar madde konsantrasyonunda 20°C için 113.6 mg/g ve 40°C için 109.8 mg/g olarak bulmuş olup, sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin azaldığını ileri sürmüşlerdir. . Bu çalışmada ise sonuçlar Freundlich izotermine uyup denge anında ölçülen adsorplama kapasitesi (q_e) BV3 için 72.20 mg/g'dır.

4.2.3. Dubinin-Radushkevich (D-R) İzotermi

RB5, RB21, AB283 ve BV3 boyar maddeleri için elde edilen değerler, en yüksek adsorpsiyon kapasitesini tespit etmek ve diğer izotermelerle karşılaştırmak için D-R izotermine uygulanması sonucu elde edilen grafikler Şekil 4.14'de, D-R izoterminden hesaplanan parametreler ise Çizelge 4.14'de verilmiştir.



Şekil 4.14. RB5, RB21, AB283 ve BV3 İçin D-R İzoterm Grafikleri

Çizelge 4.14. RB5, RB21, AB283 ve BV3 İçin D-R İzotermi Parametreleri

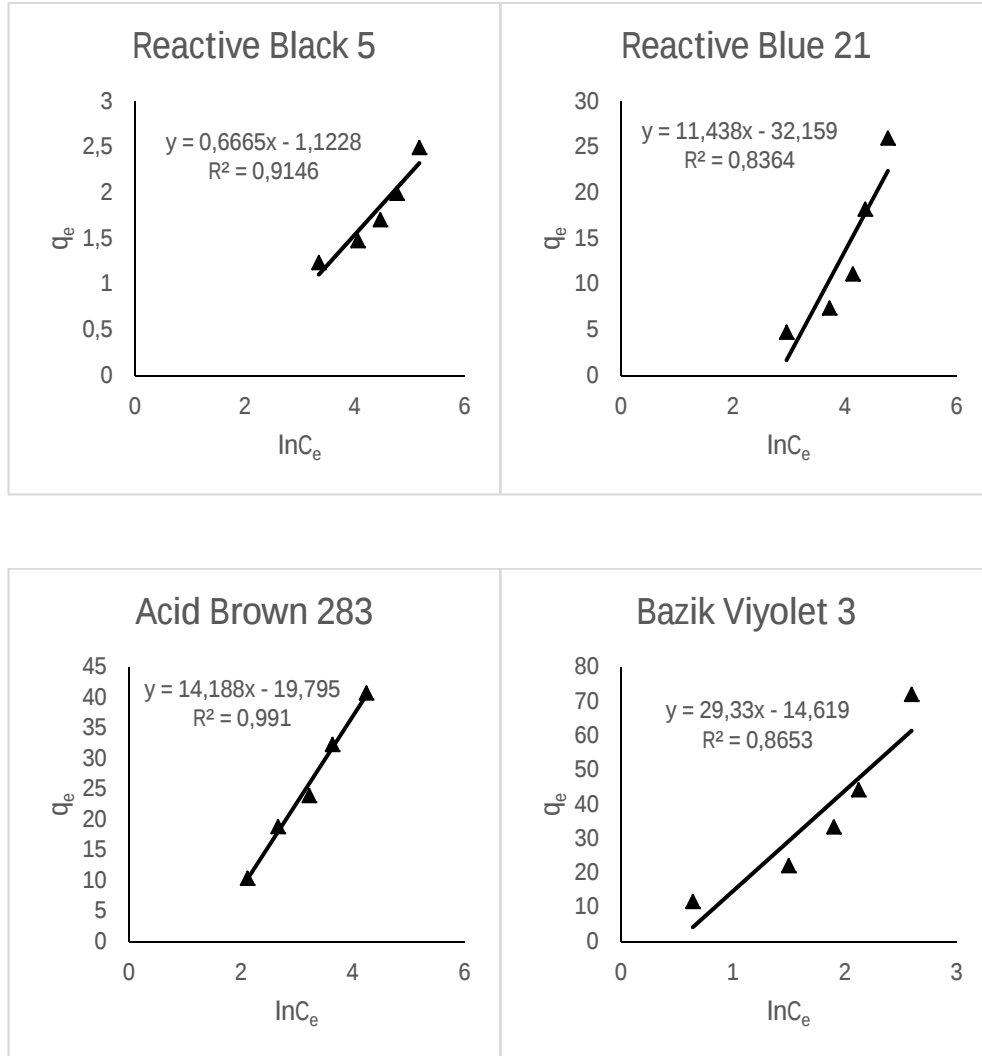
	$q_{\max}$ (mg/g)	B_D (mol ² kJ ⁻²)	R^2	E (kJ/mol)
RB5	2.03	$8 \cdot 10^{-5}$	0.6633	79.057
RB21	16.665	$9 \cdot 10^{-5}$	0.6708	74.5356
AB283	33.36	$2 \cdot 10^{-5}$	0.9042	158.11
BV3	47.375	$1 \cdot 10^{-6}$	0.7706	707.107

İnaktif biyokütle ile yapılan boyar madde adsorpsiyonlarında elde edilen değerlerin D-R izotermine uygulandığında hesaplanan R^2 değerleri RB5, RB21,

AB283 ve BV3 için sırasıyla 0.6633, 0.6708, 0.9042 ve 0.7706'dır. Bu izotermden elde edilen R^2 değerleri, Langmuir ve Freundlich izotermelerinden elde edilenler ile karşılaştırıldığında D-R izoterminin bu çalışma için uygun olmadığı görülmektedir. Ayrıca D-R izoterminden elde edilen birim adsorbent başına maksimum adsorplanan boyar madde miktarları (q_{max}) RB21, AB283 ve BV3 için sırasıyla 16.665, 33.36 ve 47.375 mg/g olup bu çalışmada boyar maddeler için denge anında elde edilen birim adsorbent başına adsorplanan boyar madde miktarları (q_e) olan 26.03, 40.8507 ve 72.20 mg/g'dan uzaktır. Bu durumda bu çalışmada elde edilen verilerin D-R izotemine uymadığının bir kanıtıdır.

4.2.4. Tempkin İzotermi

RB5, RB21, AB283 ve BV3 boyar maddelerinin adsorpsiyonundan elde edilen verilerin Tempkin izotermine uygulanması sonucu elde edilen grafikler Şekil 4.15'de, Tempkin izoterminden hesaplanan parametreler ise Çizelge 4.15'de verilmiştir.



Şekil 4.15. RB5, RB21, AB283 ve BV3 İçin Tempkin İzoterm Grafikleri

Çizelge 4.15. RB5, RB21, AB283 ve BV3 İçin Tempkin İzotermi Parametreleri

	RB5	RB21	AB283	BV3
K_T (L/mg)	5.3904	0.0602	0.248	0.607
B_T (Birimsiz)	3654.91	212.97	171.694	83.055
R²	0.9146	0.8364	0.991	0.8653

RB5, RB21 ve BV3 boyar maddelerinin adsorpsiyonundan elde edilen veriler Tempkin izotermi için düşük R² değerleri verirken AB283 boyar maddesi için hesaplanan R² değeri (0.991) çok iyi olup AB283 boyar maddesi verilerinin tempkin izotermine çok iyi uyduğu söylenilebilir. Tempkin izotermi, adsorpsiyon ısısının

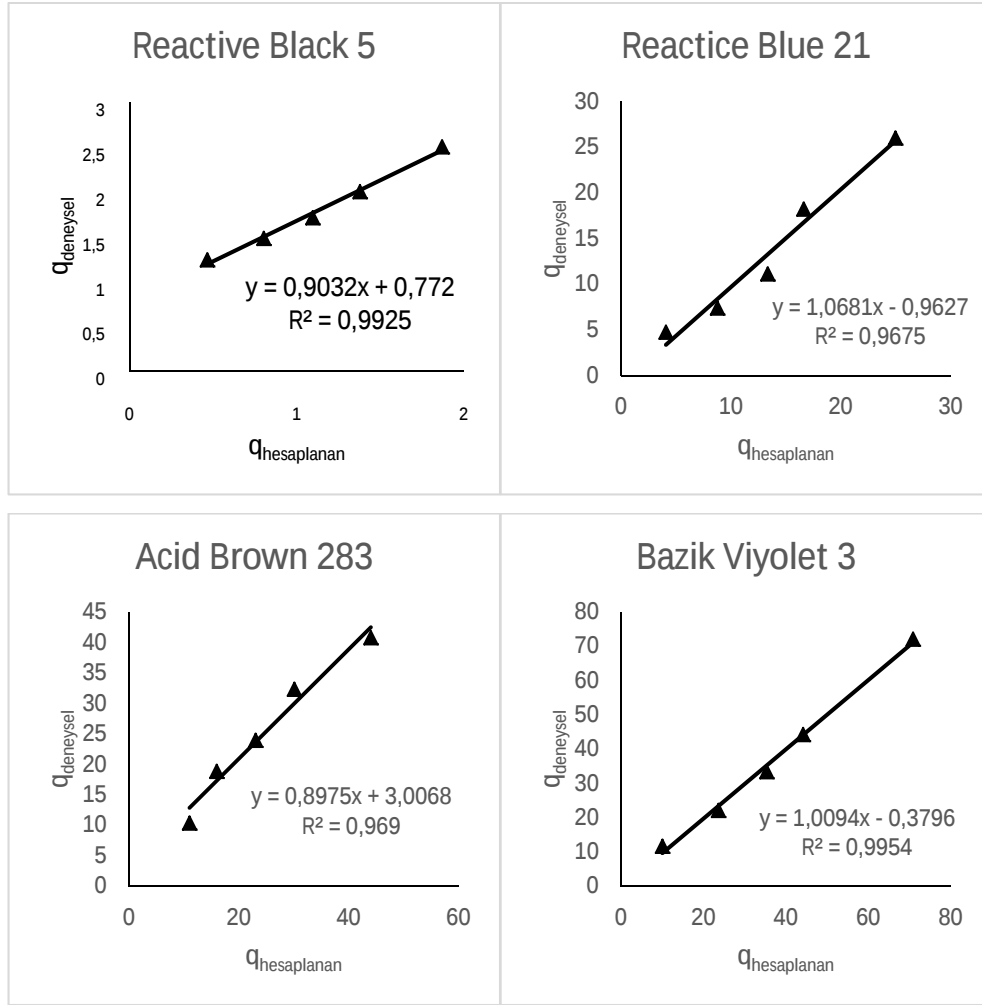
yüzeyin kaplanması ile lineer olarak azalacağını varsaydığından RB283 ün inaktif biyokütle tarafından adsorpsiyonunun endotermik bir reaksiyon olduğu söylenilebilir.

4.2.5. Redlich-Peterson (R-P) İzotermi

En yüksek adsorpsiyon kapasitesini tahmin edebilmek ve diğer izoterm modelleriyle karşılaştırabilmek için RB5, RB21, AB283 ve BV3 boyar maddelerinden elde edilen değerler Redlich- Peterson izotermine uygulanmıştır. Deneyde “Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonları (B.B.M.K.)” için denge anında elde edilen birim adsorbent başına adsorplanan boyar madde miktarları “ $q_{deneyssel}$ ” ile bu izoterminden hesaplanan birim adsorbent başına adsorplanan boyar madde miktarları ise “ $q_{hesaplanan}$ ” olarak gösterilmiştir. Bu değerler Çizelge 4.16’da verilmiştir. Bu değerlerin grafiğe geçirilmiş halleri Şekil 4.16’da, bu grafiklerden hesaplanan parametreler ise Çizelge 4.17’de verilmiştir.

Çizelge 4.16. Denge Anındaki “ $q_{deneyssel}$ ” ile R-P İzoterminden Hesaplanan “ $q_{hesaplanan}$ ” Değerleri

B.B.M.K. (mg/L)	RB5		RB21		AB283		BV3	
	$q_{deneyssel}$ (mg/g)	$q_{hesaplanan}$ (mg/g)	$q_{deneyssel}$ (mg/g)	$q_{hesaplanan}$ (mg/g)	$q_{deneyssel}$ (mg/g)	$q_{hesaplanan}$ (mg/g)	$q_{deneyssel}$ (mg/g)	$q_{hesaplanan}$ (mg/g)
25	1.240	0.465	4.786	3.422	10.403	11.037	11.76	10.04
50	1.48	0.803	7.43	8.044	18.90	15.976	22.22	23.68
75	1.71	1.096	11.16	12.89	24.009	23.06	33.52	35.43
100	2.00	1.378	18.25	16.53	32.384	30.111	44.32	44.25
150	2.50	1.870	26.03	26.24	40.850	44.062	72.20	70.92



Şekil 4.16. RB5, RB21, AB283 ve BV3 İçin Redlich-Peterson İzoterm Grafikleri

Çizelge 4.17. RB5, RB21, AB283 ve BV3 İçin Redlich-Peterson İzotermi Parametreleri

	RB5	RB21	AB283	BV3
A (L/g)	0.0614	0.214	4.6691	5.2878
B (1/mg)	0.9931	0.012	0.9963	0.0012
g (Birimsiz)	0.3051	0.0083	0.438	0.3581
R²	0.9925	0.9675	0.969	0.9954

RB21 ve AB283 için hesaplanan R^2 değerleri orta derecede uyum sağlarken, RB5 ve BV3 için elde edilen R^2 değerleri çok iyi uyum sağlamaktadır. RB5, RB21,

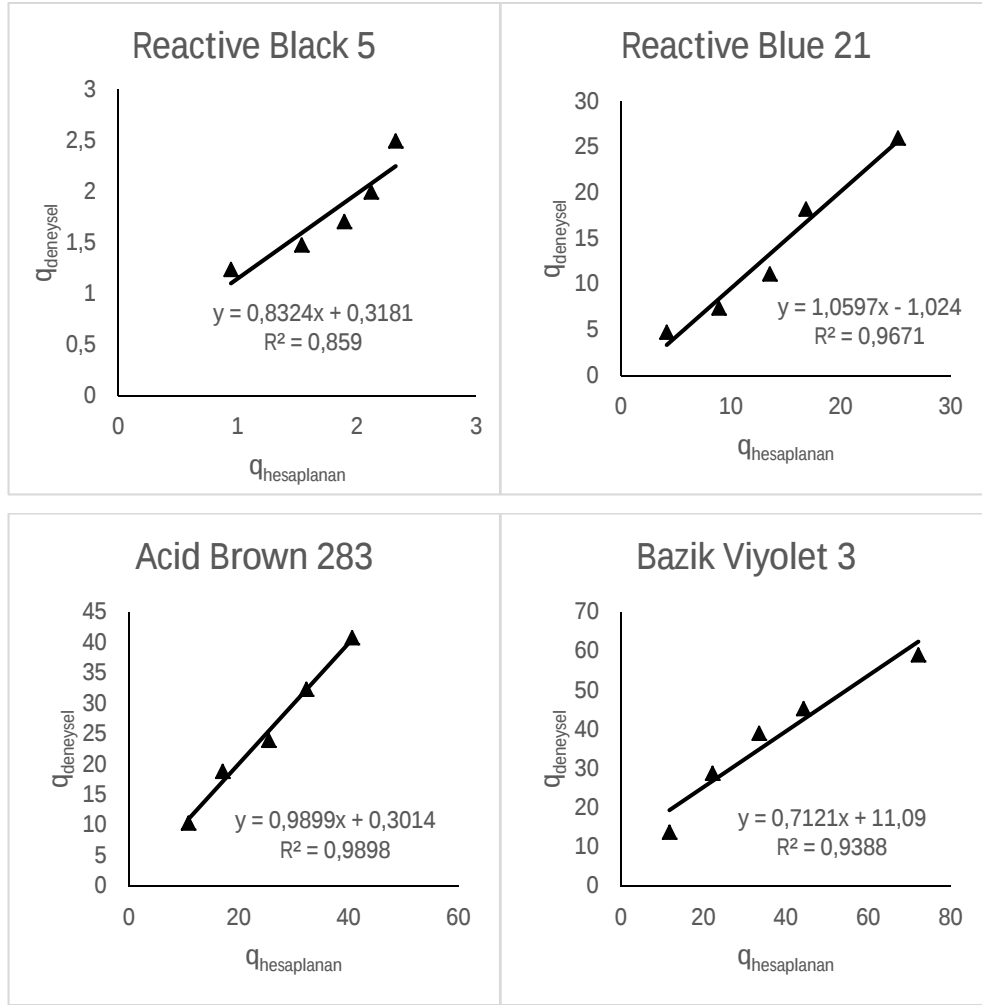
AB283 ve BV3 boyar maddelerinin denge anındaki “ q_e ” değerleri sırasıyla 2.5, 26.03, 40.85 ve 72.1958 mg/g iken bu izotermde hesaplanan “ q_{max} ” değerleri sırasıyla 1.87, 26.24, 44.062 ve 70.921 mg/g’dır. Değerler çok yakın olduğundan bu dört boyar maddenin Redlich-Peterson izotermine uyum sağladığı söylenilebilir. Bu bağlamda RB5, RB21, AB283 ve BV3 boyar maddeleri için hesaplanan “ g ” değerlerinin sıfıra yaklaşması adsorpsiyonun Freundlich izotermine uygun olduğunun bir ispatı olarak değerlendirilebilir.

4.2.6. Jovanovic İzotermi

RB5, RB21, AB283 ve BV3 için deneyde “Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonları (B.B.M.K.)” için denge anında elde edilen birim adsorbent başına adsorplanan boyar madde miktarları “ $q_{deneyse}$ ”, bu izotermde hesaplanan birim adsorbent başına adsorplanan boyar madde miktarları ise “ $q_{hesaplanan}$ ” olarak gösterilmiştir. Bu değerler Çizelge 4.18’de verilmiştir. Bu değerlerin grafiğe geçirilmiş halleri Şekil 4.17’de, bu grafiklerden hesaplanan parametreler ise Çizelge 4.19’de verilmiştir.

Çizelge 4.18. Denge Anındaki “ $q_{deneyse}$ ” ile Jovanovic İzoterminden Hesaplanan “ $q_{hesaplanan}$ ” Değerleri

B.B.M.K. (mg/L)	RB5		RB21		AB283		BV3	
	$q_{deneyse}$ (mg/g)	$q_{hesaplanan}$ (mg/g)	$q_{deneyse}$ (mg/g)	$q_{hesaplanan}$ (mg/g)	$q_{deneyse}$ (mg/g)	$q_{hesaplanan}$ (mg/g)	$q_{deneyse}$ (mg/g)	$q_{hesaplanan}$ (mg/g)
25	1.240	0.943	4.786	4.157	10.403	10.839	11.76	13.864
50	1.48	1.537	7.43	8.918	18.90	17.055	22.22	28.925
75	1.71	1.893	11.16	13.542	24.009	25.455	33.52	39.116
100	2.00	2.118	18.25	16.842	32.384	32.311	44.32	45.410
150	2.50	2.324	26.03	25.217	40.850	40.660	72.20	59.166



Şekil 4.17. RB5, RB21, AB283 ve BV3 İçin Jovanovic İzoterm Grafikleri

Çizelge 4.19. RB5, RB21, AB283 ve BV3 İçin Jovanovic İzotermi Parametreleri

	RB5	RB21	AB283	BV3
q_{max} (mg/g)	2.4408	1354.47	45.1872	80.00
K_J (1/g)	-0.0171	-0.0002	-0.03295	-0.10016
R²	0.859	0.9671	0.9898	0.9388

Bu çalışmada elde edilen veriler Jovanovic izotermine uygulandığında en uygun R^2 değerine AB283 (0.9898) ve RB21 (0.9671) boyar maddelerinin sahip olduğu görülmektedir. Fakat RB21 için hesaplanan “ q_{max} ” değeri 1354.47 mg/g olup denge anında ölçülen “ q_e ” değeri olan 26.03 mg/g’den çok çok büyüktür. Bu nedenle RB21 boyar maddesinin adsorpsiyonu Jovanovic izotermine uyum sağlamamaktadır.

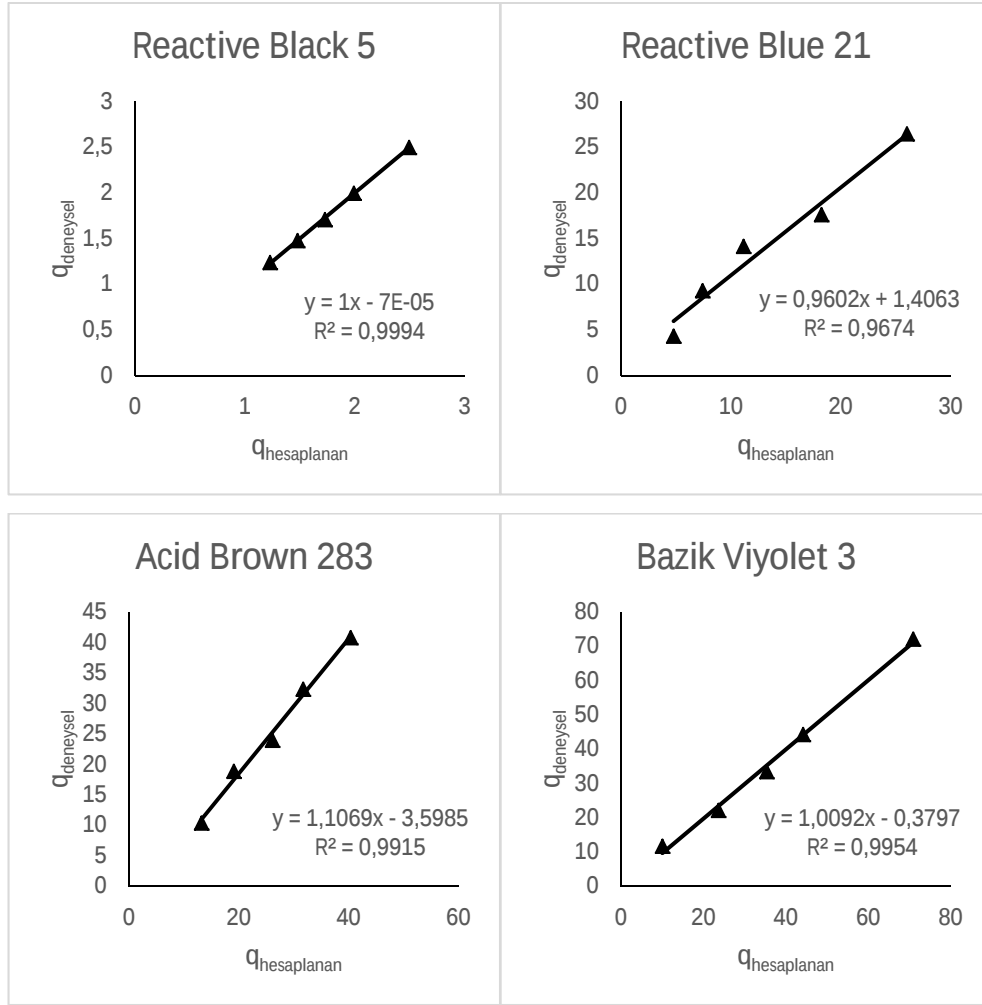
AB283 için hesaplanan “ $q_{\max}$ ” değeri 45.187 mg/g olup denge anında ölçülen “ q_e ” değeri olan 40.850 mg/g’a oldukça yakındır. Deneysel bulgulardan elde edilen “ q_t ” değerinin 150 mg/L başlangıç boyar konsantrasyonu için 43.4896’ya kadar çıktığı da göz önüne alınırsa hesaplanan $q_{\max} = 45.1872$ mg/g uygun bir değerdir. Sonuç olarak AB283 boyar maddesinin inaktif çamur ile adsorpsiyonundan elde edilen veriler Jovanovic izotermine uygundur. Bu bağlamda AB283 boyar maddesinin adsorpsiyon prosesinin spesifik olmadığı, yan etkileşimlerin gerçekleşmediği ve adsorplama işleminin gerçekleştiği katı yüzeyinin tek tabakayla kaplandığı varsayımları geçerlidir.

4.2.7. Vieth-Sladek İzotermi

RB5, RB21, AB283 ve BV3 boyar maddeleri için Vieth-Sladek izoterminin grafiği Şekil 4.18’de, hesaplanan parametreler ise Çizelge 4.20’de verilmiştir.

Çizelge 4.20. RB5, RB21, AB283 ve BV3 İçin Vieth-Sladek İzotermi Parametreleri

	RB5	RB21	AB283	BV3
K_{sv}	0.00851	0.214	0.1083	5.2663
β_{sv}	8110.8706	0.00041	0.04739	0.000198
$q_{\max}$ (mg/g)	0.9882	26.124	43.2301	73.186
R^2	0.9994	0.9674	0.9914	0.9954



Şekil 4.18. RB5, RB21, AB283 ve BV3 İçin Vieth-Sladek İzoterm Grafikleri

RB5 için R^2 değeri uygun olmasına karşın hesaplanan $q_{max} = 0.9882$ mg/g olup deneyde 150 mg/L başlangıç boyar madde konsantrasyonu için denge anında elde edilen $q_e = 2.50$ mg/g değerinden düşüktür. Bu nedenle Vieth-Sladek izotermi RB5 için uygun değildir. RB21 boyar maddesinin R^2 değeri (0.9674) orta derecede bir uyum gösterirken, hesaplanan “ q_{max} ” değeri 26.124 mg/g olup 150 mg/L başlangıç boyar madde konsantrasyonu için denge anında elde edilen $q_e = 26.4949$ mg/g değerine çok yakındır. AB283 ve BV3 boyar maddelerinin R^2 değerleri uygun olup hesaplanan “ q_{max} ” değerleri sırasıyla 43.23 ve 73.186 mg/g’dır. Bu “ q_{max} ” değerleri AB283 ve BV3’ün denge anına tekabül eden (q_e) 40.85 ve 72.20 mg/g değerlerine oldukça yakındır. Ama AB283 için bu izoterminden elde edilen R^2 ve “ q_{max} ” değeri Jovanovic izoterminden AB283 için elde edilen değerlerle

karşılaştırıldığında. R^2 değerlerinin hemen hemen aynı olduğu ama Jovanovic izoterminden hesaplanan “ $q_{\max}$ ” değerleri olan 45.187 mg/g’ın, Vieth-Sladek izoterminden “ $q_{\max}$ ” değeri olan 43.23 mg/g’dan büyük olduğu görülmüştür. Bu nedenle AB283 Jovanovic izotemine daha uygundur. Sonuç olarak RB21 ve BV3 boyar maddelerinin Vieth-Sladek izotermine uyum sağladığı söylenilebilir.

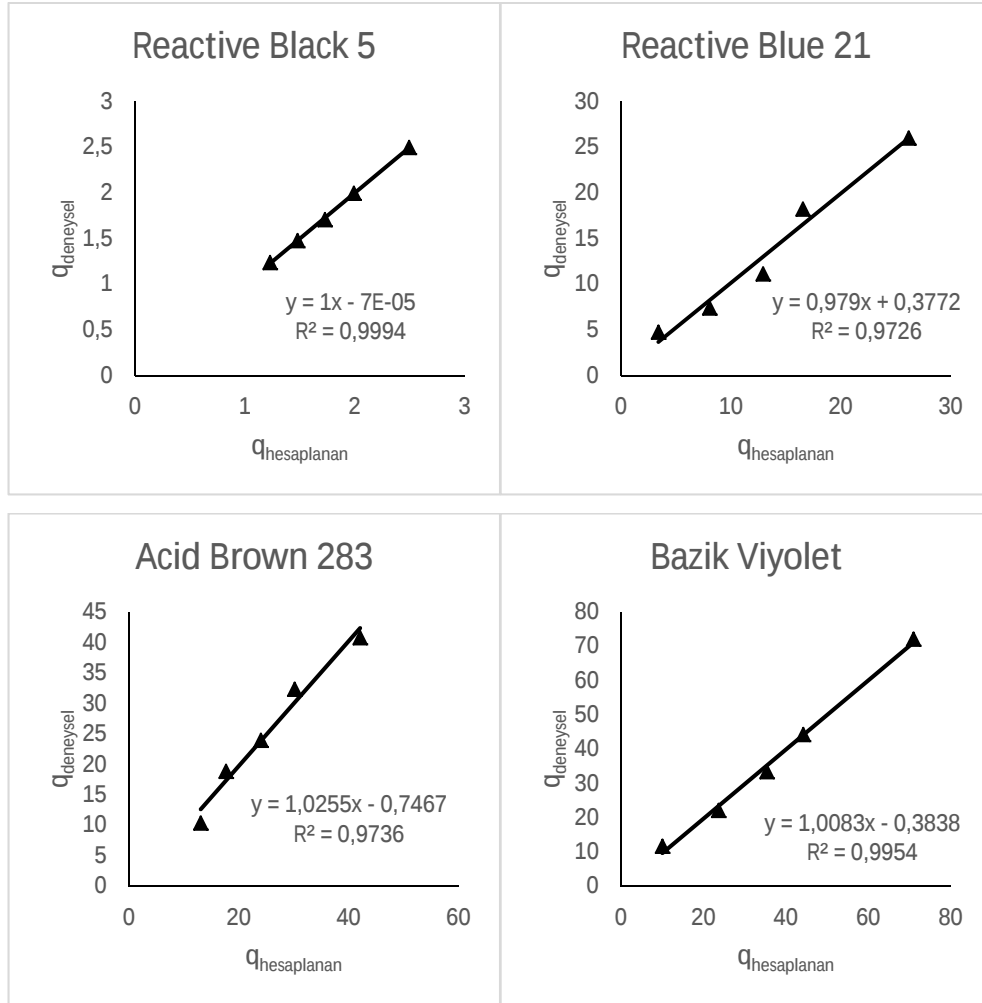
4.2.8. Fritz-Schlunder İzotermi

bu izoterminden hesaplanan birim adsorbent başına adsorplanan boyar madde miktarları ise “ $q_{\text{hesaplanan}}$ ” olarak gösterilmiştir. Bu değerler Çizelge 4.18’de verilmiştir.

RB5, RB21, AB283 ve BV3 için deneyde “Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonları (B.B.M.K.)” için denge anında elde edilen birim adsorbent başına adsorplanan boyar madde miktarları “ q_{deneysel} ” ile bu boyar maddelerin inaktif çamur tarafından adsorplanması ile elde edilen verilerin 5 parametrelili ampirik bir adsorpsiyon izotermi olan Fritz-Schlunder izotermine uygulanması sonucu hesaplanan birim adsorbent başına adsorplanan boyar madde miktarları “ $q_{\text{hesaplanan}}$ ”nın verileri Çizelge 4.21’de verilmiştir. Bu değerlerin grafiğe geçirilmiş hali Şekil 4.19’da, bu grafiklerden hesaplanan parametreler ise Çizelge 4.22’de verilmiştir.

Çizelge 4.21. Denge Anındaki “ q_{deneysel} ” ile Fritz-Schlunder İzoterminden Hesaplanan “ $q_{\text{hesaplanan}}$ ” Değerleri

B.B.M. K. (mg/L)	RB5		RB21		AB283		BV3	
	q_{deneysel} (mg/g)	$q_{\text{hesaplanan}}$ (mg/g)	q_{deneysel} (mg/g)	$q_{\text{hesaplanan}}$ (mg/g)	q_{deneysel} (mg/g)	$q_{\text{hesaplanan}}$ (mg/g)	q_{deneysel} (mg/g)	$q_{\text{hesaplanan}}$ (mg/g)
25	1.240	1.314	4.786	3.407	10.403	13.078	11.76	10.046
50	1.48	1.619	7.43	8.069	18.90	17.667	22.22	23.684
75	1.71	1.825	11.16	12.942	24.009	24.019	33.52	35.43
100	2.00	1.994	18.25	16.568	32.384	30.181	44.32	44.251
150	2.50	2.244	26.03	26.194	40.850	42.099	72.20	71.003



Şekil 4.19. RB5, RB21, AB283 ve BV3 İçin Fritz-Schlunder İzoterm Grafikleri

Çizelge 4.22. RB5, RB21, AB283 ve BV3 İçin Fritz-Schlunder İzotermi Parametreleri

	RB5	RB21	AB283	BV3
q_{max} (mg/g)	2.67231	27.00012	40.86984	72.49776
K_1	0.20067	0.210561	0.102174	0.134522
K_2	0.10896	46.08522	0.024672	0.844327
m_1	0.31507	0.998829	0.552957	0.999934
m_1	0.13655	-0.132297	0.100612	0.000153
R^2	0.9546	0.9726	0.9736	0.9954

RB21 ve AB283 için elde edilen R^2 değerleri orta derecede uyum sağlarken, BV3'ün R^2 değeri çok iyi çıkmıştır. Bu üç boyar madde için hesaplanan " q_{max} "

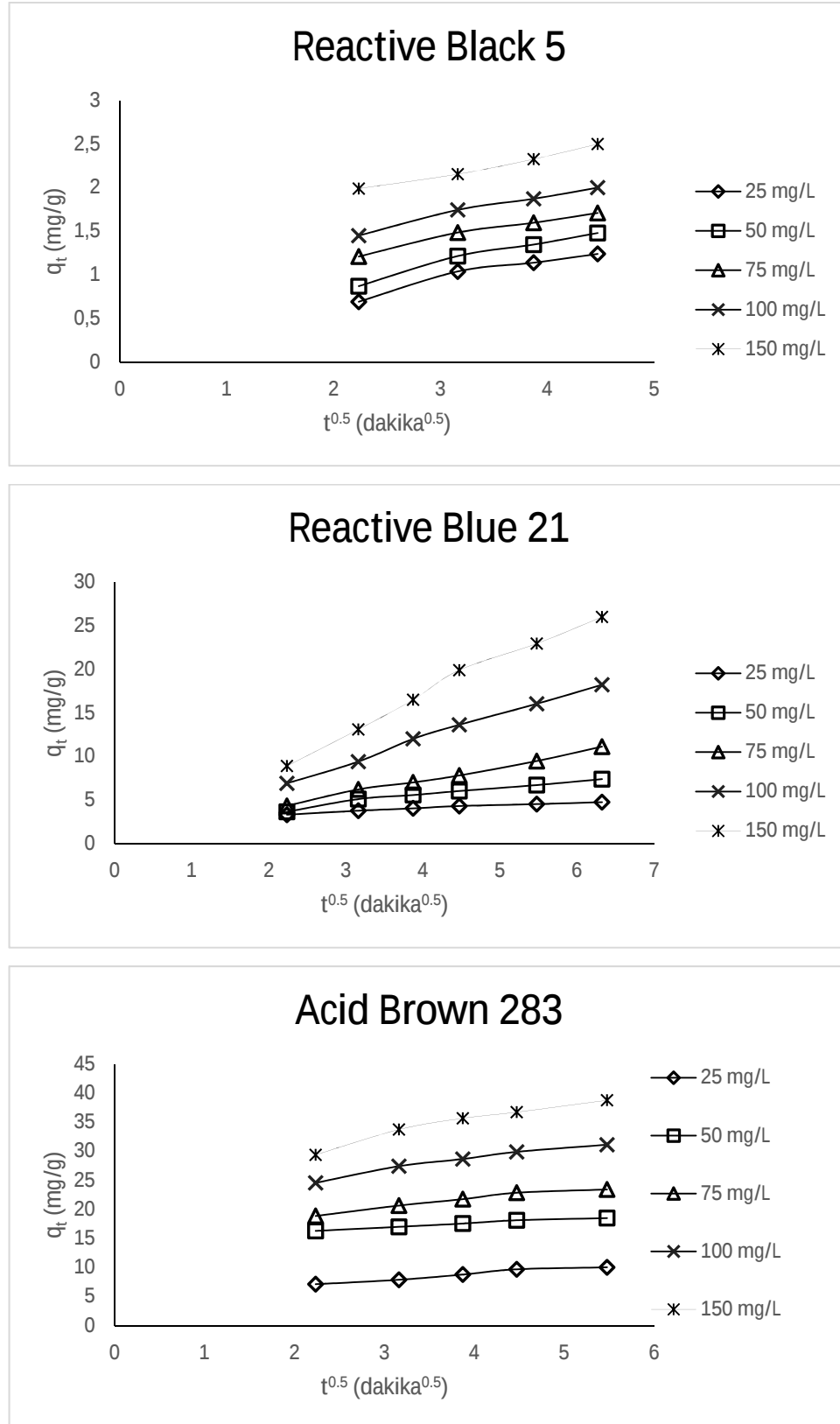
değerleri deney esnasında tespit edilen “ q_e ” değerlerine oldukça yakındır. Ama bu izoterm ile Vieth-Sladek izoterminin dataları karşılaştırıldığında Vieth-Sladek izoterminin daha uyumlu olduğu görülmektedir. RB5 boyar maddesi için elde edilen veriler Vieth-Sladek izotermi ile kıyaslandığında ise bu izotermde elde edilen $R^2=0.9546$ değeri Vieth-Sladek izoterminde elde edilen $R^2=0.9994$ değerinden daha düşük olmasına rağmen bu izotermde hesaplanan $q_{max}=2.67231$ mg/g olup RB5 için denge anında ölçülen q_e değeri olan 2.5’e yakın bir değerdir. Ayrıca RB5’in deneysel bulgularında elde edilen “ q_t ” değerinin 150 mg/L başlangıç boyar konsantrasyonu için 2.65’e kadar çıktığı tespit edildiğinden, Fritz-Schlunder izotermi RB5 in adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesinden daha uygun görülmektedir.

4.3. Kinetik Analizler

RB5, RB21 ve AB283 boyar maddelerinin inaktif biyokütle tarafından adsorpsiyonunun kinetiği hakkında tahminlerde bulunabilmek için bu çalışmadan elde edilen veriler bazı kinetik modellere uygulanmıştır. BV3 1. dakikada dengeye ulaştığından elde edilen veriler kinetik analizler için yeterli olmadığından kinetik modellerin hesaplanmasında BV3 dikkate alınmamıştır. Kinetik modellere hesaplanan R^2 değerlerine göre değerlendirilmiştir.

4.3.1. Parçacık İçi Difüzyon

RB5, RB21 ve AB283 boyar maddelerinin inaktif biyokütle tarafından adsorpsiyonunda parçacık içi difüzyonun etkili olup olmadığını tespit edebilmek için çalışmadan elde edilen veriler parçacık içi difüzyon modeline uygulanmıştır. Bu modelden elde edilen grafikler Şekil 4.20’de verilirken, hesaplanan parametreler Çizelge 4.23’de verilmiştir.



Şekil 4.20. RB5, RB21 ve AB283 İçin Parçacık İçi Difüzyonu Grafikleri

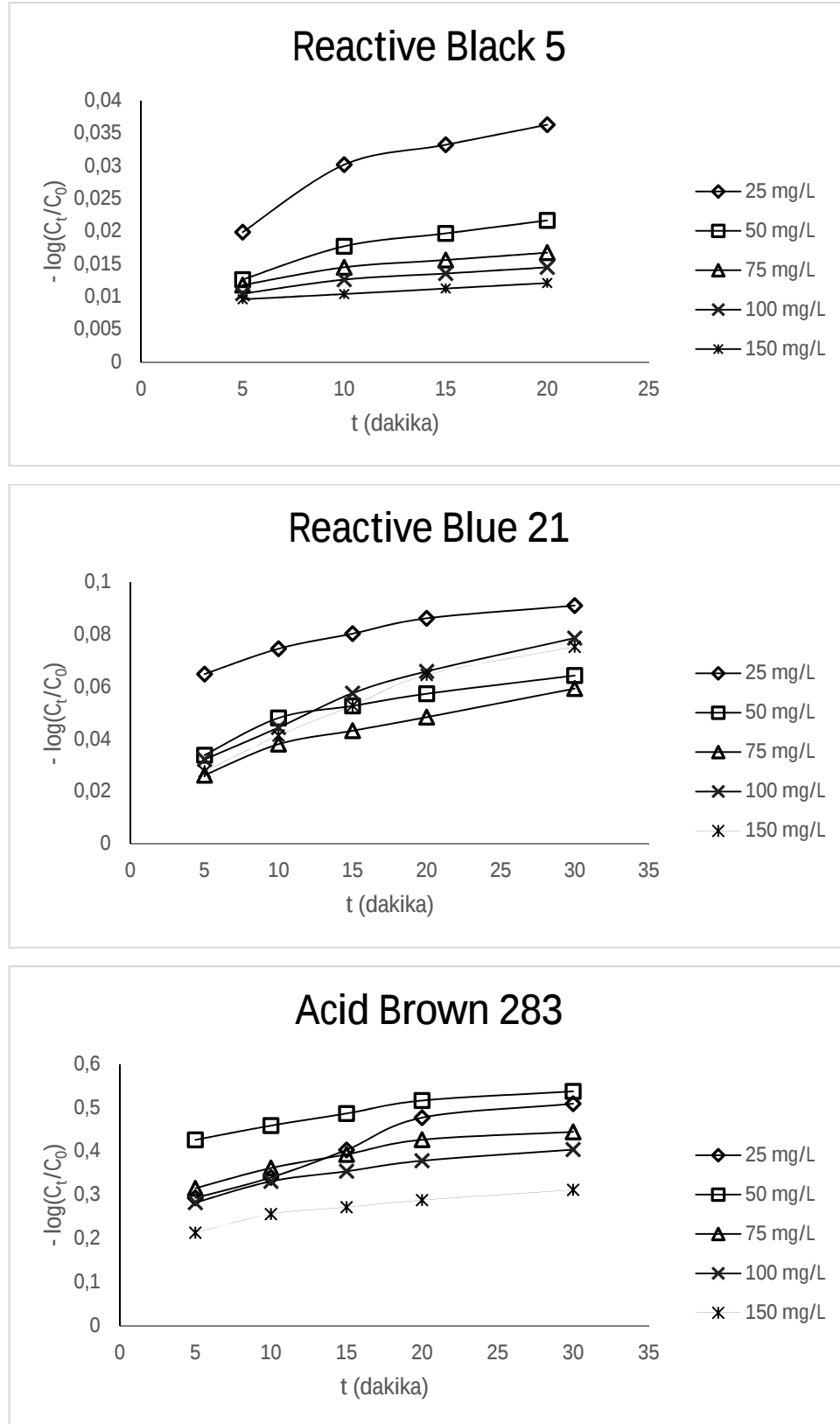
Çizelge 4.23. RB5, RB21 ve AB283 İçin Parçacık İçi Difüzyonu Parametreleri

Boyarmadde Başlangıç Konsantrasyonu	Parametreler	Boyarmadde Türleri		
		Reactive Blue 21	Reactive Black 5	Acid Brown 283
25 mg/L	R^2	0.9741	0.944	0.9605
	k_2 (mg/g.dk ^{0.5})	1.0526	0.3023	2.3963
50 mg/L	R^2	0.9676	0.9727	0.9794
	k_2 (mg/g.dk ^{0.5})	1.4134	0.363	4.9333
75 mg/L	R^2	0.9936	0.9779	0.9576
	k_2 (mg/g.dk ^{0.5})	1.8336	0.4513	6.0022
100 mg/L	R^2	0.9954	0.9821	0.9642
	k_2 (mg/g.dk ^{0.5})	3.0128	0.5327	7.8927
150 mg/L	R^2	0.9906	0.988	0.95
	k_2 (mg/g.dk ^{0.5})	4.1969	0.6828	9.67

Elde edilen R^2 değerlerine dayanılarak RB5, RB21 ve AB283 boyarmaddelerinin inaktif biyokütle ile adsorpsiyonunda parçacık içi difüzyonun etkili olduğu söylenilebilir. Parçacık içi difüzyonun olması boyarmaddenin adsorbentin iç kısımlarına kadar nüfuz ettiğinin göstergesidir.

4.3.2. Sınır Tabakası Difüzyonu

RB5, RB21 ve AB283 boyarmaddelerinin inaktif biyokütle tarafından adsorpsiyonunda sınır tabakası difüzyonunun etkili olup olmadığını tespit edebilmek için çalışmadan elde edilen veriler sınır tabakası difüzyonu modeline uygulanmıştır. Bu modelden elde edilen grafikler Şekil 4.21’de verilirken, hesaplanan parametreler Çizelge 4.24’de verilmiştir.



Şekil 4.21. RB5, RB21 ve AB283 İçin Sınır Tabakası Difüzyonu Grafikleri

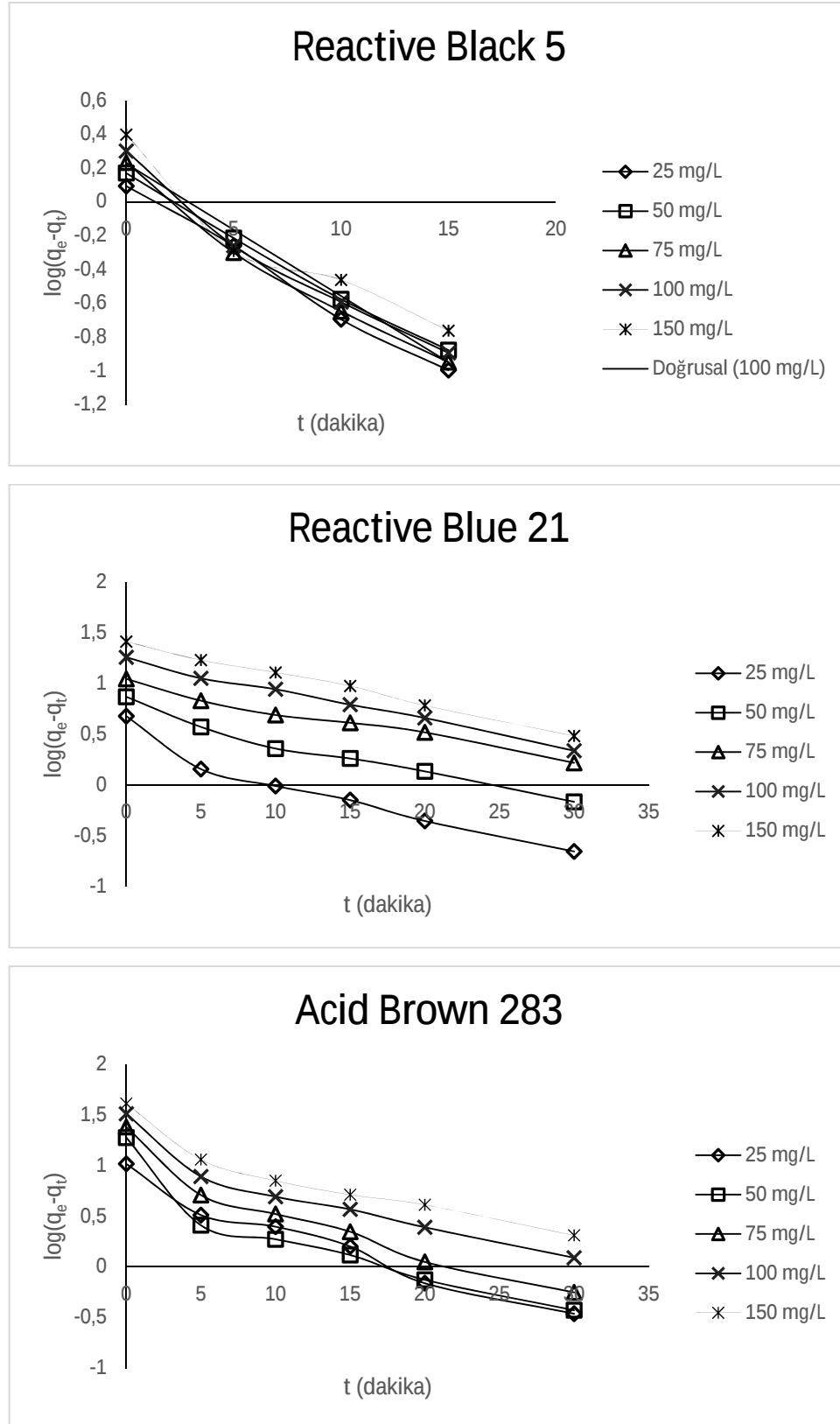
Çizelge 4.24. RB5, RB21 ve AB283 İçin Sınır Tabakası Difüzyonu Parametreleri

Boyar Madde Başlangıç Konsantrasyonu	Parmetreler	Boyar Madde Türleri		
		Reactive Blue 21	Reactive Black 5	Acid Brown 283
25 mg/L	R^2	0.9266	0.8963	0.9355
	k (dakika ⁻¹)	0.183	0.0727	0.9322
50 mg/L	R^2	0.8958	0.9357	0.9469
	k (dakika ⁻¹)	0.1195	0.0412	1.1179
75 mg/L	R^2	0.9675	0.9433	0.9122
	k (dakika ⁻¹)	0.0992	0.0337	0.8945
100 mg/L	R^2	0.9696	0.95	0.9242
	k (dakika ⁻¹)	0.1285	0.0294	0.8064
150 mg/L	R^2	0.9646	0.9999	0.9166
	k (dakika ⁻¹)	0.1163	0.0249	0.6179

Elde edilen R^2 değerlerine dayanılarak RB5, RB21 ve AB283 boyar maddelerinin inaktif biyokütle ile adsorpsiyonunda sınır tabakası difüzyonunun etkili olduğu söylenilebilir. Sınır tabakası difüzyonu, boyar maddenin adsorbentin dış yüzeyinde yoğunlaşarak tutulduğunun göstergesidir.

4.3.3. Lagergren Eşitliği

Lagergren birinci derece bir eşitlik olup, adsorpsiyon hızının, adsorpsiyon kapasitesine göre değerlendirilmesinde kullanılır. Bu modelden elde edilen grafikler Şekil 4.22’de verilirken, hesaplanan parametreler Çizelge 4.25’de verilmiştir.



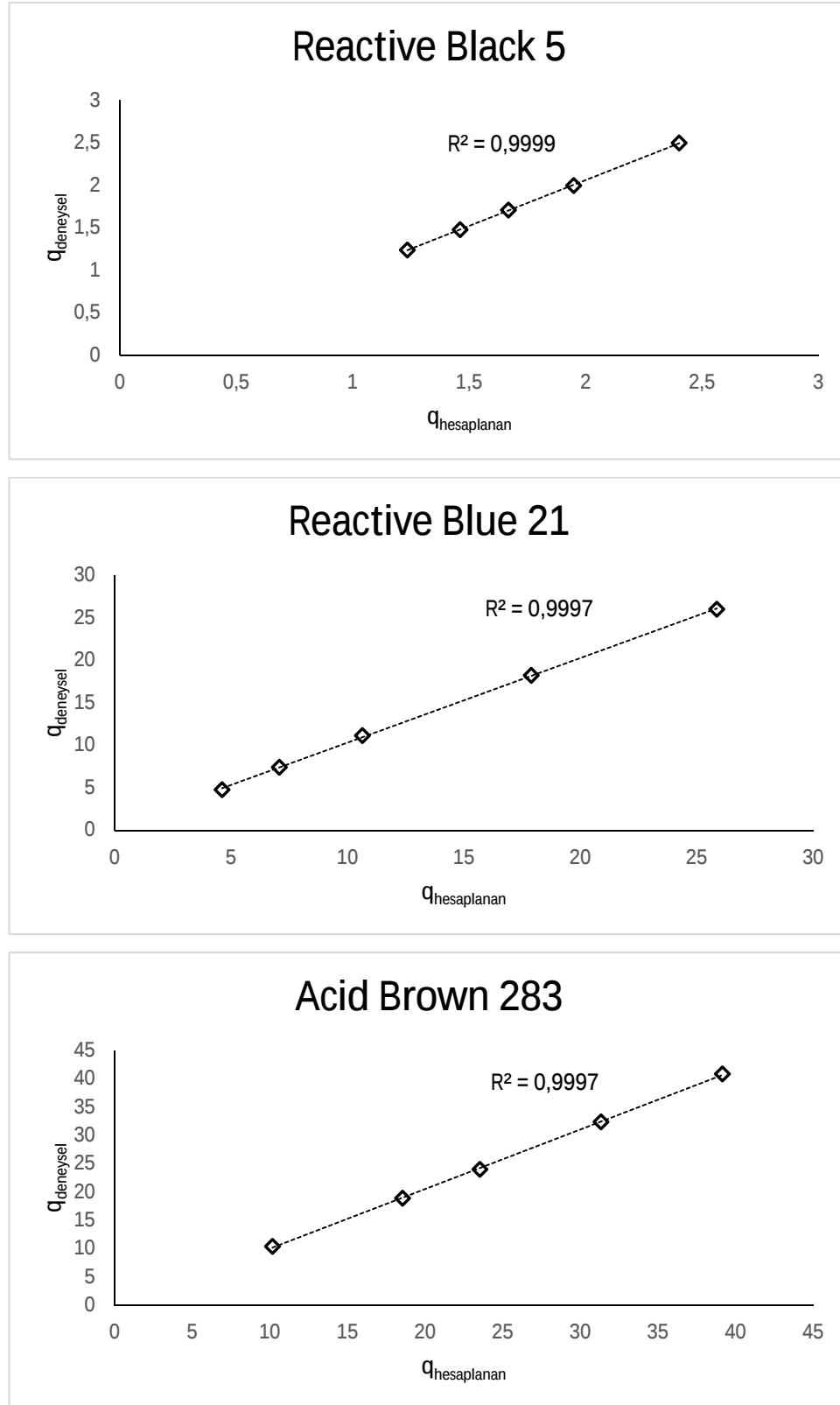
Şekil 4.22. RB5, RB21 ve AB283 İçin Lagergren Eşitliği Grafikleri

Çizelge 4.25. RB5, RB21 ve AB283 İçin Lagergren Eşitliği Parametreleri

Boyar Madde Başlangıç Konsantrasyonu	Parametreler	Boyar Madde Türleri		
		Reactive Blue 21	Reactive Black 5	Acid Brown 283
25 mg/L	R^2	0.9344	0.9956	0.9616
	k (dakika ⁻¹)	0.1496	0.1708	0.15
50 mg/L	R^2	0.9677	0.997	0.8565
	k (dakika ⁻¹)	0.1025	0.1701	0.22
75 mg/L	R^2	0.9807	0.9811	0.922
	k (dakika ⁻¹)	0.0744	0.2101	0.1888
100 mg/L	R^2	0.9956	0.9762	0.8968
	k (dakika ⁻¹)	0.0761	0.2159	0.1711
150 mg/L	R^2	0.9972	0.9186	0.8926
	k (dakika ⁻¹)	0.0731	0.2314	0.1565

Lagergren kinetik modelinden elde edilen R^2 değerleri, RB21 için başlangıç boyar madde konsantrasyonu arttıkça artmaktadır. RB5 ve AB283 için ise başlangıç boyar madde konsantrasyonu arttıkça R^2 değerleri azalmaktadır.

Adsorpsiyon çalışmalarında deneysel olarak 150 mg/g başlangıç boyar maddesi için tespit edilen denge zamanındaki birim adsorbent başına adsorplanan boyar madde olan “ q_e ” (grafikte “ q_{deneysel} ” olarak gösterilecektir) değerlerine karşı, Lagergren eşitliğinin grafiğe geçirilmesi ile elde edilen doğrunun denkleminde hesaplanan birim adsorbent başına adsorplanan boyar madde miktarı olan “ q_e ” (grafikte “ $q_{\text{hesaplanan}}$ ” olarak gösterilecektir) değerleri karşılaştırılmıştır. Bu değerler arasındaki yakınlık ve doğrusal ilişki modelin adsorpsiyon sürecini kinetik bakımdan açıklamasının bir ölçüsü olarak değerlendirilmiştir. Deneysel değerler ile Lagergren eşitliklerinden hesaplanan değerlerin grafiğe geçirilmiş hali Şekil 4.23’de, parametreleri ise Çizelge 4.26’da verilmiştir.



Şekil 4.23. RB5, RB21 ve AB283 İçin Deneysel q_e ile Lagergren Eşitliğinden hesaplanan q_e Grafikleri

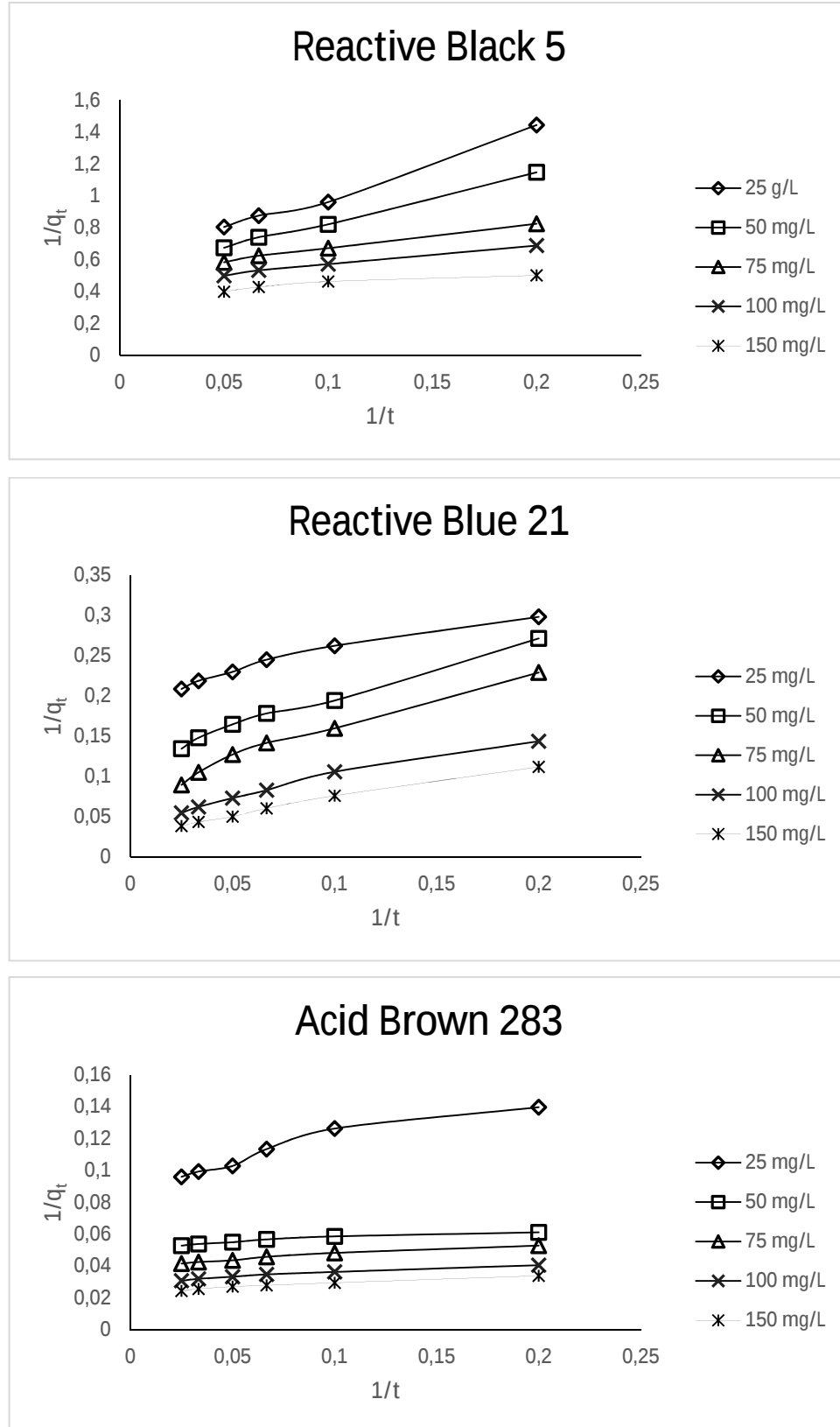
Çizelge 4.26. RB5, RB21 ve AB283 İçin Deneysel q_e ile Lagergren Eşitliğinden hesaplanan q_e Parametreleri

Boyar Madde Başlangıç Konsantrasyonu	Boyar Madde Türleri					
	Reactive Blue 21		Reactive Black 5		Acid Brown 283	
	$q_{e-den.}$	$q_{e-hesp.}$	$q_{e-den.}$	$q_{e-hesp.}$	$q_{e-den.}$	$q_{e-hesp.}$
25 mg/L	4.7866	4.6172	1.2402	1.2348	10.40387	10.1717
50 mg/L	7.43	7.0745	1.48	1.4615	18.90	18.5517
75 mg/L	11.16	10.6463	1.71	1.6689	24.00915	23.5307
100 mg/L	18.25	17.8953	2.00	1.9489	32.3844	31.3381
150 mg/L	26.03	25.8671	2.50	2.4021	40.8507	39.1621

Adsorpsiyon çalışmalarında deneysel olarak tespit edilen denge zamanında “ q_e ” (grafikte “ $q_{deneysel}$ ” olarak gösterilecektir) değerlerine karşı, Lagergren eşitliğinin grafiğe geçirilmesi ile elde edilen doğrunun denkleminde hesaplanan “ q_e ” (grafikte “ $q_{hesaplanan}$ ” olarak gösterilecektir) değerleri karşılaştırıldığında R^2 değerlerinin çok uygun olduğu görülmüştür. Ayrıca denge zamanındaki “ q_e ” değerleri ile hesaplanan “ q_e ” değerlerinin büyük bir bölümü birbirlerine çok yakın çıkmaktadır. Sadece AB283 boyar maddesinin 100mg/L ve 150 mg/L başlangıç boyar madde konsantrasyonu için yapılan hesaplamalarda aradaki fark 1 mg/L’yi geçmiştir. Sonuç olarak RB5, RB21 ve AB283 boyar maddelerin inaktif çamur ile adsorpsiyonu denemelerinden elde edilen bulgular Lagergren eşitliği ile uyumlu sonuçlar ortaya koymuş olmasına rağmen bu sonuçlar Yalancı İkinci Derece kinetiği ile kıyaslandığında, Yalancı İkinci Derece’ye daha uygun olduğu görülmüştür.

4.3.4. Yalancı İkinci Derece Kinetiği

RB5, RB21 ve AB283 için yalancı ikinci derece grafikleri Şekil 4.24’de, parametreleri ise Çizelge 4.27’de verilmiştir.



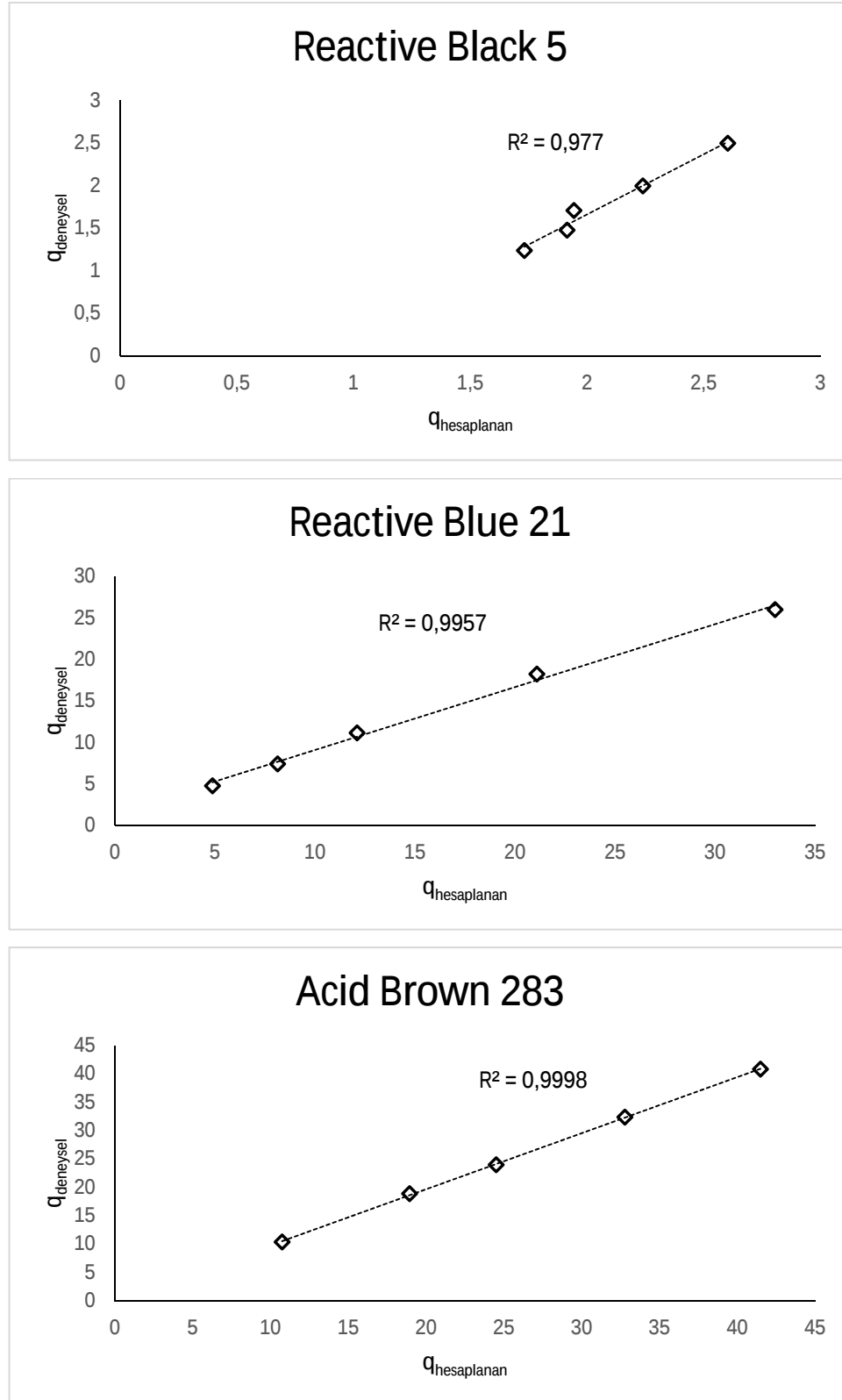
Şekil 4.24. RB5, RB21 ve AB283 İçin Yalancı İkinci Derece Eşitliği Grafikleri

Çizelge 4.27. RB5, RB21 ve AB283 İçin Yalancı İkinci Derece Eşitliği Parametreleri

Boyar Madde Başlangıç Konsantrasyonu	Parametreler	Boyar Madde Türleri		
		Reactive Blue 21	Reactive Black 5	Acid Brown 283
25 mg/L	R^2	0.958	0.9903	0.922
	k (g/mg.dak)	0.085	0.0778	0.0341
50 mg/L	R^2	0.9904	0.9979	0.9088
	k (g/mg.dak)	0.0201	0.0873	0.0606
75 mg/L	R^2	0.9757	0.9964	0.9642
	k (g/mg.dak)	0.0091	0.1685	0.0261
100 mg/L	R^2	0.978	0.9944	0.9636
	k (g/mg.dak)	0.0045	0.1627	0.0175
150 mg/L	R^2	0.9913	0.898	0.9711
	k (g/mg.dak)	0.0022	0.2365	0.0114

Dengeye çok geç ulaşan adsorpsiyon süreçlerinde yalancı ikinci derece kinetik modelinin kullanımı oldukça yaygındır. Bu eşitliğin grafiklerinden elde edilen R^2 değerleri başlangıç boyar madde konsantrasyonlarına göre değerlendirildiğinde RB21 ve AB283 için boyar madde konsantrasyonu arttıkça R^2 değeri artmıştır.

Adsorpsiyon çalışmalarında deneysel olarak 150 mg/g başlangıç boyar maddesi için tespit edilen denge zamanındaki birim adsorbent başına adsorplanan boyar madde olan “ q_e ” (grafikte “ q_{deneysel} ” olarak gösterilecektir) değerlerine karşı Lagergren eşitliğinin grafiğe geçirilmesi ile elde edilen doğrunun denkleminde hesaplanan birim adsorbent başına adsorplanan boyar madde miktarı olan “ q_e ” (grafikte “ $q_{\text{hesaplanan}}$ ” olarak gösterilecektir) değerleri karşılaştırılmıştır. Deneysel değerler ile Yalancı İkinci Derece Kinetiği eşitliğinden hesaplanan değerlerin grafiğe geçirilmiş hali Şekil 4.25’de, parametreleri ise Çizelge 4.28’de verilmiştir.



Şekil 4.25. RB5, RB21 ve AB283 İçin Deneysel q_e ile Yalancı İkinci Derece Eşitliğinden hesaplanan q_e Grafikleri

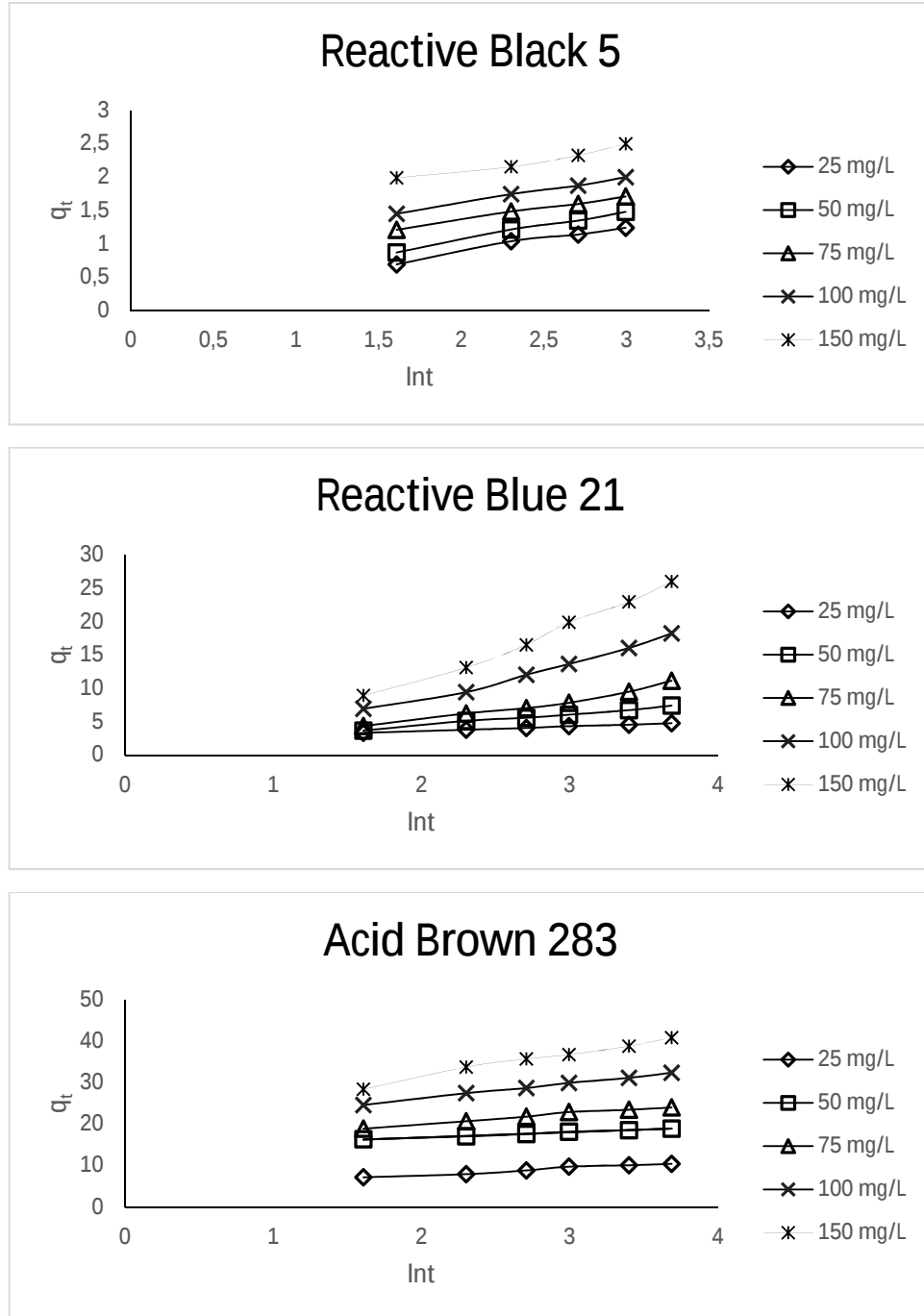
Çizelge 4.28. RB5, RB21 ve AB283 İçin Deneysel q_e ile Yalancı İkinci Derece Eşitliğinden hesaplanan q_e Parametreleri

Boyarmadde Başlangıç Konsantrasyonu	Boyarmadde Türleri					
	Reactive Blue 21		Reactive Black 5		Acid Brown 283	
	$q_{e-den.}$	$q_{e-hesp.}$	$q_{e-den.}$	$q_{e-hesp.}$	$q_{e-den.}$	$q_{e-hesp.}$
25 mg/L	4.7866	4.878	1.2402	1.732	10.40387	10.75
50 mg/L	7.43	8.1367	1.48	1.915	18.90	18.94
75 mg/L	11.16	12.1065	1.71	1.9444	24.00915	24.51
100 mg/L	18.25	21.097	2.00	2.2396	32.3844	32.7868
150 mg/L	26.03	33.0033	2.50	2.6035	40.8507	41.4938

Bu kinetik eşitlikten elde edilen R^2 , Lagergren eşitliğinden elde edilenler ile karşılaştırıldığında değerlerin birbirine çok yakın olduğu görülmüştür. Her iki eşitlik için hesaplan “ q_e ” değerleri kıyaslandığında ise RB21 boyarmaddesinin yalancı ikinci derece eşitliğinden hesaplanan $q_e = 33.0033$ mg/g değerlerinin Lagergren için hesaplanan $q_e = 25.8671$ mg/g değerinden daha büyük olduğu, hesaplanan bu değer aynı zamanda deneysel çalışmada denge anından sonra elde edilen verilerle kıyaslandığında maksimum değeri (160. dakikada 150 mg/L başlangıç konsantrasyonu için deneyde ölçülen değer 27.36 mg/g) aştığı görülmüştür. Ama bu fark tolere edilebilecek düzeydedir. Bu nedenle yalancı ikinci derece eşitliğinin RB21 için uygundur. AB283 boyarmaddesinin yalancı ikinci derece eşitliğinden hesaplan “ q_e ” değerlerinin Lagergren eşitliği için hesaplanan “ q_e ” değerlerinden biraz daha büyüktür. Ama bu büyüklük deneyde denge anından sonra elde edilen değerlerle kıyaslandığında kabul edilebilir bir durumdur. Her iki eşitlikteki R^2 değerlerinin birbirine yakın olması da göz önüne alındığında RB21, RB5 ve AB283’ün yalancı ikinci derece eşitliğine uyduğu söylenilebilir. Sonuç olarak RB21, RB5 ve AB283’ün adsorplanma hızı adsorbat (boyarmadde) miktarından bağımsız, adsorbent madde ve zamana bağımlıdır.

4.3.5. Elovich Kinetik Modeli

RB5, RB21 ve AB283 için yalancı Elovich Kinetik modelinin grafikleri Şekil 4.26’da, parametreleri ise Çizelge 4.29’da verilmiştir.



Şekil 4.26. RB5, RB21 ve AB283 İçin Elovich Kinetik Modeli Grafikleri

Çizelge 4.29. RB5, RB21 ve AB283 İçin Elovich Kinetik Modeli Parametreleri

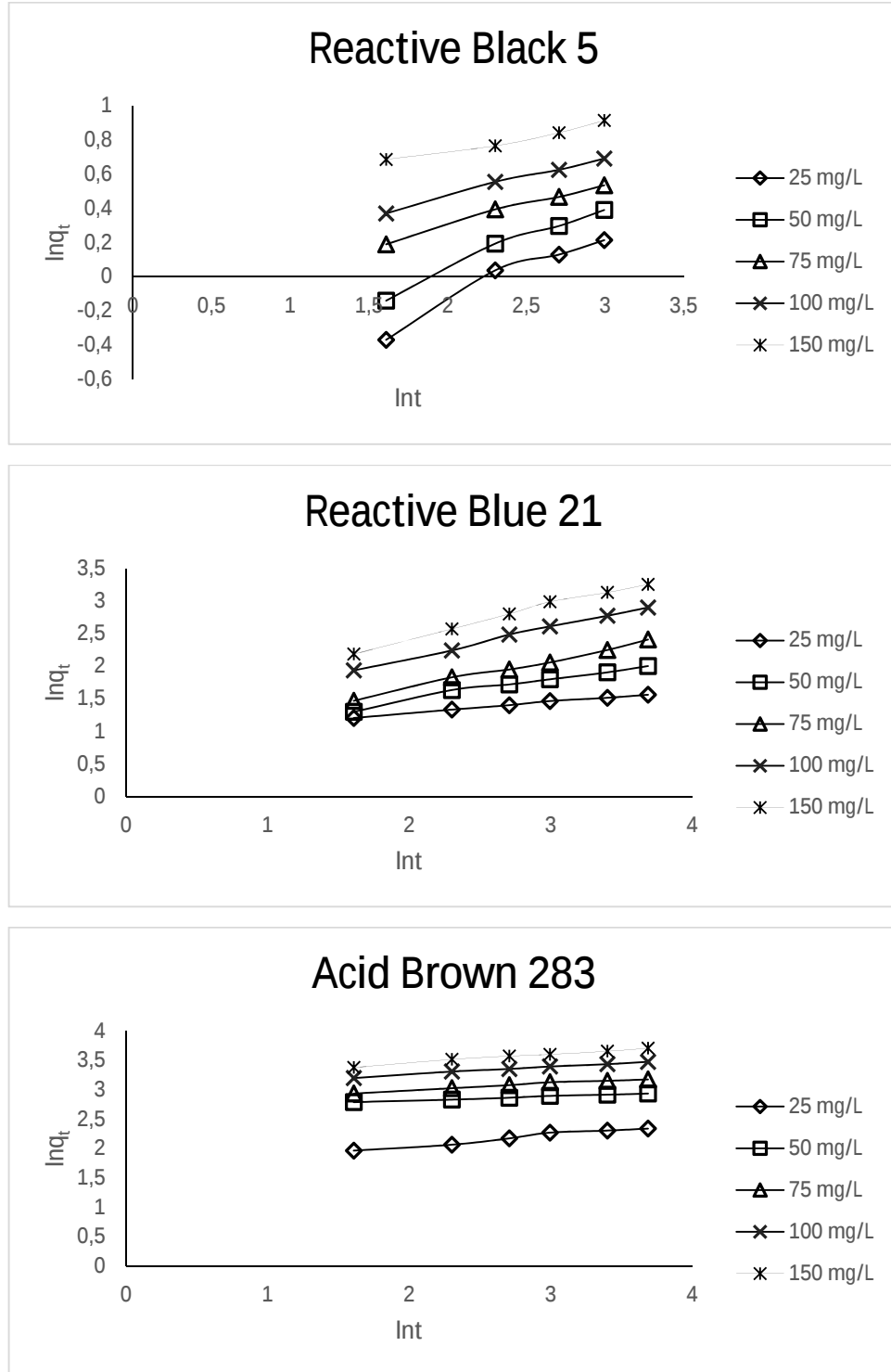
Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonu	Parmetreler	Boyar Madde Türleri		
		Reactive Blue 21	Reactive Black 5	Acid Brown 283
25 mg/L	R^2	0.9978	0.9788	0.971
	α (mg/g.dakika)	17.1205	0.4857	22.623
	β (g/mg)	1.4418	2.5465	0.5983
50 mg/L	R^2	0.9921	0.9936	0.9918
	α (mg/g.dakika)	0.9726	0.6629	89182.06
	β (g/mg)	0.5795	2.3001	0.7853
75 mg/L	R^2	0.9668	0.9956	0.9875
	α (mg/g.dakika)	2.2642	2.1803	948.717
	β (g/mg)	0.3198	2.8098	0.3971
100 mg/L	R^2	0.9851	0.9968	0.9976
	α (mg/g.dakika)	3.4602	3.2373	604.289
	β (g/mg)	0.1825	2.5569	0.2716
150 mg/L	R^2	0.989	0.9566	0.9853
	α (mg/g.dakika)	4.4585	17.1246	186.193
	β (g/mg)	0.1199	2.7964	0.1756

RB5, RB21 ve AB283 boyar maddelerinden elde edilen R^2 değerleri uygun olup. Bu üç boyar maddenin Elovich Kinetik modeline uyduğu söylenilebilir. Sonuç olarak bu model, desorpsiyon ürünlerinin olmadığı reaksiyonları tanımlar ve adsorpsiyon hızının, zamanlar katı yüzey alanının dolası ile azalığını belirtir.

4.3.6. Fractional Power Modeli

Fractional Power kinetik modeli ampirik bir eşitlik olup eşitlikteki “v” katsayısı ayarlama katsayısı olarak adlandırılır. “v” katsayısının 1’den küçük olması, adsorpsiyon işleminin zamana bağlı olduğunu gösterir. RB5, RB21 ve AB283 için

Fractional Power grafikleri Şekil 4.27’de, parametreleri ise Çizelge 4.30’da verilmiştir.



Şekil 4.27. RB5, RB21 ve AB283 İçin Fractional Power Modeli Grafikleri

Çizelge 4.30. RB5, RB21 ve AB283 İçin Fractional Power Modeli Parametreleri

Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonu	Parametreler	Boyar Madde Türleri		
		Reactive Blue 21	Reactive Black 5	Acid Brown 283
25 mg/L	R^2	0.9958	0.9563	0.9709
	v	0.1721	0.4209	0.192
	k	2.5556	0.3649	5.2315
50 mg/L	R^2	0.9763	0.9805	0.9925
	v	0.3222	0.3815	0.0724
	k	2.3	0.4816	14.492
75 mg/L	R^2	0.993	0.9895	0.9826
	v	0.4351	0.2476	0.1176
	k	2.1939	0.8209	15.7699
100 mg/L	R^2	0.9966	0.9925	0.9937
	v	0.4696	0.2299	0.1299
	k	3.2779	1.0094	20.1398
150 mg/L	R^2	0.9927	0.9691	0.9881
	v	0.5199	0.161	0.1517
	k	3.9682	1.5177	23.3921

Çizelge 4.30'daki parametreler incelendiğinde RB5, RB21 ve AB283 boyar maddeleri için R^2 değerlerinin uygun olduğu söylenilebilir. Ayrıca “ v ” değerleri 1'den küçük olduğundan bu boyar maddelerin adsorpsiyonu işleminin zamana bağlı bağlı bir proses olduğu da söylenebilir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. SONUÇLAR

Bu çalışmada tekstil endüstrisinde kullanılan ve bu endüstrilerden çıkan atık sularla doğaya karışan boyar maddelerden RB5, RB21, AB283 ve BV3'ün inaktif çamur ile adsorpsiyonu prosesi ile giderimi incelenmiştir. Çalışmada 1000 mg askıda katı maddenin 25- 50- 75- 100- 150 mg/L başlangıç boyar maddeleri için giderim değerleri tespit edilmiştir.

Yapılan deneylerde en iyi boyar madde giderim veriminin %93.5 giderim ile bazik bir boyar madde olan BV3'de gerçekleştiği gözlenmiştir. Asidik boyar madde olan AB283'ün giderim verimi %27.23 iken reaktif boyar maddeler olan RB5 ve RB21'in giderim verimleri sırasıyla %1.7 ve %17.7 olarak ölçülmüştür. Giderim verimleri karşılaştırıldığına inaktif çamur ile boyar madde adsorplamasında en iyi sonucu bazik boyanın verdiği gözlenmiş olup BV3'ün ön arıtımında kullanılması için uygun bir yöntem olduğu düşünülmektedir.

Adsorbentin adsorplama kapasiteleri incelendiğinde en yüksek adsorplamanın 150 mg/L başlangıç boyar madde konsantrasyonunda gerçekleştiği gözlenmiş olup denge anında birim adsorbent başına adsorplanan boyar madde miktarları RB5, RB21, AB283 ve BV3 boyar maddeleri için sırasıyla 2.50, 26.03, 40.85 ve 72.20 mg/g olarak ölçülmüştür.

RB5, RB21, AB283 ve BV3 boyar maddelerinin inaktif çamur tarafından adsorpsiyonunu en iyi açıklayan izoterm Freundlich olup, elde edilen verilerden kimyasal adsorpsiyonun gerçekleştiği düşünülmektedir. Ayrıca Freundlich izotermi varsayımlarına dayanarak adsorbent yüzeyindeki adsorplama (çekim noktalarının) heterojen olduğu ve bu noktaların adsorbatlara farklı çekim gücü uyguladıkları sonucuna varılabilir.

RB5, RB21, AB283 ve BV3 boyar maddelerinin inaktif çamur tarafından adsorpsiyonunu en iyi açıklayan kinetik model yalancı ikinci derece kinetik modelidir. Sonuç olarak RB5, RB21 ve AB283'ün adsorplanma hızı adsorbat (boyar madde) miktarından bağımsız, adsorbent madde ve zamana bağımlıdır.

5.2. ÖNERİLER

BV3 boyar maddesi 1. dakikada dengeye ulaşmış olup kinetik olarak daha iyi sonuçların alınabilmesi için adsorbent madde miktarı azaltılarak ya da adsorbat miktarı artırılarak deney tekrarlanabilir. Ayrıca çok iyi bir giderim verimi sağlandığından bu boyar madde üzerine daha detaylı çalışmalar yapılarak pH, sıcaklık, adsorbent konsantrasyonu gibi değişkenlerin adsorpsiyon işlemi üzerine etkileri ortaya konulabilir.

Bu çalışmada kullanılan boyar maddelerin biyosorpsiyon (aktif biyokütle ile adsorpsiyon ve absorpsiyon) ile giderimleri incelenerek aradaki fark ortaya konabilir.

6. KAYNAKLAR

- ADSORPTION RESEARCH INC. www.adsorption.com (Erişim Tarihi: 24.04.2014)
- AKÇAL, B., 2010. Azo Boyar Maddelerin Anaerobik-Aerobik Ardışık Sistemlerde Arıtımı. Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 88 s.
- AKSU Z, DÖNMEZ G., 2003. A Comparative Study on The Biosorption Characteristics of Some Yeasts for Remazol Blue Reactive Dye. Chemosphere; 50:1075-83.
- AKSU Z., 2001. Biosorption of Reactive Dyes by Dried Activated Sludge: Equilibrium and Kinetic Modelling. Biochemical Engineering Journal, 7:79-84.
- AKSU, Z., ISOGLU, I. A., 2006. Use of Agricultural Waste Sugar Beet Pulp for The Removal of Gemazol Turquoise Blue-G Reactive Dye from Aqueous Solution. Journal of Hazardous Materials, B137: 418–430
- ALEXANDRO M.M. VARGAS, ANDRE L. C., MARCOS H. K., TAIS L. S., VITOR C., 2011. Adsorption of Methylene Blue on Activated Carbon Produced from Flamboyant pods (Delonix regia): Study of Adsorption Isotherms and Kinetic Models. Chemical Engineering Journal 168: 722–730.
- ALLEGRE C., MOULİN P., MAÏSSEU M., CHARBÎT F., 2006. Treatment and Reuse of Reactive Dyeing Effluents. Journal of Membrane Science, 269, 15-34.
- ATTİA, A. A., GİRĞİS, B. S., FATHY, N. A., 2008. Removal Of Methylene Blue Bycarbons Derived From Peach Stones By H₃PO₄ Activation: Batch And Columnstudies. Dyes And Pigments, 282-289.
- BALCI, B., 2007. Atıksulardan Tekstil Boyar Maddelerinin Sürekli ve Kesikli Sistemlerde Ağaç Kabuğu (Eucalyptus Camaldulensis) Kullanılarak Adsorpsiyon ile Giderilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.

- BALCI, B., 2014. Atıksulardan Bisfenol-A Gideriminde Biyotik ve Abiyotik Süreçlerin Araştırılması. Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- 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 Dying Wastewater, *Environmental Technology*, 28: 843-845.
- BASIBUYUK, M. and FORSTER, C.F., 2003. An Examination of Adsorption Characteristics of A Basic Dye (Maxilon Red BL-N) on to Live Activated Sludge System, *Process Biochemistry*, 38: 1311-1316.
- BAŞIBÜYÜK, M., YÜCEER, A. VE YILMAZ, T., 1998, Tekstil Atıksularında Renk Giderilmesinde Kullanılan İleri Teknolojiler, Kayseri 1. Atıksu Sempozyumu, Kayseri, 82-86.
- BUSTARD M, MCMULLAN G, MCHALE AP., 1998. Biosorption of Textile Dyes by Biomass Derived from *Kluyveromyces Marxianus* IMB3, *Bioprocess Engineering*, 19: 427–30.
- CHEN, A.H., CHEN, S.M., 2009. Biosorption of Azo Dyes from Aqueous Solution By glutaraldehyde-Cross Linked Chitosans, *Journal Hazardous Material*, 172: 1111-1121
- CHINWETKITVANICH, S., TUNTOOLVEST, M. AND PANSWAD, T., 2000. Anaerobic Decolorisation of Reactive Dyebath Effluents by A Two Stage UASB System with Tapioca as A Co-Substrate. *Water Research*, 34(8): 2223-2232.
- 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.
- CHU HC, CHEN KM., 2002. Reuse of Activated Sludge Biomass: I. Removal of Basic Dyes from wastewater by biomass. *Process Biochemistry*, 37:595–600.

- CHU, H.C., CHEN, K.M., 2002. Reuse of Activated Sludge Biomass: I. Removal of Basic Dyes from Wastewater By Biomass. *Process Biochemistry*, 37:595-600.
- CONNELLY, A., MCCLEAN, S., SMYTH, W.F., MCMULLAN, G., 2001. Rapid Commun. Mass Spectrom, 15:2076–2084
- CORREIA, V.M., STEPHONSON, T. VE JUDD, S.J., 1994. Characterisation of Textile Wastewaters-A Review. *Environmental Technology*, 15, 917-929.
- ÇAKMAK, M.E., 2004. Basic Blue 41 Boyar Maddesinin Anaerobik ve Aktif Çamur Biokütlesi Tarafından Adsorplanabilirliğinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- ÇINAR, O., DEMİRÖZ, K., 2010. Biodegradation of Azo Dyes in Anaerobic–Aerobic Sequencing Batch Reactors, *Handbook Environmental Chem., Biodegradation Azo Dyes*, 215.
- DABROWSKI, A., 2001. Adsorption-From Theory To Practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, 93: 135-224.
- DARVISHI CHESHMEH SOLTANI, R., KHATAEE, A.R., SAFARI, M., JOO, S.W., 2013. Preparation of bio-silica/chitosan nanocomposite for adsorption of a textile dye in aqueous solutions. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 85: 383-391.
- DOS SANTOS, A.B., CERVANTES, F.J. ,VAN LIER, J.B., 2007. Review Paper on Current Technologies for Decolourisation of Textile Wastewaters: Perspectives for Anaerobic Biotechnology. *Bioresource Technology*, 98: 2369-2385.
- DROSTE R., L.,1997. Theory and practice of water and wastewater treatment. John Wiley & Sons Inc. 799s.
- EKPETE O.A., M.HORSFALL JNR, A.I. SPIFF. 2012. Kinetics of chlorophenol adsorption onto commercial and fluted pumpkin activated carbon in aqueous systems. *Asian Journal Of Natural & Applied Sciences*. 1:106-117.
- ERDEM, B., 2004. Na-bentonit ve Organo-bentonit üzerine boya adsorpsiyonunun incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Eskişehir.

- EREN, H.A. VE ANIŞ, P., 2006. Tekstil boyama atıksularının ozonlama ile renk giderimi. Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi:1.
- ERGENE, A., ADA, K., TAN, S., KATIRCIOĞLU, H., 2009. Removal of Remazol Brilliant Blue R dye from aqueous solutions by adsorption on to immobilized *Scenedesmus quadricauda*: Equilibrium and kinetic modeling studies. Desalination, 249: 1308–1314
- ERKUT, E., 2008. Aktif karbon adsorpsiyonu ile boyarmadde giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü KimyaMühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir.
- FEBRIANTO J., KOSASIH AN., SUNARSO J., JU YH. , INDRASWATI N., ISMADJİ S., 2009. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies. Journal of Hazardous Materials, 162: 616–645.
- GHASEMI, N., TAMRI, P., KHADEMI, A., NEZHAD, N.S., ALWI, S.R.A., 2013. Linearized equations of pseudo second-order kinetic for the adsorption of Pd(II) on Pistacia Atlantica Shells. IERI Procedia, 5: 232-237.
- GHOVEISI, H., FARHOUDI, J., OMID, MH., MAHDAVI, MAZDEH A., 2013. Comparison of different methods for linear regression of pseudo second order adsorption kinetics of cadmium. Journal of Civ. Eng. and Urb. 3, Issue 2: 73-76.
- GOMEZ, V., LARRECHI, M.S., CALLAO, M.P., 2007. Kinetic and adsorption study of acid dye removal using activated carbon. Chemosphere, 69(7): 1151-1158.
- GÖNDER, Z.B., 2004. Fenton prosesi ve iyon değişimi kombinasyonu ile renkli atık suların arıtım. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 97 s.
- GULNAZ, O., KAYA, A., DINCER, S., 2006. The Reused of Dried Activated Sludge for Adsorption of Reactive Dye. J. of Hazardous Materials, B134: 190-196.

- GUO, Y., ZHU, Z., QUI, Y., ZHAO, J., 2013. Enhanced adsorption of acid brown 14 dye on calcined Mg/Fe layered double hydroxide with memory effect. *Chemical Engineering Journal*, 219: 69-77.
- GUPTA, S.S., BHATTACHARYYA, K.G., 2011. Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 162 (1-2): 39-58
- GUPTA, V.K., PATHANIA, D., SHARMA, S., AGARWAL, S., SINGH, P., 2013. Remediation of noxious chromium (VI) utilizing acrylic acid grafted lignocellulosic adsorbent. *Journal of Molecular Liquids*, 177: 343-352.
- GURUSAMY A., 2002. Adsorption of basic dye on strongly chelating polymer: batch kinetics studies. *Iranian Polynterjournal*, 1: 237-244
- GÜR, B.N., 2008. Tekstil endüstrisi atıksularının elektrokoagülasyonla arıtılabilirliği. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 43 s.
- GÜREL, C., 2006. Tekstil atıksularından boyarmaddelerin elektrokimyasal yükseltgeme ile giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Eskişehir, 80 s.
- HALİPÇİ, H. N., KORHAN, H., DIĞRAK, M., KERTMEN, M., 2012. *Saccharomyces Cerevisiae* Biyokütlesi ile Remazol Turkuaz Blue Boyar Maddesinin Biyosorpsiyonu. *KSÜ Doğa Bilimleri Dergisi*, 15(3):30-35
- HAMDAOUI, O., NAFFRECHOUX, E., 2007. Modeling of Adsorption Isotherms of Phenol and Chlorophenols on to Granular Activated Carbon. Part II. Models with more than Two Parameters. *Journal Hazardous Material*, 147(1-2):401-11.
- HASSAN, W., FAROOQ, U., AHMAD, M., ATHAR, M., KHAN, M.A., 2013. Potential biosorbent, *Haloxylon Recurvum* plant systems, for the removal of methylene blue dye. *Arabian Journal of Chemistry*.
- HO YUH-SHAN, 2006. Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials*, B, 136: 681-689
- HO, Y. S., WANG, C. C., 2004. Pseudo-Isotherms for the Sorption of Cadmium ion on to Tree Fern. *Process Biochem.*, 39: 759-763.

- HO, Y.S., MCKAY, G., 1999. Sorption Of Dye From Aqueous Solution by Peat. Chemical Engineering J., 70: 115–124.
- HONG, X., HONG, P., SHIHUAI, D., XINYAO, Y., YANZONG, Z., YUANWEI, L., 2012. Preparation of activated carbon from edible fungi residue by microwave assisted K₂CO₃ activation—Application in reactive black 5 adsorption from aqueous solution. Bioresource Technology, 111:127-133
<http://hxgreensoul.wordpress.com> (Erişim Tarihi: 24.04.2014).
<http://www.deerdyestuff.com/template/acidbbrown283.htm> (Erişim Tarihi: 25.07.2014).
<http://www.sigmaaldrich.com/chemistry/chemical-synthesis/learning-enter/technical-bulletins/al-1430/activated-carbon.html> (Erişim Tarihi: 25.07.2014).
<http://www.whoi.edu/oceanus/viewArticle.do?id=55608> (Erişim Tarihi: 20.05.2014).
- HU, T-L., 1996. Removal of reactive dyes from aqueous solution by different bacterial genera. Water Science Technol., 34:89–95.
- ITODO, A.U., HAPPINESS, U.O., OBAROH, I.O., USMAN, A.U. AND AUDU S.S., 2009. Temkin, Dubinin Radushkevich, Langmuir and Freundlich Adsorption Isotherms of industrial dye uptake on to H₃PO₄ Catalyzed Poultry Waste Bioadsorbent. Journal Science Technol Res., 8 (1):52-56.
- J. CRANK., 1975. The Mathematics of Diffuison. Second Edition. Oxford University Pres. 329p.
- JOSENS, L., PRAUSNITZ, J.M., FRITZ, W., SCHLUNDER, E.U., MYERS, A.L., 1978. Thermodynamics of Multi-Solute Adsorption from Dilute Aqueous Solutions. Chemical Engineering Science. 33: 1097–1106.
- KAPDAN, I., KARGI, F., 1998. Atıksulardan tekstil boyar maddelerinin adsorpsiyonlu biyolojik arıtım ile giderimi. Turkish Journal of Engineering&Environmental Sciences. 24:161-169.
- KARACA, H., 2007. Tekstil boyar maddelerin mikrobiyal renk giderimi. Yüksek lisans tezi. Anadolu üniversitesi. 73 sayfa.
- KARAKUŞ, S., 2011. Farklı boyar maddelerin özel hazırlanmış adsorbanlar üzerinde adsorpsiyon kinetiğinin ve termodinamiğinin incelenmesi. Doktora Tezi. İstanbul Üniveritesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fiziksel Kimya A.B.D., İstanbul.

- KARAOĞLU, M.H., 2007. Sulu çözeltilerden bazı boyar maddelerin fizikokimyasal yöntemlerle giderimi. Doktora Tezi. Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- KARCHER, S., KORNMÜLLER, A., JEKEL, M., 1999. Removal of reactive dyes by sorption/complexation with cucurbituril. Water Science and Technology. 40(4-5), 425-433.
- KARGI, F., OZMIHCI, S., 2005. Comparison of adsorption performances of powdered activated sludge and powdered activated carbon for removal of turquoise blue dyestuff. Proces Biochemistry, 40:2539-2544.
- KAYACAN, S., 2007. Kömür ve koklarla sulu çözeltilerden boyarmadde uzaklaştırılması. Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Ankara.
- KESTİOĞLU, K., YALILI, M., NAHARCI, B., 2005. Yüksek KOİ içeren tekstil atıksularının fizikokimyasal, ozon/UV ve adsorpsiyon yöntemleriyle arıtılabilirliğinin araştırılması. Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi:1.
- KOCAER, F.O. VE ALKAN, U., 2002. Boyarmadde içeren tekstil atıksularının arıtım alternatifleri. Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, 7,47-55.
- KOUPAIE, E.H., MOGHADDAM, M.R.A., HASHEMİ, S.H., 2013. Evaluation of integrated anaerobic/aerobic fixed-bed sequencing batch biofilm reactor for decolorization and biodegradation of azo dye Acid Red 18: comparison of using two types of packing media. Bioresource Technology, 127: 415–421.
- KOYUNCU, İ., TOPACIK, D., 2002. Zeytinyağı endüstrisi atıksularının arıtılmasında membran teknolojisi uygulamalarının değerlendirilmesi. 1. Zeytinyağı Üretiminde Çevre Sorunları ve Çözümleri Uluslararası Çalıştayı Bildiriler Kitabı, 179-181, Balıkesir.
- KURT, U., 2007. Fenton ve elektrokimyasal yöntemlerle evsel atıksuların arıtılabilirliğinin araştırılması. Doktora Tezi. Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 72 s.

- KURULOĞLU, H.E., 2006. *Aspergillus oryzae* ile procion blau boyar maddesinin renk giderimi. Yüksek Lisans Tezi. Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Mersin.
- LI, Z., ZHANG, X., LIN, J., HAN, S., LEI, L., 2010. Azo dye treatment with simultaneous electricity production in an anaerobic-aerobic sequential reactor and microbial fuel cell coupled system. *Bioresource Technology*. 101: 4440-4445.
- LIN, S.H., LIU, W., Y., 1994. Continuous treatment of textile water by ozonation and coagulation. *Journal of Environmental Engineering ASCE*, 120: 437-446
- MACHENBACH, I., 1998. Membrane technology for dyehouse effluent treatment. *Membrane Technology*. 96: 7- 11.
- MARMAGNE, O., COSTE, C., 1996. Color removal from textile plant effluents. *American Dyestuff Reporter*.
- MARTIN, M.J., ARTOLA, A., BALAGUER, M.D., RIGOLA, M., 2003. Activated carbons developed from surplus sewage sludge for the removal of dyes from dilute aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 94(3): 231-239.
- NABIL, G.M., EL-MALLAH, N.M., MAHMOUD, M.E., 2014. Enhanced decolorization of reactive black 5 dye by active carbon sorbent-immobilized-cationic surfactant (AC-CS). *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20(3): 994-1002
- NAMASIVAYAM C., SENTHILKUMAR, S., 1997. Recycling of industrial solid waste for the removal of mercury (II) by adsorption process. *Chemosphere*, 24:357-375
- NIGAM, P., ARMOUR, G., BANAT, I.M., SINGH, D., MARCHANT, R., 2000. Physical removal of textile dyes and solid state fermentation of dye adsorbed agricultural residues. *Bioresource Technology*. 72: 219-226.
- ONEILL, C., LOPEZ, A., ESTEVES, S., HAWKES, F. R., HAWKES, D.L. AND WILCOX, S., 2000. Azo Dye Degredation in an Anaerobic-Aerobic Treatment System Operating on Simulated Textile Effluent. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 53: 249-254.

- ONG, S.A., TOORİSAKA, E., HİRATA, M., 2005a. Decolorization of azo dye in a sequential USABSBR system. Sep. Purif. Technol. 42:297-302.
- ÖNAL, A., 2000. Doğal Boyarmaddeler (Ekstraksiyon-Boyama) Ders Notları. Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Yayınları, No:7, Araştırma Serisi No: 01, 1-4.
- ÖNCÜ, E.M., 2006. Killer üzerine çok halkalı organik bileşiklerin adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi. Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- ÖZCAN, A.S., 2003. Aktifleştirilmiş bentonit üzerine asit mavisi 294'ün adsorpsiyonu. Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Dergisi, 6: 157-167.
- PANSWAD, T. and LUANGDILOK, W., 2000. Decolorization of reactive dyes with different molecular structures under different environmental conditions. Water Resorce, 34(17): 4177-4184.
- PRASAD, R.K., SRİVASTAVA, S.N., 2009. Of Distillery Spent Wash Onto Fly Ash: Kinetics and Mass Transfer Studies. Chemical Engineering Journal. 146: 90–97.
- RAFFI, F., MOORE, F. D., RUSELER-VAN EMBDEN, J. G. H. AND CERNIGLIA, C. E., 1995. Bacterial reduction of Azo Dyes Used in Foods, Drugs And Cosmetics. Microbial. Biotechnology, 54: 268-273.
- RAZO-FLORES, E., LOIJTEN, M., DONLON, B. A., LETTINGA, G. and FIELD, J. A., 1997. Complete Biodegradation of The Azo Dye Azodisalicylate under Anaerobic Conditions. Environmental Science Technology, 31: 2098-2103
- REDDY, C.N., KUMAR, A.N., MODESTRA, J.A., MOHAN, 2014. Induction of anoxic microenvironment in multi-phase metabolic shift strategy during periodic discontinuous batch mode operation enhances treatment of azo dye wastewater. Bioresource Technology, 165: 241–249.
- REDLICH, O., PETERSON, D.L., 1959. A Useful Adsorption Isotherm. Journal of Physical Chemistry 63, 1024–1026.
- ROBİNSON, T., MCMULLAN, G., MARCHANT, R., NİGAM, P., 2001. Remediation of dyesin textile effluent: a critical rewiev on current treatment technologies with aproposed alternative. Bioresource Technoloy, 77: 247-255.

- SALLEH, M.A.M., MAHMOUD, D.K., KARİM, W.A.W.A., IDRİS, A., 2011. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A Comprehensive review. *Desalination*, 280, 1-13.
- SENTHILKUMAAR, S., KALAAMANİ, P., SUBBURAAM, C.V., 2006. Liquid phase adsorption of Crystal Violet on to activated carbons derived from male flowers of coconut tree. *Journal of Hazardous Materials*, B136: 800–808
- SEYDİOĞLU, G., 2009. Bitkisel atıkların granül aktif karbon üretiminde değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi. Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir.
- SHAW C.B.,CARLİELL C.M., WHEATLEY A.D., 2002. Anaerobic/aerobic treatment of colored textile effluentsusing sequencing batch reactors. *Water Research*, 36:1993-2001.
- SİNGH, K.P., GUPTA, S., SİNGH, A.K., SİNHA, S., 2011. Optimizing adsorption of crystal violet dye from water by magnetic nanocomposite using response surface modeling approach. *Journal of Hazardous Materials*, 186: 1462-1473.
- SOCHA, K., 1991. Treatment of Textile Effluents. *Textile Month*, 12: 52-56.
- SOHN S.,KIM D., 2005. Modification of langmuir isotherm in solution systems- definition and utilization of concentration dependent factor. *Chemosphere*, 58:115-123.
- SONG, Y., DU, Y., LV, D., YE, G., WANG, J. 2014. Macrocyclic receptors immobilized to monodisperse porous polymer particles by chemical grafting and physical impregnation for strontium capture: A comparative study. *Journal of Hazardous Materials*, 274:221-228.
- SPARKS, D.L., 2002. *Environmental Soil Chemistry*. Academic Press, Second Edition, 350 p., USA.
- STOLZ, A., 2001. Basic and applied aspects in the microbial degradation of azo dyes. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 56, 69–80.

- UZAL N. (2007). Recovery and reuse of indigo dyeing wastewater using membrane technology. Doktora tezi, ODTÜ, Ankara.
- VENKATA MOHAN, S., BHASKAR, Y.V., KARTHIKEYAN, J., 2004. Biological decolorization of simulated azo dye in aqueous phase by algae *spirogyra* species. *Int. J. Environ. Pollut.* 21, 211–222.
- WONG, Y. C., SZETO, Y. S., CHEUNG, W. H., MCKAY, G., 2004. Adsorption of Acid Dyes on Chitosan-Equilibrium Isoterm Analyses. *Process Biochemistry* ,39:693-702.
- WU, J. ve WANG, T., 2001. Ozonation of Aqueous Azo Dye in a Semi-Batch Reactor. *Water Research*, 35(4): 1093-1099.
- YUCEER, A., KESKINKAN, O., GÖKSU, M.Z.L., BAŞIBUYUK, M., FORSTER, C.F., 2003. Heavy metal adsorption characteristics of a submerged aquatic plant (*Myriophyllum spicatum*). *Process Biochemistry*, 39: 179-183.
- ZHANG, L., ZHANG, H., GUO, W., TIAN, Y., 2014. Removal of Malachite Green and Crystal Violet cationic dyes from aqueous solution using activated sintering process red mud. *Applied Clay Science*, 93-94: 85-93
- ZHAO J.M., LI Y.M., ZHOU Q., ZHANG C.J., ZENG Q.L., 2008. Sorption behavior of bisphenol a on anaerobic sludge, *Huan Jing Ke Xue*, 29(6):1681-6.
- ZOLLINGER, H., 1991. *Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*. Weinheim, 367p.
- ZOLLINGER, H., 1991. *Color Chemistry: Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*. 496 p.

ÖZGEÇMİŞ

1988 yılında Adana’da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Adana’da tamamladı. 2007 yılında başladığı Çukurova Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümünden 2011 yılında mezun oldu. Aynı yıl Çevre Mühendisliği Bölümü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı’nda yüksek lisans eğitimine başladı.