

GAZIANTEP ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

REACTIVE RED 120’NİN *Chara contraria* İLE
GİDERİMİ

BİYOLOJİ BÖLÜMÜ
YÜKSEK LİSANS TEZİ

GİZEM İLGÜN
TEMMUZ 2012

TEMMUZ, 2012

Yüksek Lisans- Biyoloji Bölümü

GİZEM İLGÜN

Reactive Red 120'nin *Chara contraria* ile Giderimi

Gaziantep Üniversitesi

Biyoloji Bölümü

Yüksek Lisans Tezi

Danışman

Doç.Dr. Abuzer ÇELEKLİ

Gizem İLGÜN

Temmuz, 2012

©2012 [Gizem İLGÜN].

T.C.
GAZİANTEP ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ
BİYOLOJİ ANA BİLİM DALI

Tezin Adı: Reactive Red 120'nin *Chara contraria* ile giderimi

Öğrencinin, Adı Soyadı: Gizem İLGÜN

Tez Savunma Tarihi: 05.07.2012



Prof.Dr. Ramazan KOÇ

FBE Müdürü

Bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak gerekli şartları sağladığımı onaylıyorum.



Prof.Dr. Mehmet ÖZASLAN

Enstitü ABD Başkanı

Bu tez tarafımca (tarafımızca) okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.



Doç.Dr. Abuzer ÇELEKLİ

Tez Danışmanı

Bu tez tarafımızca okunmuş, kapsam ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak oy birliği/~~oy çokluğu~~ ile kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri :

İmzası

Doç.Dr. Canan CAN

Doç.Dr. Hüseyin BOZKURT

Doç.Dr. Abuzer ÇELEKLİ

Yrd.Doç.Dr. Berna BAŞ

Öğr.Gör.Dr. Muhittin DOĞAN



İlgili tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek ilgili tezde yer aldığını beyan ederim.

Gizem İLGÜN

ÖZ

Reactive Red 120'nin *Chara contraria* ile Giderimi

İLGÜN Gizem

Yüksek Lisans Tezi, Biyoloji Bölümü

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Abuzer ÇELEKLİ

Temmuz 2012, 69 sayfa

Reactive Red (RR) 120'nin *Chara contraria* ile gideriminde adsorbentın parçacık büyüklüğünün, adsorbent miktarının, başlangıç pH değerinin, iyonik gücün, sıcaklığın, başlangıç boya konsantrasyonunun, etkileşim zamanının etkileri araştırılmıştır. Adsorbentın karakterizasyonu FTIR spektrum ile belirlenmiştir. Adsorbentın parçacık büyüklüğü küçüldükçe adsorpsiyon miktarı artmıştır. Adsorpsiyon işlemi 1 g/L adsorbent miktarında ve pH 1'de desteklenmiştir. Sıcaklık artışı ile adsorpsiyon düzeyinin arttığı görülmüş bu nedenle sürecin endotermik olduğunu gösterir. Sonuçlar başlangıç boya konsantrasyonu arttıkça, birim makro alg başına tutulan boya miktarı da önemli oranda ($p < 0,01$) arttığı görülmüştür. Adsorpsiyon işlemi etkileşim zamanının ilk 60 dakikasında hızlı olmuş ve daha sonra etkileşim zamanının artması ile sabitlenmiştir. Bu çalışmada, Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermleri kullanılmıştır. Makro alg üzerine RR 120'nin adsorpsiyonu açıklamak için, korelasyon katsayısı (R^2) ve toplam hataların karesi (SSE ; sum of square errors) değerlerine göre, Freundlich modeli daha uygun olmuştur. Adsorpsiyon kinetik verileri Logistik model tarafından mükemmel bir şekilde tanımlamıştır. Arrhenius ve Eyring eşitliklerinden ulaşılan aktivasyon parametreleri adsorpsiyon işleminin çoğunlukla fiziksel adsorpsiyon olduğu göstermiştir. Sonuçlar, çevreye dost bir işlem olarak RR 120'nin gideriminde *C. contraria*'nın yüksek bir potansiyele sahip olduğunu göstermiştir.

Anahtar kelimeler: Adsorpsiyon, *Chara contraria*, Reactive Red 120, Modelleme

ABSTRACT

Removal of Reactive Red 120 on *Chara contraria*

İLGÜN Gizem

M.Sc. in Biology Department

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Abuzer ÇELEKLİ

July 2012, 69 pages

Sorption of Reactive Red (RR) 120 on *Chara contraria* was investigated as functions of particle size, adsorbent dose, initial pH regimes, ionic strength, temperature, initial dye concentration, and interaction time. Characterization of the adsorbent was determined by FTIR spectrum. Values of adsorption increased when particle size of adsorbent was decreased. Adsorption process was supported at 1 g/L adsorbent dose and at pH 1. The adsorption value was found to increase with increase in temperature, thereby indicating the process was endothermic. Results indicated that amount of dye uptake per makro-alga significantly increased with increasing initial dye concentration ($p < 0.01$). The adsorption process was rapid in the first 60 contact minutes and then remained constant with increasing contact time. Isotherms of Langmuir, Freundlich, and Dubinin–Radushkevich (D–R) were used in the present study. According to values of *SSE* and correlation coefficient (R^2), Freundlich model was more appropriate isotherm than those of other isotherms to describe the adsorption of RR 120 on the macro-alga. The adsorption kinetic data was excellently defined by Logistic model. Activation parameters derived from Arrhenius and Eyring equations indicated that adsorption process was mainly physical sorption. Results indicated that *C. contraria* had a great potential for removing of RR120 as an eco-friendly process.

Keywords: Adsorption, *Chara contraria*, Reactive Red 120, Modeling

Çok kıymetli aileme,

TEŞEKKÜR

Bu alıŐma sűresince tűm bilgilerini benimle paylaŐmaktan kaçınmayan, her tűrlű konuda desteęini benden esirgemeyen ve tezimde bűyűk emeęi olan, aynı zamanda kiŐilik olarak ta bana çok Őey katan Gaziantep Ŭniversitesi űęretim űyelerinden danıŐman hocam, sayın Doç.Dr. Abuzer ÇELEKLİ' ye sonsuz minnet ve teŐekkűrlerimi sunarım.

Desteklerinden ve katkılarından dolayı deęerli hocam sayın Doç. Dr. Hűseyin BOZKURT' a,

Laboratuar çalıŐmalarında desteklerini benden esirgemeyen arkadaŐlarım Baki ŐZTŬRK ve Mehmet KAPI' ya çok teŐekkűr ederim.

Yűksek lisans eęitimim boyunca maddi destek saęlayan TŬBİTAK'a,

Teknik ve idari yardımlarından dolayı Gaziantep Ŭniversitesi Rektűrlűęű'ne, Fen-Edebiyat Fakűltesi Dekanlıęı'na, Biyoloji Bűlűm BaŐkanlıęı'na ve Gaziantep Ŭniversitesi BAP Yűnetim Birimine teŐekkűrlerimi sunarım.

ÖNSÖZ

Çalışmada, *Chara contraria* (makro alg) kullanılarak tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan bir boya olan Reactive Red (RR) 120 sulu ortamdan uzaklaştırılması araştırılmıştır. Adsorpsiyon çalışmalarında, parçacık büyüklüğü, adsorbent miktarı, başlangıç pH düzeyi, sıcaklık, boya konsantrasyonu ve etkileşim zamanı gibi çeşitli faktörlerin etkileri çalışılmıştır. RR 120 boyası için denge ve kinetik modelleme belirlenmiş, en uygun arıtma koşulları tespit edilmiştir.

Sanayi şehri olan Gaziantep'te tekstil boyalarının atık sulardan uzaklaştırılması hem çevre hemde sağlık sorunlarının engellenmesi için çok önemlidir. Aynı zamanda ekonomik açıdan ucuz bir yöntem geliştirilmesinde önemli yol kat edilmiş olacaktır. *C. contraria* makro algi sulu ortamdan RR 120'nin uzaklaştırılmasında önemli bir potansiyele sahiptir. Bu nedenle daha sonra yapılacak olan orta ve büyük ölçekte algin arıtım koşullarının belirlenmesi gerekmektedir.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZ	v
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	viii
ÖNSÖZ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLolar DİZİNİ	xiv
SİMGE VE KISALTMALAR-SEMBOLLER DİZİNİ	xv
BÖLÜM 1: GİRİŞ	1
1.1. Tekstil Atık Sularının Oluşturduğu Sorunlar	2
1.2. Endüstride Kullanılan Boyalar	3
1.2.1. Reaktif Boyar Maddeler	4
1.3. Atık Su Arıtım Yöntemleri	5
1.4. Charophyta	11
BÖLÜM 2: ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	15
BÖLÜM 3: MATERYAL VE METOD	20
3.1. Adsorbentlerin Hazırlanması	20
3.2. Adsorbentlerin Karakterizasyonu.....	21
3.3. Boya Çözeltileri	21
3.4. Adsorpsiyon Çalışmaları.....	22
3.5. Kinetik Modelleme	24
3.6. Denge Modellemesi	24
3.7. Modellerin Hata Analizi	25
3.8. İstatistiksel Yöntemler	26
3.9. Desorpsiyon Çalışması	26
BÖLÜM 4: BULGULAR VE TARTIŞMA	28
4.1. Adsorbentin Karakterize Edilmesi	28
4.2. Adsorbentin Parçacık Büyüklüğünün Etkisi	31

4.3. Adsorbent Miktarının Etkisi	32
4.4. Başlangıç pH Değerinin Etkisi.....	33
4.5. İyonik Gücün Etkisi.....	35
4.6. Sıcaklığın Etkisi.....	36
4.7. Başlangıç Boya Konsantrasyonunun ve Etkileşim Zamanının Etkisi	37
4.8. Adsorpsiyon Modelleri.....	39
4.9. Adsorpsiyon Kinetiği.....	44
4.10. Aktivasyon Parametreleri.....	53
4.11. Adsorpsiyon Termodinamik Parametreler.....	54
4.12. Desorpsiyon Çalışmaları	55
BÖLÜM 5: SONUÇLAR.....	57
BÖLÜM 6: ÖNERİLER.....	59
KAYNAKLAR	60

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1	Adsorpsiyon işleminin aşamaları.....	8
Şekil 2.1	<i>Chara contraria</i> 'nin morfolojik yapısı.....	12
Şekil 3.1	<i>Chara contraria</i> 'nin parçacık büyüklükleri.....	20
Şekil 3.2	RR 120 boyar maddesinin moleküler yapısı.....	21
Şekil 3.3	RR 120 boyar madde çözeltileri 1 g/L.....	23
Şekil 4.1a	<i>Chara contraria</i> 'nin adsorpsiyon öncesi görüntüsü.....	29
Şekil 4.1b	<i>Chara contraria</i> 'nin adsorpsiyon sonrası görüntüsü.....	29
Şekil 4.2	<i>Chara contraria</i> 'nin (a) doğal ve (b) boyalı FTIR–ATR analizi.....	30
Şekil 4.3	Adsorbentin parçacık büyüklüğünün adsorpsiyon üzerine etkisi.....	31
Şekil 4.4	Adsorbent miktarının adsorpsiyon üzerine etkisi.....	32
Şekil 4.5	Başlangıç pH _i düzeyinin RR 120'nin adsorpsiyonu üzerine etkisi.....	34
Şekil 4.6	Protonlanmış makro alg tarafından RR 120'nin tutulması.....	35
Şekil 4.7	Sıcaklığın RR 120'nin adsorpsiyonu üzerine etkisi.....	37
Şekil 4.8	Başlangıç boya konsantrasyonlarının pH 1'deki RR 120'yi tutma kapasitesi üzerine etkisi.....	38
Şekil 4.9	RR 120 adsorpsiyonunun Freundlich modellemesi.....	43
Şekil 4.10	RR 120'nin <i>C. contraria</i> ile 298 K'deki kinetik adsorpsiyonunun Logistik modellemesi.....	46
Şekil 4.11	RR 120'nin <i>C. contraria</i> ile 298 K'deki kinetik adsorpsiyonun Pseudo ikinci derece kinetik modellemesi.....	47
Şekil 4.12	RR 120'nin <i>C. contraria</i> ile 303 K'deki kinetik adsorpsiyonunun Logistik modellemesi.....	48
Şekil 4.13	RR 120'nin <i>C. contraria</i> ile 303 K'deki kinetik adsorpsiyonun Pseudo ikinci derece kinetik modellemesi.....	49

Şekil 4.14 RR 120'nin <i>C. contraria</i> ile 308 K'deki kinetik adsorpsiyonunun Logistik modellemesi.....	50
Şekil 4.15 RR 120'nin <i>C. contraria</i> ile 308 K'deki kinetik adsorpsiyonun Pseudo ikinci derece kinetik modellemesi.....	51
Şekil 4.16 <i>Chara contraria</i> ile Reactive Red 120 adsorpsiyonunun intra- partikül difüzyon modellemesi	52

TABLULAR DİZİNİ

Sayfa No

Tablo 1.1 Tekstil boyama endüstrisinde kullanılan başlıca boyalar.....	4
Tablo 2.1. RR 120 boyar maddesi giderimi için kullanılan adsorbentler ve çalışma koşulları	17
Tablo 3.1 RR 120 boyar maddesinin genel karakteristik özellikleri.....	22
Tablo 3.2 Kinetik model eşitlikleri	24
Tablo 3.3 Denge model eşitlikleri.....	25
Tablo 4.1 R_L değerlerinin izoterm tipleri	40
Tablo 4.2 Denge modellerinin parametre sonuçları	41
Tablo 4.3 Pseudo ikinci derece ve Logistik modelleri parametreleri.....	45
Tablo 4.4 Termodinamik parametreler	55

SİMGE VE KISALTMALAR-SEMBOLLER DİZİNİ

A	Arrhenius sabiti
ANOVA	Varyans analizi
b	Langmuir sabiti (l/g)
C_{eq}	Dengede çözültide kalan boya konsantrasyonu (mg/l)
C_t	t zamanda çözültide kalan boya konsantrasyonu (mg/l)
C_o	Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/l)
E_a	Aktivasyon enerjisi (kJ /mol)
FTIR-ATR	Fourier transform infrared equipped with an attenuated total reflection spectrometer
h	Plank sabiti ($6,6261 \times 10^{-34}$ Js)
I	Sınır tabaka kalınlığı
k	Pseudo ikinci derece kinetik model sabiti (g mg/dak)
k_b	Boltzman sabiti ($1,3807 \times 10^{-23}$ J/K)
K_F	Freundlich adsorpsiyon kapasitesi [(mg/g) (mg/l) ^{-1/n}]
M	Adsorbent miktarı (g/l)
n	Freundlich adsorpsiyon yoğunluğu
pH_{syn}	pH sıfır yük noktası
pH_i	Başlangıç pH düzeyi
R	Gaz sabiti (8,314 j/ mol K)
R²	Korelasyon katsayısı
R_L	Langmuir modeli, adsorpsiyon işlemi uygunluk sabiti
RR 120	Reactive Red 120
q_{eq}	Dengede birim alg kütlesi başına tutulan boya miktarı (mg/g)
q_{max}	Adsorbent kütlesi tarafında tutulan maksimum boya miktarı (mg/g)
q_o	Maksimum boya absorpsiyonu (Langmuir model) (mg/g)
q_t	t zamanda adsorplanan boya miktarı (mg/g)
T	Sıcaklık(K)

<i>V</i>	Adsorbsiyon çözelti hacmi (L)
<i>β</i>	Adsorpsiyon enerjisiyle ilgili bir sabiti ($\text{mol}^2 / \text{kJ}^2$)
<i>ε</i>	Polanyi potansiyeli
<i>k_i</i>	Sabit intra-parçacık difüzyon oranı ($\text{mg/g dak}^{0,5}$)
<i>R</i>	Gaz sabiti (8,314 J/mol)
<i>ΔH^0</i>	Standart entalpi (kJ/mol)
<i>ΔS^0</i>	Entropi değişimi (kJ/mol K)

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Tatlı sular yaşam ve enerji kaynağı olarak son derece büyük öneme sahiptir. Ülkelerin akarsu, dere, göl, baraj gibi iç suları bir organizmanın can damarları gibidir. İçilebilir su temin etmek için, temiz su kıtlığı ile dünyanın her yerinde mücadele edilmektedir. Hızla gelişen endüstri, nüfus artışı ve plansız kentleşme gibi etkenler su kirliliğine neden olmaktadır. Su kirliliği problemi sanayi devriminden beri en önemli çevre sorunlarından biri haline gelmiştir. Fabrikaların kurulması ile başlayan bu serüven, fabrikaların sayısının artması ve atıklarını gelişigüzel bir şekilde sulara bırakmaları ile devam etmiş ve bu problemi daha da tetiklemiştir. İnsanoğlunun doğaya hükmetme ve aşırı tüketim çılgınlığının yanı sıra endüstri ürünlerinin çoğu tüketici beğenisini arttırmak için boyanmaktadır. Bu durum su kirliliği probleminin ciddi boyutlara ulaşmasına neden olmaktadır. Doğada atık maddelerin belirli bir düzeye kadar bertarafı mümkündür, ancak insanoğlu bu sınırı zorlamakta ve hatta aşmaktadır.

Endüstriyel üretim sonucunda metal, boya, tuz gibi bileşikler gelişigüzel bir şekilde doğal sulara bırakılmaktadır. Bu atık sular sadece birleştiği suları kirletmekle kalmayıp ekosisteme de katılıp, ekolojik döngüyü de olumsuz yönde etkilemektedir. Ekosisteme karışan bu atık maddeler besin zinciri yoluyla insan vücuduna kadar ulaşmaktadır. Gelişmiş ülkelerde özellikle kadınlarda ve çocuklarda görülen tüm hastalıkların % 70–80'i su kirliliği ile ilgilidir. Su kirliliği artık önüne geçilmesinin bir gereksinimden çok gereklilik olduğu bir problem haline gelmiş olup, suların bu kirleticilerden arındırılması gerekmektedir. Aksi halde, içilebilir su bulmak, yakın bir gelecekte imkansız hale gelecektir.

1.1. Tekstil Atık Sularının Oluşturduğu Sorunlar

Atık su hacmi ve bileşimi göz önüne alındığında tekstil endüstrisi diğer endüstriler içerisinde suları en çok kirletenlerden birisidir. Tekstil endüstrisinin faaliyetleri sonucunda meydana gelen atık sular sadece boya içermele kalmayıp aynı zamanda metal, tuz gibi istenmeyen bileşikleri içermektedir (Doğan vd., 2008; Çelekli vd., 2010).

Günümüzde 100,000'nin üzerinde ticari boya çeşidi kullanılmakta, yılda 7×10^5 ton boya üretilmektedir. Bunların % 10–20'si boyama sırasında kaybolmaktadır. Tekstil endüstrisi atık maddeleri büyük oranda sulara deşarj etmektedir, dolayısıyla çevreye verdiği zararın oranı oldukça büyüktür (Crini vd., 2006; Al-Degs vd., 2008; Ozmen vd., 2008; Güngörmedi vd., 2009; Salleh vd., 2011).

Tekstil atık sularında ilk göze çarpan problem suyun rengidir (Doğan vd., 2006). Sulardaki bu atık maddeler, güneş ışığının suya transferini azaltmakta ve fotosentez aktivitesini olumsuz yönde etkilemektedir (Karim vd., 2009). Bu durum ekosistemin dört önemli unsurlarından biri olan üreticilerin (fotosentetik organizmaların) varlığını tehdit etmektedir. Fotosentez olayının olmaması veya azalması ise suyun içerisindeki çözünmüş oksijen miktarının azalmasına neden olmaktadır. Oluşan anoksik koşullar sonucunda aerobik mikroorganizmalar yerini anaerobik mikroorganizmalara bırakmakta ve kötü kokuların oluşmasına vesile olmaktadır. Birbirine bağımlı olaylar, birbirlerini etkileyerek sucul ekosistemin yok olmasına neden olmaktadır. Böylece ekolojik dengenin bozulmasına ve önemli çevre sorunlarının oluşmasına yol açmaktadır (Aksu ve Çağatay, 2006; Kumar vd., 2006).

Tekstil sanayisinde boyama işlemleri genellikle yüksek sıcaklıkta yapılmaktadır. İşlem bittiğinde oluşan atık sular soğutulmadan doğrudan alıcı sulara bırakılmaktadır. Bu atıkların, kimyasal yapılarının karmaşık olması ve kimyasal oksijen ihtiyacının fazla olması nedeniyle organizmaları olumsuz etkilemektedir. Atık suların geniş pH aralığına sahip olması ve kimyasal atık barındırmaları nedeniyle toksik etkileri yüksektir (Çelekli vd., 2009; Salleh vd., 2011).

Tekstil atık sularının doğal sulara bırakılmasının doğurduğu problemler şöyle sıralanabilir:

- Suyun üst yüzeyinde biriken atık sular suyun ışık geçirgenliğini azaltmakta ve buna bağlı olarak ekosistemde üretici organizmaların fotosentez hızı azalmaktadır.
- Fotosentez oranı azaldıkça birinci üreticiler yok olmakta ve buna bağlı olarakta tüketicilerin yaşamı tehlikeye girmektedir.
- Atık sulardaki boyaların bazıları toksik ve kanserojenik olmaları nedeniyle tüm yaşam formlarının sağlığını olumsuz etkilemektedir.
- Tekstil atık sularının karıştığı doğal sular zamanla kötü koku vermekte ve hoş olmayan manzaralara neden olmaktadır.
- Atık sular ekosisteme karıştığında, sadece sudaki canlılara değil, besin zinciri yoluyla diğer canlılara geçerek, onlara da zarar vermektedir.
- Atık sular ile sulanan endüstriyel bitkilerin insanlar tarafından tüketilmesi önemli sağlık problemlerine neden olmaktadır.
- Atık suların yer altı ve yer üstü sulara karışması ile kaynaklarımız kirlenmekte ve yok olmaktadır (Çelekli vd., 2010; Naveen vd., 2010).

Yukarıda ifade edilen sorunlar nedeniyle, atık suların su yataklarına verilmeden önce arıtılması gerekmektedir (Çelekli vd., 2010). Doğal sularımızın kirlenmemesi ve ekosistemin korunması için bugüne kadar sulara bırakılan atık maddelerinde sulardan arındırılması gerekmektedir (Doğan vd., 2006).

1.2. Endüstride Kullanılan Boyalar

Bütün boyalar ve renklendiriciler 19. yüzyıla kadar ağaçlardan, böceklerden ve yumuşakçalardan elde edilmiştir. Bu renklendiriciler genellikle küçük ölçekte hazırlanmıştır (Gupta vd., 2009). Dünyanın ilk ticari sentetik boyası, 1856'da William Henry Perkin tarafından kazara keşfedilmiştir. 19. yüzyılın sonuna kadar on binden fazla sentetik boyanın üretimi büyük ölçekte yapılmıştır (Saratale vd., 2011). Boyar maddelerin sınıflandırılması farklı şekillerde yapılmaktadır. Tekstil endüstrisinde kullanılan başlıca boyalar Tablo 1.1'de verilmiştir. (Demirbaş, 2009; Salleh vd., 2011; Saratale vd., 2011).

Tablo 1.1. Tekstil boyama endüstrisinde kullanılan başlıca boyalar (Demirbaş, 2009; Gupta vd., 2009; Salleh vd., 2011).

Boya sınıfı	Özellik
Asit Boyalar	Suda çözünen, anyonik içerikli boyalardır.
Bazık Boyalar	Suda çözünen, zayıf asidik boyama tankında uygulanan, çok parlak boyalardır.
Direkt boyalar	Suda çözünen, anyonik içerikli, mordant (krom ve bakır gibi metaller) olmaksızın selüloza doğrudan uygulanabilen boyalardır.
Dispers Boyalar	Suda çözünmeyen boyalardır.
Reaktif Boyalar	Suda çözünen, anyonik içerikli, en fazla çeşide sahip olan ve çok sık kullanılan boyalardır.
Sülfür boyalar	Sülfür veya sodyum sülfid içeren organik yapıları boyalardır.
Vat boyalar	Suda çözünmez, en eski boyalar olup kimyasal olarak çok kompleks boyalardır.

Boyar maddeye renk veren kısım kromofor gruptur. Kromofor, organik bir molekül içinde renkli görünümü sağlayan atom, atom grubu veya elektronlardır. Kromofor gruplarının hepsi azot (nitro), nitroso ve karbonil grubu gibi çift bağ içerirler. Anyonik ve iyonik olmayan boyar maddelerdeki kromoforlar çoğunlukla azo grupları olur veya antraiyonik tiplerdir. Antraiyonik tabanlı boyalar, yıkımlara çok dirençli oldukları için atık sularda uzun süre kalabilirler (Gupta vd., 2009; Ngah vd., 2011).

1.2.1. Reaktif Boyar Maddeler

Reaktif azo boyalar renklerinin parlak olması, yıkama işlemleri süresince boyama işlemlerinin basit olması ve iyi sabitlenmesi nedeniyle boyama işlemlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Azo boyalar kullanılan ticari boyaların % 65–70'ini oluşturmaktadır (Gupta vd., 2009; Srinivasan vd., 2010; Qiu vd., 2012). Boyama işleminden sonra kullanılan reaktif boyaların % 20–40'ı atık olarak sulara bırakılmaktadır (Lata vd., 2007; Güngörmedi vd., 2009; Özdemir vd., 2009; Saratale vd., 2011). Boyar maddelerin çevreye verdikleri zarar neticesinde moleküler

özelliklerinin ve arıtım özelliklerinin araştırılması büyük önem taşımaktadır (Ölmez vd., 2009; Karaca ve Elmacı, 2011).

Reaktif boyar maddeler yüksek oranda suda çözülebilen anyonik bileşiklerdir. Bu azo boyar maddeler tekstil kumaşlarına kovalent olarak bağlanırlar. Reaktif boyar maddeler, boyaların en geniş sınıfını temsil etmekle birlikte, tekstil endüstrisinde sıklıkla kullanılan önemli azo bileşiklerdir. Azo boyalar en az bir tane azo bağı ($-N=N-$) içerirler (Salleh vd., 2011). Bu boyar maddeler farklı kimyasal yapıları, aromatik ve heterosiklik grupları nedeniyle ışığa, ısıya, oksidasyona ve biyolojik parçalanmaya karşı dirençlidirler (Aksu ve Tezer, 2000; Hai-ling vd., 2007; Güngörmedi vd., 2009; Salleh vd., 2011). Reaktif boyar maddeler pamuk ve diğer selüloz elyafları boyamak için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu boyar maddeler mikrobiyal bozulmaya karşı yüksek bir direnç gösterirler ve doğal çevrede son derece kalıcıdır. Bu bileşikleri içeren atık suların çevreye bırakılması istenmeyen bir durumdur. Bir çok reaktif azo boyar madde organizmalar için, toksik ve mutajeniktir (Suteu vd., 2010; Naveen vd., 2011; Salleh vd., 2011).

1.3. Atık Su Arıtım Yöntemleri

Günümüzde atık suları arıtmak için; fiziksel, kimyasal, fiziko-kimyasal ve biyolojik yöntemler kullanılmaktadır (Demirbaş, 2009; Doğan vd., 2009; Çelekli vd., 2010a; Saratale vd., 2011).

Kullanılmakta olan geleneksel arıtım metodları başlıca;

- a) kimyasal koagülasyon/flokülasyon,
- b) iyon değiştirme,
- c) irradyasyon,
- d) elektrokimyasal,
- e) ozonasyon,
- f) filtrasyon,
- g) ters ozmoz,
- h) oksidasyon,
- i) çökeltme,

- j) adsorpsiyon,
- k) çöktürme,
- l) membran filtrasyon,
- m) solvent ekstraksiyon,
- n) kimyasal oksidasyon ve
- o) sedimentasyon

olarak bilinen çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler, boyar madde içeren atık suların iyileştirilmesinde kullanılmaktadır (Robinson vd., 2001; Doğan vd., 2009; Gupta vd., 2009; Güngörmedi vd., 2009; Lian vd., 2009; Saratale vd., 2011).

Bugüne kadar kullanılan arıtım tekniklerinin boya arıtımında bazı dezavantajlara sahip olduğu bilinmektedir. Geleneksel arıtım yöntemlerinin dezavantajları şöyle sıralanabilir;

- a) Geleneksel arıtım yöntemlerinde çok fazla miktarda kimyasal kullanılmaktadır.
- b) İşlem sonucu meydana gelen ikincil atıkların uzaklaştırılması problemi, atık bertaraf problemlerini tekrar ortaya çıkarmaktadır.
- c) Atık suların renk gideriminde başarı tam sağlanamamaktadır.
- d) Arıtım için gerekli olan yüksek ısı maliyeti arttırmaktadır (Demirbaş, 2009; Doğan vd., 2009; Gupta vd., 2009).

Geleneksel yöntemlere alternatif olarak adsorpsiyon yöntemi önerilmektedir. Biyokütle aracılığıyla sıvı çözeltilerden kirleticilerin (örneğin; boya, ağır metal, pestisit) pasif olarak uzaklaştırılması olayına adsorpsiyon denilmektedir (Aksu, 2005; Mehta ve Gaur, 2005). Mikroorganizmaların iki farklı yöntem ile istenmeyen maddeleri ortamdan uzaklaştırdığı bilinmektedir. Canlı veya ölü mikroorganizmalar seçici olarak atık sulardaki inorganik iyonları biriktirme ve ayırmada yüksek bir potansiyele sahiptir. Bunlar, enerjiye bağımlı olan mekanizma 'biyolojik birikim' ile enerjiden bağımsız olarak fiziko-kimyasal bir adsorpsiyondur (Aksu, 2005; Çelekli vd., 2009b; Çelekli vd., 2010). Adsorpsiyon; biyolojik materyallerin, sulu çözeltilerdeki atık moleküllerin hücre yüzeyi veya içinde tutulmasıdır (Volesky ve

Holan, 1995; Gadd, 2008; Güngörmedi vd., 2009). Biyosorpsiyon teknolojileri geleneksel yöntemlere göre;

- (i) daha düşük maliyetli,
- (ii) işletmesi karlı,
- (iii) uygulanması pratik ve
- (iv) yüksek verimli süreçler

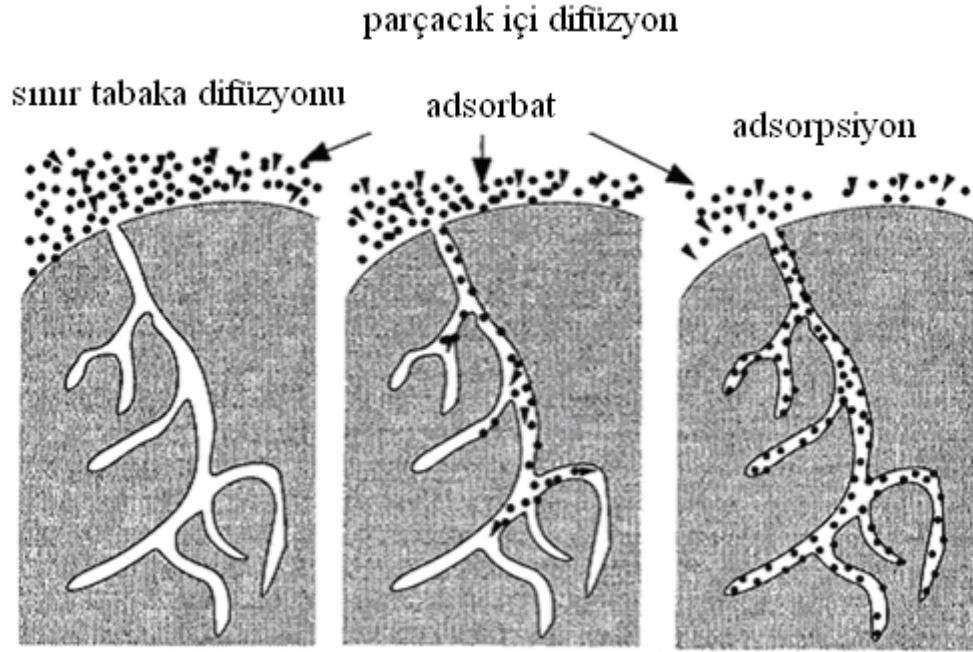
olduğundan son yıllarda geleceğe yönelik umut verici bir yaklaşım olarak kabul edilmektedir (Aksu, 2005; Kumar vd., 2006; Gadd, 2008; Akar vd., 2009; Demirbaş vd., 2009). Bu nedenle, fiziko–kimyasal metodlar ile atık sulardan istenmeyen maddelerin uzaklaştırılmasına alternatif olarak daha etkili ve ekonomik yöntemler geliştirilmeye çalışılmaktadır (Kumar vd., 2006; Çelekli vd., 2010). Bu kapsamda son yıllarda adsorpsiyon teknolojileri önem kazanmıştır (Robinson vd., 2001; Güngörmedi vd., 2009). Bunun yanında son yıllarda adsorpsiyon kavramının daha özel manada; iyonların sulu ortamdan, ölü biyokütle ile uzaklaştırılması olayı olarak kullanılması da yaygınlaşmaktadır. Ölü biyokütlenin canlı hücrelerinden daha fazla miktarda iyonu adsorpladığı gözlenmiştir. (Gadd, 2008; Srinivasan vd., 2010). Diğer taraftan, canlı biyokütle yerine ölü biyolojik kütlenin tercih edilmesi ile organizma yaşam faaliyetleri için besin gereksinimi ve atıkların toksisite problemi ortadan kalkmış olmaktadır (Gadd, 2008; Çelekli vd., 2010; Rafatullah vd., 2010).

Adsorpsiyon, adsorbatın bir yüzeye birikimi ve konsantre olmasını içeren bir süreçtir veya iki faz arasındaki etkileşimdir (sıvı-katı, gaz-katı, sıvı-sıvı). Ara yüzeyde birikim yapan veya adsorplanan moleküle **adsorbat** denir. Üzerinde adsorpsiyonun meydana geldiği katıya da **adsorbent** denir (Adsorption Research, Inc).

Adsorpsiyon işleminin aşamaları Şekil 1.1’de verilmiştir. Bir çözeltilde bulunan adsorbatın adsorbent tarafından adsorplanması 4 aşamada gerçekleşmektedir (Sawyer ve McCarty, 1978; Chu ve Chen, 2002; Keskinan vd., 2003; Balcı, 2007):

1. Adsorbat, difüzyon işlemi ile adsorbenti kapsayan bir film tabakası oluşturur. Adsorpsiyon işlemi sırasında, belirli bir hızla karıştırma işlemi yapıldığından bu aşama göz önünde bulundurulmaz.

2. Sınır tabakası difüzyonu: Film tabakasına gelen adsorbat buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbentın gözeneklerine doğru ilerler.
3. Parçacık içi difüzyon: Sonra adsorbentın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler.
4. En son olarak da adsorbentın gözenek yüzeyine adsorbatın tutunması meydana gelir (Balcı, 2007).



Şekil 1.1. Adsorpsiyon işleminin aşamaları (Aeresol ve Particulate Research Lab.)

Adsorpsiyon işlemi fiziko–kimyasal bir işlem olup farklı mekanizmaları içermektedir:

- Fiziksel
- Kimyasal

Fiziksel adsorpsiyon, moleküller arası düşük çekim gücünden veya van der Waals kuvvetlerinden dolayı meydana gelmektedir. Adsorbe olan molekül katı yüzey ile zayıf bir etkileşim içerisindedir. Bununla birlikte, adsorbat adsorbentın yüzeyinde birikir ve gevşek bir tabaka oluşturur. Fiziksel adsorpsiyon genellikle geri dönüşümlüdür. Fiziksel adsorpsiyon işleminin gerçekleşmesi için ortama dışardan

herhangi bir enerji verilme gereksinimi yoktur (Smith, 1981; Lin vd., 2000; Al-Degs vd., 2008; Çelekli vd., 2011).

Kimyasal adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyona göre daha kuvvetli güçlerin etkisi sonucu oluşur. Genellikle adsorbat, adsorbent yüzeyi üzerinde bir molekül kalınlığında bir tabaka oluşturur ve moleküller yüzey üzerinde hareket etmezler. Adsorbent yüzeyinin tamamı bu mono moleküler tabaka ile kaplandığında, adsorbent adsorplama kapasitesi bitmiş olur. Bu tür adsorpsiyon çok nadir olarak geri dönüşümlüdür. Adsorbe olan maddenin adsorbent üzerinden uzaklaştırılması için yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılması ve farklı solventlerin kullanılması gibi işlemler uygulanır. Kimyasal adsorpsiyonun gerçekleşebilmesi için ortama dışardan ilave enerji vermek gerekir (Smith, 1981; Lin vd., 2000; Al-Degs vd., 2008).

Biyosorpsiyon işleminde çok çeşitli biyolojik materyaller kullanılmıştır. Bugüne kadar atık sulardan istenmeyen maddelerin uzaklaştırılmasında, bakteri (Chang vd., 1997), mantar (Aksu vd., 1999; Arıca ve Bayramoğlu, 2007) ve algler (Dönmez ve Aksu 2002; Çelekli vd., 2009a; Çelekli vd., 2010b) gibi değişik mikroorganizmalar kullanılmıştır. Ayrıca, istenmeyen materyallerin uzaklaştırılmasında ananas (Hameed vd., 2009), yer fıstığı kabuğu (Han vd., 2008), pirinç kabuğu (Lakshmi vd., 2009), Antep fıstık kabuğu (Çelekli vd., 2010a), ceviz kabuğu (Çelekli vd., 2010) ve fil dışkisından (Çelekli vd., 2012) elde edilen tarımsal atıklar da kullanılmıştır. Biyosorpsiyon deneyleri için biyokütle seçerken, biyokütlenin kaynağı en büyük faktör olarak göz önüne alınmalıdır.

Biyolojik bir materyalin adsorbent olarak kullanılabilmesi için;

- a) tarımsal atıklar,
- b) doğada çok miktarda bulunan,
- c) hızlı büyüyen, yetiştirilebilen veya biyosorpsiyon amaçlı üretilen organizmalar olmalıdır (Volesky vd., 1999; Gadd, 2008).

Organizmaların yüzey yapıları çeşitli biyopolimerlerden oluşmaktadır. Bu polimerler; çoğunlukla karboksil, hidroksil, tiyol, sülfat, fosfat, amino ve imidozal

gibi fonksiyonel grupları içermektedir (Aksu, 2005; Demirbaş, 2009; Çelekli vd., 2010). Fonksiyonel gruplar adsorpsiyonda önemli rol oynarlar. Biyokütlelerde mevcut gruplar, pH değişimlerine bağlı olarak amfoterik özellik kazanmaktadır. Katyonik veya anyonik formda olan boya molekülleri adsorbent yüzeyindeki negatif veya pozitif gruplar tarafından tutulur. Farklı biyokütlelerin boya bağlama mekanizmaları türden türe değişiklik göstermekle birlikte boya türüne ve miktarına da bağlı olarak değişmektedir (Aksu ve Tezer, 2005; Demirbaş, 2009; Çelekli vd., 2010). Dolayısıyla, biyokütlenin boya arıtma potansiyellerinde birçok faktör etkili olmaktadır;

- a) her türün kendine özgü bir yüzey yapısının olması,
- b) adsorbent olarak kullanılan biyokütlenin parçacık büyüklüğü,
- c) adsorbent olarak kullanılan biyokütle miktarındaki farklılık,
- d) başlangıç pH değeri,
- e) başlangıç boya konsantrasyonu,
- f) etkileşim zamanı,
- g) tuz iyonları,
- h) metal iyonları,
- i) sıcaklık,
- j) çözeltilerin çalkalanması gibi fiziko-kimyasal değişkenler etkili olmaktadır (Aksu, 2005; Demirbaş, 2009; Çelekli vd., 2010).

Tekstil boyalarının kimyası geniş bir yelpazede değişiklik gösterdiği için, mikroorganizmalarla olan etkileşimler boyanın kimyasına ve mikrobiyal kütlenin spesifik kimyasına dayanmaktadır (Levin vd., 2009; Karaca ve Elmacı, 2011). Bu nedenle, kullanılan mikroorganizmanın cinsine ve boyaya bağlı olarak farklı bağlanma hızları ve kapasiteleri söz konusudur.

Biyosorpsiyon çalışmalarında algler yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Algler, birkaç mikrometreden metreye kadar ölçülen büyüklükte olan organizmalardır. Fotosentez için gerekli klorofil ve diğer pigmentlere sahiptir. Tatlı ve tuzlu sularda, ıslak topraklarda, kaya ve ağaçlar üzerinde gelişirler. Maden ocakları ve mağaraların ışık alan yerlerinde algler gelişir. Alglerin çoğu mikroskopik büyüklüktedir (Bellinger ve Sigeo, 2010). Mikroalglerin kültürleri açık havuzlarda veya laboratuvarlarda

yapılmaktadır (Wilde ve Benemann, 1993; Dönmez vd., 1999; Aksu, 2001). Bu kültür ortamları için besi ortamları, ışık ve sıcaklık gibi optimum koşulların sağlanması gerekmektedir (Çelekli ve Dönmez, 2007). Diğer taraftan makro algler ise tatlı ve tuzlu sularda yaygın olarak yayılış göstermekte olup, kolay elde edilebilir ve kullanılabilir niteliktedir. Adsorbent olarak düşük maliyeti ve kolay elde edilmesi avantaj sağlamaktadır (Çelekli vd., 2010; Tanrıverdi, 2010).

1.4. Charophyta

Charophyta üyeleri şekilleri esas itibariyle uzun geniş hücrelerden oluşan ana bir eksen ile dallanmış filamentler ve her bir düğüm noktasından çıkan küçük dallardan oluşmuş bir makro alg grubudur. Renkleri grimsi yeşilden parlak yeşile kadar değişmektedir. Bu renk değişimi kalsiyum karbonat miktarına bağlıdır (John vd., 2002; Werh ve Sheath, 2003; Sederias ve Colman, 2007).

Characeae üyeleri dünya çapında göllerde, yavaş akan akarsularda ve tatlı su havuzlarında, özellikle pH aralığı 5 ve 10 arasında değişen yüksek alkali sularda gelişirler. Genellikle kirli sularda bulunmazlar. Charophyta'nın bazı üyeleri suya sarımsak gibi bir koku vermektedir (John vd., 2002; Werh ve Sheath, 2003). *Chara* üyeleri, genellikle sığ, sert ve alkali sularda, kireç kaplı alanlar üzerinde yoğun şekilde bulunabilir. *Chara* renksiz rhizoidleri ile zemine tutunur, pH'ın 7'den yüksek olduğu sert sularda yaşar (John vd., 2002 ; Werh ve Sheath, 2003; Çelekli vd., 2010). Zigospor ve oospor üretimi ile eşeyli veya bölünerek ürerler (Sederias ve Colman, 2007). *Chara* üyeleri doğal olarak yayılım gösterdikleri ortamlarda su altı çayırlarını oluştururlar, özellikle organik maddece zengin sığ sularda fazlaca gelişmektedir. *Chara* sulama kanallarında fazla miktarda gelişerek tıkanıklık ve taşmalara neden olmaktadır. Yüksek oranda protein içerdiğinden hayvan yemi olarak kullanılabilenliği gibi, içerdiği azot nedeniyle gübre olarak değerlendirilmesi olası olan yenilenebilir bir kaynaktır. Su altında bol miktarda bulunan *Chara* hasat edilerek adsorbent olarak kullanılırsa sulama kanallarının tıkanıp, taşmasının da önüne geçilmiş olacaktır. *Chara* türleri içerdikleri kalsiyum karbonattan dolayı asitli toprakların iyileştirilmesinde de olumlu sonuçlar verebilir (John vd., 2002 ; Werh ve Sheath,

2003; Sederias ve Colman, 2007). *Chara contraria*'nın morfolojik yapısı Şekil 1.2'de verilmiştir.



Şekil 1.2. *Chara contraria*'nın morfolojik yapısı (Bellinger ve Sigeo, 2010).

Çalışmada kullanılan *Chara contraria* makro alginin taksonomik sınıflandırılması aşağıdaki gibidir.

Empire	Eukaryota
Kingdom	Plantae
Phylum	Charophyta
Class	Charophyceae
Order	Charales
Family	Characeae
Genus	<i>Chara</i>
Species	<i>Chara contraria</i> A. Braun ex Kützing 1845 (Algaebase, 2012).

Ülkemizin sanayi bakımından ilerleme göstermiş önemli illerden birisi Gaziantep'tir. Gaziantep'te çok sayıda sanayi tesisi bulunmakta olup bu kuruluşların büyük bir kısmını ise tekstil fabrikaları oluşturmaktadır. İlin sanayi kuruluşlarından çıkan atık sular organize sanayi bölgesinde deşarj edilmektedir. Sanayi şehri olan Gaziantep'te tekstil boyalarının atık sulardan arıtılmasında hem çevre ve sağlık sorunlarının oluşmasının engellenmesi hem de ekonomik açıdan ucuz bir yöntem geliştirilmesi hedeflenmiştir. Doğal ve ucuz bir adsorbent olan *Chara contraria* (makro alg) ile, tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan Reactive Red 120'nin sulu ortamdan uzaklaştırılması amaçlanmıştır. Ayrıca yapılan FTIR–ATR analizleri ile *C. contraria* algal biyokütlesinin sahip olduğu ve RR 120'nin adsorpsiyonunda etkili olabilecek fonksiyonel gruplar belirlenmiştir.

Bu doğrultuda;

- *C. contraria* makro alginin reaktif azo boyar maddesinin adsorpsiyon seviyesinin belirlenmesi,
- Adsorbent parçacık büyüklüğü, adsorbent miktarı, başlangıç pH değeri, tuz, sıcaklık, başlangıç boya konsantrasyonu ve etkileşim zamanının etkilerinin belirlenmesi,
- Boyar maddelerin arıtmaları için en uygun koşulların tespit edilmesi,
- Daha etkili ve ucuz yöntemin Türkiye ekonomisine kazandırılması,

- Adsorpsiyon işlemini temsil edecek en uygun kinetik ve denge modelinin belirlenmesi,
- Termodinamik parametrelerin değerlendirilmesi,
- RR 120'nin desorpsiyonun açıklanması amaçlanmıştır.

BÖLÜM 2

ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Bugüne kadar yapılan çalışmalarda çok sayıda farklı mikroorganizma boyar maddelerin adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Adsorpsiyon çalışmalarında çoğunlukla algler, bakteriler, funguslar, makrofitler, mayalar ve tarım atıkları adsorbent olarak kullanılmıştır (Aksu, 2005; Arief vd., 2008; Demirbaş, 2009).

Atık suların arıtılmasında çok uzun süre kullanılmış olmasına rağmen aktif karbon pahalı bir materyal olmuştur. Son yıllarda, aktif karbondan daha ucuz alternatif biyosorbentler aranmıştır (Gupta vd., 2001; Al-Degs vd., 2008; Bhatnagar vd., 2010; Rafatullah vd., 2010).

Rhizopus arrhizus (fungus) ile reaktif anyonik bir boyar madde olan Remazol Black B boyası arıtılmıştır. Reaktif boyanın gideriminde fungus biyokütlesinin önemli bir potansiyele sahip olduğu görülmüştür (Aksu ve Tezer, 2000).

Aksu (2001) çalışmasında, reaktif boyar maddelerin giderimi ile ilgili adsorpsiyon olayında bakterinin hücre duvarında bulunan asidik polisakkaritler, lipitler, aminoasitler ve diğer hücre komponentlerinin sorumlu olduğunu rapor etmiştir.

O'Mahony vd. (2002) ve Al-Degs vd. (2008) reaktif boyar maddelerin giderimi ile yaptıkları çalışmalarda, adsorbent pH sıfır yük noktasının (pH_{syn}) önemini vurgulamışlardır. Kullandıkları adsorbentin pH_{syn} altındaki çözeltinin başlangıç pH değerlerinde biyokütlenin pozitif yüklenmesine ve dolayısıyla anyonik reaktif boyaların ortamdaki daha fazla uzaklaştırılmasına neden olduğunu ifade etmişlerdir.

Çalışmalarında, adsorbent olarak *R. arrhizus*'u kullanarak Reacitve Red, Reactive Blue 9 ve Reactive Orange 16 boyar maddelerinin arıtımını araştırmışlardır. Bu mantarın maksimum boya adsorpsiyonu pH 2'de elde edilmiştir.

Özer vd. (2005) çalışmalarında, yeşil bir alg olan *Enteromorpha prolifera* türü, Acid Red 274 boyasının gideriminde kullanılmıştır. Adsorpsiyon işlemi en iyi pH 2-3'te gerçekleşmiştir. Farklı başlangıç boya konsantrasyonlarında çalışmışlar ve boya konsantrasyonu arttıkça, istatistiksel olarak ($p < 0,01$) adsorpsiyon miktarının arttığını önemli bir şekilde belirlemişlerdir.

Demirbaş (2009) reaktif boyar maddelerin arıtımı ile ilgili yaptığı çalışmada, ilk beş dakikada boyanın % 64'ünün adsorplandığını, daha sonra bu oranın giderek azaldığını rapor etmiştir. Başlangıç boya konsantrasyonu arttıkça, adsorpsiyonun da arttığını belirtmiştir.

Reactive Red 120 boyar maddesinin *Lentinus sajor-caju* (fungus) ile adsorpsiyonu çalışılmıştır (Arıca ve Bayramoğlu, 2007). En fazla boya adsorpsiyonu pH 3'te olmuştur. Ayrıca, uzaklaştırılan boya miktarını, adsorbent miktarı, sıcaklık ve iyon miktarının önemli düzeyde etkilediği ifade edilmiştir.

Hameed ve El-Khaiary (2008) çalışmalarında, tarımsal bir atık olan yağlı palmiye gövdesi elyafı ile malaşit yeşili boyasının sulu ortamlardan adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Etkileşim zamanı, başlangıç boya konsantrasyonu ve çözelti pH'sının adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisi incelenmiştir.

Çelekli vd. (2009a) çalışmalarında doğada bol miktarda bulunan, yeşil bir alg olan *Spirogyra majuscula* ile Reactive Red 120 boyar maddesinin uzaklaştırılmasını araştırmışlardır. Adsorbent yüzeyindeki boyar maddeyi tutmakta sorumlu olan fonksiyonel gruplar FTIR analizi ile ortaya konulmuştur. Alg türünün çalışılan reaktif boyar maddesinin gideriminde önemli bir potansiyele sahip olduğu bulunmuştur.

Reactive Red (RR) 120 boyar maddesi için çalışmalarda kullanılan adsorbentler ve çalışma koşulları Tablo 2.1.'de verilmiştir. Çalışmalarda RR 120 moleküllerini uzaklaştırmak için algler (Çelekli vd., 2009a; Çelekli vd., 2012), funguslar (Arıca ve Bayramoğlu, 2007), bakteri (Oturkar vd., 2011), makrofit (Naveen vd., 2011), Antep fıstığı kabuğu (Çelekli vd., 2010) ve palm yağı atığı (Hameed vd., 2009) gibi adsorbentler kullanılmıştır.

Tablo 2.1. Reactive Red 120 boyar maddesi giderimi için kullanılan adsorbentler ve çalışma koşulları

Adsorbent	pH	C _o	Adsorbent miktarı	Parçacık büyüklüğü	Kaynaklar
<i>Lentinus sajor-caju</i>	3	25–800 mg/L	0,4–2,0 g/L	75–150 µm	Arıca ve Bayramoğlu, 2007
<i>Spirogyra majuscula</i>	3	25–750 mg/L	1 g/L	75–100 µm	Çelekli vd., 2009a
<i>Palm yağı atığı</i>	2	50–600 mg/L	0,3 g/L	150 µm	Hameed vd., 2009
<i>Pistacea vera</i>	1	50–900 mg/L	1 g/L	200–250 µm	Çelekli vd., 2010
<i>Bentonit</i>	2	14,7–206 mg/L	–	200 µm	Tabak vd., 2010
<i>Kitosan</i>	5	–	0,4 g/L	200 µm	Kittinaovarat vd., 2010
<i>Bacillus lentus</i>	8	250–1500mg/L	0,5 g/L	150 µm	Oturkar vd., 2011
<i>Hydrilla verticillata</i>	2	30–90 mg/L	0,2 g/L	–	Naveen vd., 2011
<i>Humin toprak</i>	1	50–400 mg/L	20g/L	115 µm	Jesus vd., 2011
<i>Chara contraria</i>	1	25–200 mg/L	1 g/L	125–250 µm	Çelekli vd., 2012

Hameed vd. (2009) RR 120'nin arıtımı için palm yağı endüstri atıkları kullanmıştır. Başlangıç boya konsantrasyonu, pH rejimi ve ortam sıcaklığı adsorpsiyon işlemini üzerinde etkili oldukları bildirilmiştir. Çalışmanın kinetik verilerini pseudo ikinci mertebe kinetik model ve denge verilerini ise Freundlich model iyi bir şekilde açıklamıştır.

Naveen vd. (2010) RR 120'nin adsorpsiyonunda adsorbent olarak *Hydrilla verticillata* kullanmışlardır. 0,2 ile 1,6 g/L arası adsorbent dozlarında çalışmışlar ve en iyi adsorpsiyona 0,2 g/L adsorbent miktarında ulaşılmıştır. Başlangıç pH değerini 1 ile 7 arasında çalışmışlar ve adsorpsiyon işlemi en iyi pH 2'de gerçekleşmiştir. İstatistiksel analizlerde Langmuir ve Freundlich denge modellerini kullanmışlar ve Freundlich modelinin daha uygun olduğunu rapor etmişlerdir.

Çelekli vd. (2010) RR 120'nin Antep fıstık kabuğu ile arıtımında, en iyi adsorpsiyonun pH 1'de gerçekleştiğini ifade etmişlerdir. Bu pH'da pozitif iyonların arttığını ve bunun da anyonik boyanın arıtımını desteklediğini belirtmişlerdir. Adsorpsiyon işleminde başlangıç boya konsantrasyonu, etkileşim zamanı ve başlangıç pH rejimi adsorbent üzerinde tutulan boya miktarını önemli miktarda etkilemiştir. Boya adsorpsiyon çalışmalarında ilk defa Logistik model uygulanmış ve bu boyanın kinetik adsorpsiyonu hakkında daha fazla bilgi sağlanmıştır.

Kittinaovarat vd. (2010) çalışmalarında kitosan kullanarak RR 120'nin ortamdan uzaklaştırılması araştırılmıştır. Boyanın yüzde giderimi üzerinde etkileşim zamanı, pH düzeyi ve adsorbent miktarı önemli rol oynamıştır. Denge adsorpsiyon verilerini Langmuir modelinin iyi açıkladığı ifade edilmiştir.

Tabak vd. (2010) RR 120'nin arıtımını bentonit adsorbentini kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Anyonik bir boyar madde olan RR 120'nin düşük pH değerlerinde adsorpsiyonunun desteklendiğini ve bunun adsorbent ile boya molekülü arasındaki elektrostatik çekim gücünün etkisiyle gerçekleştiğini vurgulamışlardır. Aynı zamanda yaptıkları çalışma sonucunda NaCl konsantrasyonu arttıkça, RR 120'nin adsorpsiyonu önemli derecede azalmıştır. Cl⁻ iyonlarının anyonik boyar madde ile rekabete girebileceğini ve bunda boya molekülleri ile adsorbent arasındaki elektrostatik çekimi negatif etkileyebileceğini öne sürmüşlerdir.

Oturkar vd. (2011) çalışmalarında RR 120 boyar maddesinin yıkımında *Bacillus lentus* BI377 kullanılarak çözeltinin renginin giderilmesi araştırılmıştır. Boya konsantrasyonu 250 mg/L'den 1500 mg/L'ye arttıkça, adsorpsiyon miktarı da artmıştır.

Çelekli vd. (2011) Lanaset Red G'nin *Chara contraria* ile giderimini farklı partikül büyüklüklerinde, adsorbent miktarında, pH rejiminde, başlangıç boya konsantrasyonu ve etkileşim zamanında çalışmışlar ve en iyi adsorpsiyonunun en küçük partikül büyüklüğünde ve en az adsorbent miktarında gerçekleştiğini rapor etmişlerdir. Farklı başlangıç boya konsantrasyonlarında çalışmışlar ve boya konsantrasyonu arttıkça, istatistiksel olarak ($p<0,01$) adsorpsiyonun arttığını belirlemişlerdir. *Chara contraria* makro alginin pH sıfır yük noktasını 7,9 olarak bulmuşlardır.

Çelekli vd. (2012) *Chara contraria* ile RR 120 boyar maddesinin adsorpsiyonunu detaylı olarak çalışmışlardır. Çalışmada adsorbentin parçacık büyüklüğü, adsorbent miktarı, pH, iyonik düzey, ortam sıcaklığı, boya konsantrasyonu ve etkileşim zamanının etkileri araştırılmıştır. Adsorpsiyon işlemi 1 g/L adsorbent miktarında ve pH 1'de daha fazla olmuştur.

BÖLÜM 3

MATERYAL VE METOD

3.1. Adsorbentin Hazırlanması

Çalışmada kullanılan adsorbent, makro bir alg türü olan *Chara contraria*'dir. *C. contraria* Adıyaman'ın Durukaynak Köyü yerleşkesinde bulunan havuzdan alınarak Gaziantep Üniversitesi Hidrobiyoloji Laboratuvarına getirilmiştir. Toplanan numuneler iki kez musluk suyu ile yıkanmıştır. Yıkanmış numuneler kurutulmuştur. Elde edilen kuru biyokütle 125–250 μm , 250–500 μm ve >500 μm göz açıklığındaki eleklerden geçirilerek farklı parçacık büyüklüklerine ayrılmıştır. Önceden hazırlanmış olan kuru biyomas kapaklı plastik kaplarda muhafaza edilmiştir. *C. contraria*'nın farklı parçacık büyüklükleri Şekil 3.1.'de verilmiştir.



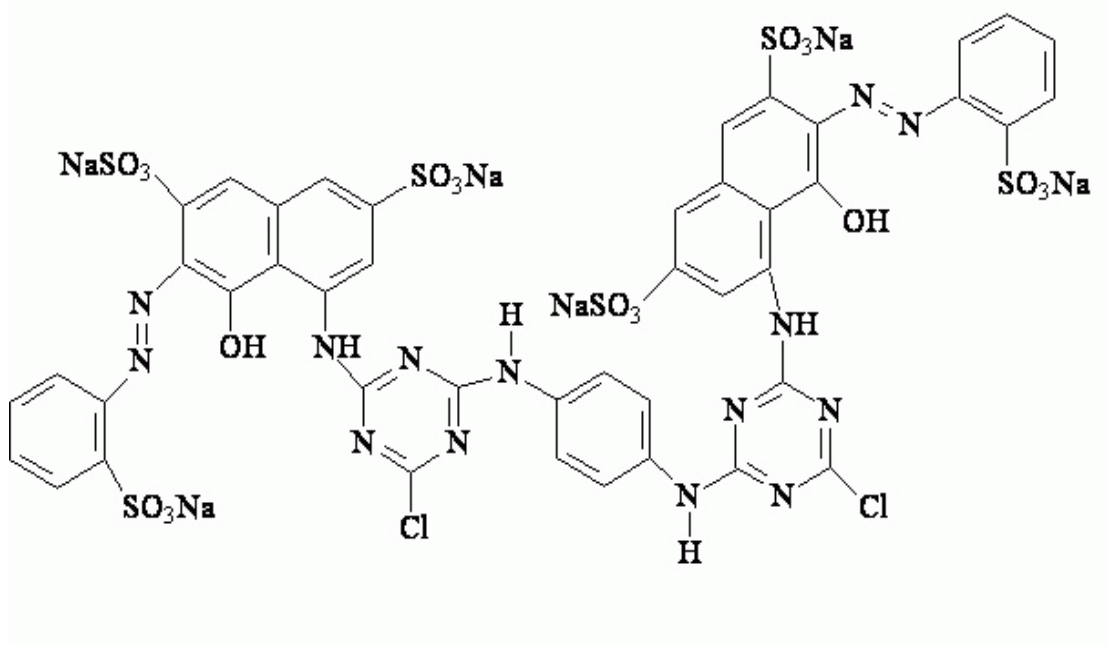
Şekil 3.1. *Chara contraria*'nın (a) >500 μm , (b) 250–500 μm ve (c) 125–250 μm parçacık büyüklükleri

3.2. Adsorbentlerin Karakterizasyonu

Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR–ATR; Fourier transform infrared equipped with an attenuated total reflection spectrometer) spektrometre (Perkin Emler Spectrum 100 FTIR–ATR Spectrofotometre) ile *C. contraria*'nın yüzey yapısı karakterize edilmiştir. Ayrıca, adsorbentlerin doğal yapılarının ve boya arıtımından sonraki yapılarının FTIR–ATR analizi yapılmıştır.

3.3. Boya Çözeltileri

Adsorpsiyon çalışmalarında Reactive Red (RR) 120 boyar maddesi kullanılmıştır. RR 120'nin moleküler yapısı Şekil 3.2'de verilmiştir. Tablo 3.1'de RR 120'nin genel karakteristik özellikleri verilmiştir RR 120'nin stok çözeltileri 1 g/L olacak şekilde distile suda hazırlanmıştır.



Şekil 3.2. RR 120 boyar maddesinin moleküler yapısı (Çelekli vd., 2009a).

Tablo 3.1. RR 120 boyar maddesinin genel karakteristik özellikleri (Çelekli vd., 2009).

Boyar madde adı	Procion Red HE-3B
Kimyasal formülü	$C_{44}H_{24}Cl_2N_{14}O_{20}S_6Na_6$
Moleküler ağırlığı	1469,98
Color Index adı	Reactive Red-120
CAS No	61951-82-4
λ_{max} (nm)	515

3.4. Adsorpsiyon Çalışmaları

RR 120 boyar maddesinin *C. contraria* ile uzaklaştırılmasında adsorbent parçacık büyüklüğünün (125–250, 250–500 ve >500 μm), adsorbent miktarının (0,5, 1,0, 2,5, 5,0, 10,0 g/L), başlangıç pH değerinin (pH 1–9), NaCl etkisinin (0,001, 0,01, 0,1 M), sıcaklığın (298, 303 ve 308 K), başlangıç boya konsantrasyonunun (25–200 mg/L) ve etkileşim zamanının (0, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150 ve 180 dak.) etkileri araştırılmıştır.

Biyosorpsiyon çalışmaları için RR 120'nin stok çözeltileri (1 g/L) hazırlanmıştır. Boya derişimleri stok boya çözeltisinden alınan çözelti miktarları ile seyreltilerek ayarlanmıştır. Biyosorbent ile farklı boya derişimi karıştırılmadan önce yoğun NaOH ve seyreltik HCl çözeltileri ile boya çözeltilerinin pH'ları ayarlanmıştır. RR 120 çözeltileri 250 mL'lik erlenler içerisinde 100 mL olarak hazırlanmıştır (Şekil 3.3). Boya çözeltisine adsorbent eklenerek deneyler başlatılmıştır. Başlangıç absorbans değerleri UV/Vis spektrofotometre (Jenway 6305) ile 515 nm'de ölçülmüştür. Daha sonra erlenlere adsorbent eklenerek, erlenler çalkalayıcı üzerinde 150 devir/dak. döngüde 180 dakika bekletilmiştir. Belirli zaman aralıklarında çözeltiden 5 mL örnek alınıp 6000 devir/dak.'da 10 dakika santrifüj edilerek adsorbent çözeltiden uzaklaştırılmıştır. Çözeltide kalan boya konsantrasyonları spektrofotometrik olarak belirlenmiştir. Tüm deneyler iki tekrarlı şekilde yapılmıştır.



Şekil 3.3. RR 120 boyar madde çözeltileri 1 g/L

RR 120 boyar maddesi için 515 nm dalga boyunda maksimum absorbans değerleri okunmuştur. Bu boyaların standart eğrisi çizilerek boya konsantrasyonu (mg/L) ile optik densite (O.D.) değerleri arasındaki ilişki belirlenmiştir. Bu ilişkiden faydalanarak adsorbansların mg/L cinsinden boyar maddenin miktarı belirlenmiştir.

Deney ölçüm zamanları süresince adsorbent ile adsorplanan boya miktarları (q_t , mg/g) ve q_{eq} (mg/g) aşağıdaki eşitliklere göre hesaplanmıştır. q_t , t zamanda birim alg kütlesi başına tutulan boya miktarı olup, q_{eq} ise dengede birim alg kütlesi başına tutulan boya miktarıdır.

$$q_t = \frac{(C_o - C_t) \times V}{M} \quad (1)$$

$$q_{eq} = \frac{(C_o - C_e) \times V}{M} \quad (2)$$

C_o başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L); C_t deneyin t zamanında çözeltilerde kalan boya konsantrasyonu (mg/L); C_e dengede çözeltilerde kalan boya konsantrasyonu (mg/L); V çözelti hacmi (L); M (g) adsorbent kütlesidir (g).

3.5. Kinetik Modelleme

Adsorpsiyon işlemi zaman gerektiren bir süreçtir. Adsorpsiyon sisteminin tasarımı için kesikli adsorpsiyon kinetiğinin tahmin edilmesi çok önemli bilgiler sağlamaktadır (Aksu, 2005). Adsorpsiyon kinetiği, çalışılan çevresel koşullarda deney verilerini iyi temsil edecek en iyi modelin araştırılmasını içermektedir. Çeşitli kinetik modeller, farklı çevre şartlarında kesikli adsorpsiyon kinetiğinin durumunu tanımlamak için kullanılmaktadır (Kumar vd., 2006; Aravindhan vd., 2007; Bekçi vd., 2009). Çalışmada, RR 120 boyar maddesinin kinetik adsorpsiyonlarını tanımlamak için yaygın olarak kullanılan Pseudo ikinci derece, Logistik ve Intra-partikül difüzyon kinetik modelleri tercih edilmiştir (Tablo 3.2).

Tablo 3.2. Kinetik model eşitlikleri

Kinetik Model	Eşitlik ve numarası	Kaynakça
Pseudo ikinci derece kinetik model	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{eq}^2} + \frac{t}{q_{eq}} \quad (3)$	Ho ve McKay, 1999
	$y = \frac{a}{\left\{1 + \left(\frac{x}{b}\right)^c\right\}} \quad (4)$	Dalgıç, 1998
Logistik Model	$\mu = \frac{-a}{4bc} (c+1)^2 \left(\frac{c-1}{c+1}\right)^{\frac{c-1}{c}} \quad (5)$	Dalgıç, 1998
	$\lambda = b \left(\frac{c+1}{c-1}\right)^{\frac{c-1}{c}} \quad (6)$	Dalgıç, 1998
Intra-partikül difüzyon modeli	$q_t = k_t t^{0.5} + I \quad (7)$	Weber ve Morris, 1963

3.6. Denge Modellemesi

Dengedeki verilerin modelleme çalışmaları adsorbentin boya uzaklaştırma kapasitesi ile ilişkilidir. Adsorpsiyon ile ilgili bilgiler atık sulardan istenmeyen maddelerin

uzaklaştırılmasında adsorbentin tasarımı ve değerlendirilmesi için gereklidir. Denge, çözültide kalan istenmeyen madde (C_{eq} , mg/L) ile birim kütle biyosorbent ile adsorplanan boya miktarı (q_{eq} , mg/g) arasındaki doğrusal (linear) durumu tanımlamada literatürde iki ve üç parametrelili modellerin kullanıldığı göze çarpmaktadır (Aksu, 2005; Çelekli vd., 2009a). Sıklıkla kullanılan modeller Langmuir, Freundlich ve Dubinin–Radushkevish (D–R)’dir. Çalışmada RR 120’nin *C. contraria* ile gideriminde kullanılan modeller Tablo 3.3’te verilmiştir (Aksu, 2005; Çelekli vd., 2010b, Foo ve Hameed, 2010).

Tablo 3.3. Denge model eşitlikleri

Denge Modelleri	Eşitlik ve numarası	Kaynakça
Langmuir	$q_{eq} = \frac{bq_o C_{eq}}{1 + bC_{eq}}$ (8)	Langmuir, 1918
	$R_L = \frac{1}{1 + bC_o}$ (9)	Foo ve Hameed, 2010
Freundlich	$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$ (10)	Freundlich, 1906
Dubinin-Radushkevish	$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2$ (11)	Foo ve Hameed, 2010

Langmuir modeline göre (Langmuir, 1918) katı yüzeyde sınırlı sayıda tanımlanan homojen bölgeler bulunmaktadır. Freundlich modeli, ne homojen bölgeler ne de adsorpsiyonun sınırlayıcı düzeyinin olmadığını farz etmektedir (Freundlich, 1906).

3.7. Modellerin Hata Analizi

C. contraria ile RR 120’nin adsorpsiyonunu açıklayan en uygun modeli bulmak için; deneysel ve modellerden elde edilen verilere hata fonksiyonları uygulanmıştır. Çalışmada, hataların karelerinin toplamı fonksiyonu (sum of square errors; *SSE*) kullanılmıştır (Foo ve Hameed, 2010). Fonksiyon eşitliği;

$$SSE = \sqrt{\frac{\sum(q_{exp} - q_{pred})^2}{N}} \quad (12)$$

q_{exp} ; deneylerden elde edilen birim alg başına tutulan boya miktarı (mg/g),

q_{pred} ; modellemelerden elde edilen birim alg kütlesi başına tutulan tahmini boya miktarı (mg/g),

N ; örnek sayısıdır.

3.8. İstatistiksel Yöntemler

Çalışma süresince, adsorbentin farklı parçacık büyüklüklerinde, farklı adsorbent miktarında, başlangıç pH düzeylerinde, başlangıç boya konsantrasyonlarında ve farklı sıcaklıklarda makro alg tarafından uzaklaştırılan boya miktarları arasındaki farklılıkları belirlemek için varyans analizi (ANOVA) kullanılmıştır. Ayrıca, gruplar arasında boya uzaklaştırma miktarlarının kıyasında ANOVA Tukey's Honestly Significant Difference (HSD) çoklu testten yararlanılmıştır. İstatistiksel analizler için SPSS versiyonu 15.0 (SPSS Inc., Chicago, IL, USA) paket programından faydalanılmıştır. Deney sonucunda elde edilen veriler ile modellerden tahmin edilen değerler arasındaki uyum ilişkisi SigmaPlot version 11 (Systat Software, Inc., California, USA) bilgisayar programı Marquardt-Levenberg algoritması yardımı ile hesaplanmıştır.

3.9. Desorpsiyon Çalışması

Desorpsiyon çalışması için, öncelikle adsorpsiyon çalışması ile RR 120 molekülleri *C. contraria* üzerine yüklenmiştir. Bu işlem, *C. contraria* 1 g/L RR 120 çözeltisinde 25 °C'de 180 dakika bekletilerek yapılmıştır. Çalışma sonunda adsorbentin ne kadar boyayı adsorpladığını bulmak için, çözeltideki kalan boya konsantrasyonunun adsorbans değeri okunmuştur. Adsorpsiyon çözeltisinden boya yüklü adsorbent ayrıldıktan sonra kurutulmuştur ve desorpsiyon çalışmalarında kullanılmak üzere hazırlanmıştır. Desorpsiyon deneyinde, boya yüklü adsorbent 100 mL'lik erlenler içerisinde hazırlanmış pH'sı 8, 9, 10 ve 11 olan 50 mL'lik çözelti içerisine konularak çalışılmıştır. Desorpsiyon çalışmaları 150 devir/dak. gerçekleştirilmiştir. Desorbe

edilen boya miktarı spektrofotometrik olarak (515 nm) belirlenmiştir. Daha sonra aşağıdaki formül kullanılarak desorpsiyon miktarı yüzde olarak bulunmuştur.

$$Desorpsiyon \cdot (\%) = \frac{desorbe \cdot edilen \cdot boyar \cdot madde \cdot miktarı}{adsorbe \cdot edilen \cdot boyar \cdot madde \cdot miktarı} \times 100 \quad (13)$$

BÖLÜM 4

BULGULAR VE TARTIŞMA

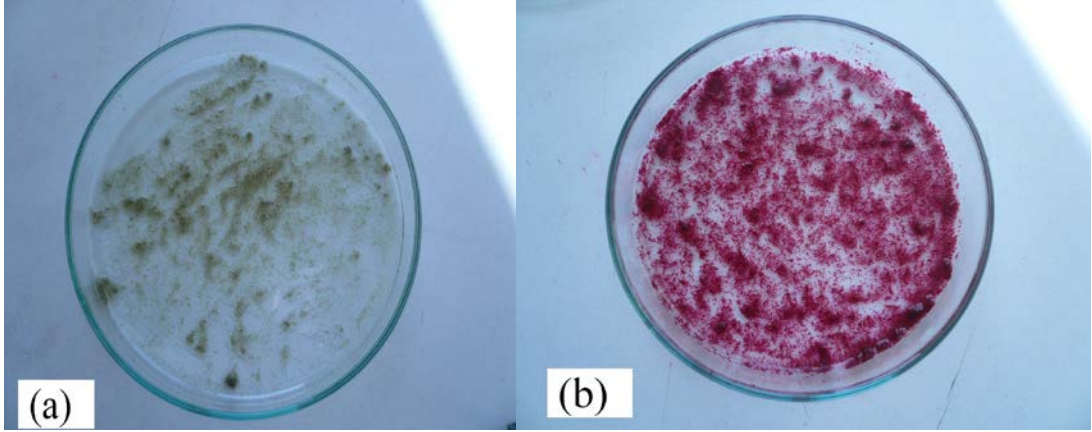
RR 120 boyar maddesinin sulu ortamdan *C. contraria* ile gideriminde;

- (i) Adsorbent parçacık büyüklüğünün (125–250, 250–500 ve >500 μm),
- (ii) Adsorbent miktarının (0,5, 1,0, 2,5, 5,0 ve 10,0 g/L),
- (iii) Başlangıç pH düzeyinin (pH 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 ve 9),
- (iv) NaCl etkisi (0,001, 0,01 ve 0,1 M),
- (v) Sıcaklığın (298, 303 ve 308 K),
- (vi) Başlangıç boya konsantrasyonlarının (25, 50, 75, 100, 150 ve 200 mg/L RR 120) ve
- (vii) Etkileşim zamanın ($t = 0, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150$ ve 180 dak.) etkileri araştırılmıştır.

4.1. Adsorbent Karakterize Edilmesi

Adsorpsiyon işlemlerinde adsorbent yüzeyinde bulunan ve boya moleküllerinin gideriminden sorumlu olan grupların belirlenmesi çok önemlidir. *C. contraria*'nın adsorpsiyon öncesi (Şekil 4.1a) ve RR 120 adsorpsiyonu sonrası (Şekil 4.1b) morfolojik görüntüsü bulunmaktadır.

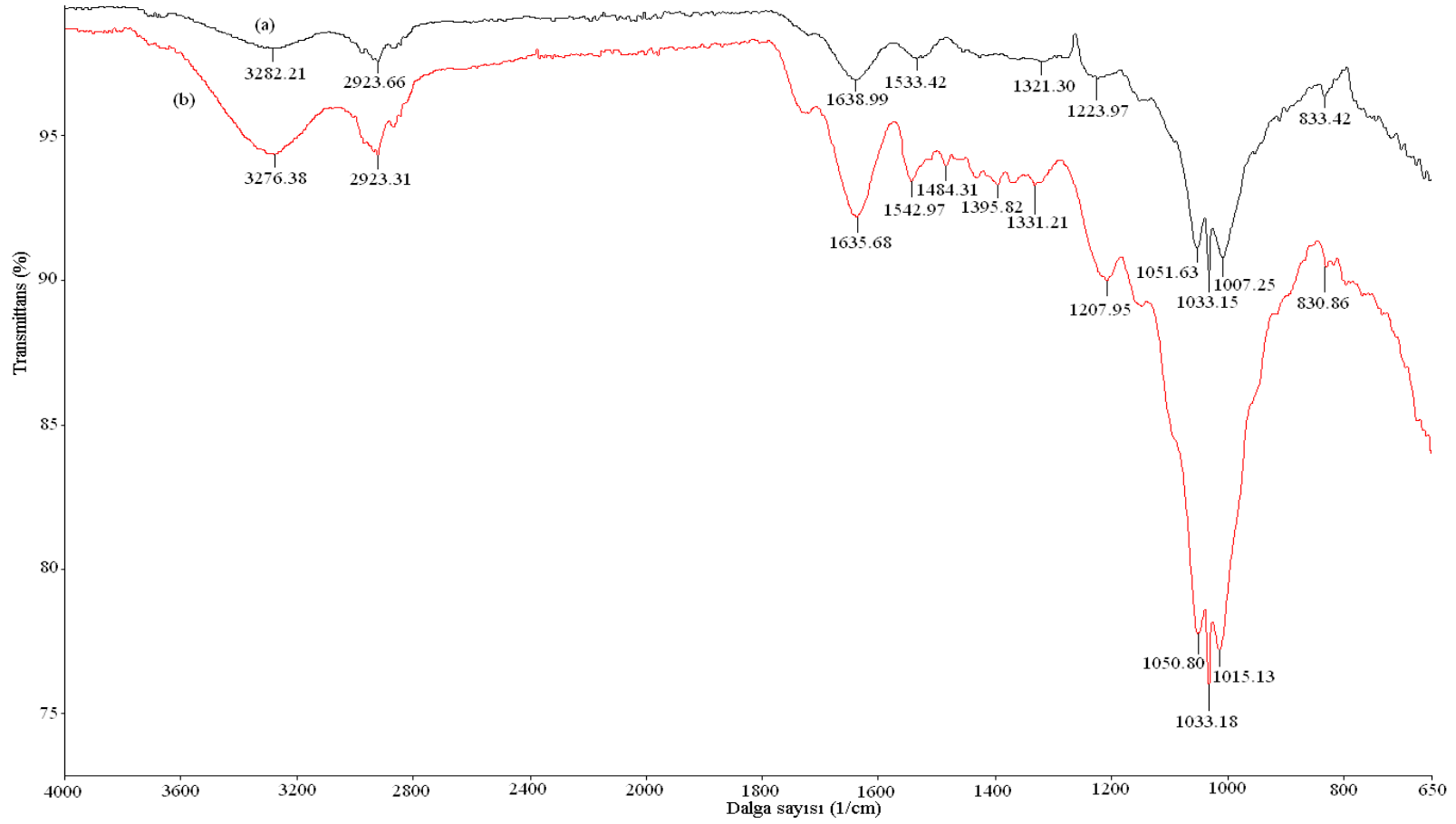
Çalışmada, adsorbent doğal ve boya arıtımından sonraki yüzey yapıları FTIR–ATR ile analiz edilmiştir. FTIR–ATR analizleri sonucunda RR 120 adsorpsiyonundan sorumlu fonksiyonel gruplar belirlenmiştir. Şekil 4.2a'da *C. contraria*'nın adsorpsiyon öncesi doğal yapısı ve Şekil 4.2b'de *C. contraria*'nın adsorpsiyon işleminden sonraki boya yüklü yapısının FTIR analizi sonuçları bulunmaktadır.



Şekil 4.1. *C. contraria*'nın (a) adsorpsiyon öncesi ve (b) adsorpsiyon sonrası görüntüsü.

FTIR-ATR analizi sonucunda 3282, 2923, 1639, 1533, 1224, 1051, 1033 ve 1007 $1/\text{cm}$ pikleri oluşmuştur. (Şekil 4.2a) Analiz sonuçlarına göre 3282 ve 2923 $1/\text{cm}$ 'deki pikler $-\text{OH}$ ve $-\text{NH}_2$ gruplarını ve $-\text{CH}$ grubunu göstermektedir (Arief vd., 2008; Çelekli vd., 2012). 1639 $1/\text{cm}$ 'deki pik amid ve $-\text{NH}_2$ gruplarını işaret etmektedir. 1533 $1/\text{cm}$ 'deki pik $-\text{CN}$ grubunu, 1224 $1/\text{cm}$ 'deki pik $-\text{C}-\text{N}$ grubunu ve 1051 $1/\text{cm}$ 'deki pik $\text{C}-\text{O}$ grubunu işaret etmektedir. 1033 $1/\text{cm}$ 'deki pik $-\text{C}-\text{N}$, $\text{C}-\text{O}$ ve $\text{C}-\text{C}$ gruplarını temsil etmektedir. 1007 $1/\text{cm}$ 'deki pik $-\text{C}-\text{O}$ ve $-\text{OH}$ gruplarını temsil etmektedir (Arief vd., 2008; Onyancha vd., 2008; Vijayaraghavan ve Yun, 2008; Çelekli vd., 2009a; Çelekli vd., 2012).

Adsorpsiyon sonrası adsorbent üzerinde mevcut piklerin değiştiği ve yeni piklerin oluştuğu görülmüştür. Bu durum adsorbent üzerinde RR 120'nin tutulduğunu göstermiştir. RR 120'nin *C. contraria* ile gideriminden sonra adsorbent yüzey yapısının FTIR analizi sonuçları Şekil 4.2b'de gösterilmiştir. Adsorpsiyondan önce oluşan 3282, 1639, 1533, 1224, 1051, 1007 $1/\text{cm}$ pikler, adsorpsiyondan sonra yerini 3276, 1635, 1543, 1208, 1050 ve 1015 $1/\text{cm}$ piklerine bırakmıştır. Bunların yanı sıra, 1485 ile 1369 $1/\text{cm}$ arasında yeni pikler oluşmuştur. Bu durum boya molekülleri ile adsorbentin yüzey yapıları arasındaki etkileşimlerden ileri gelmektedir.

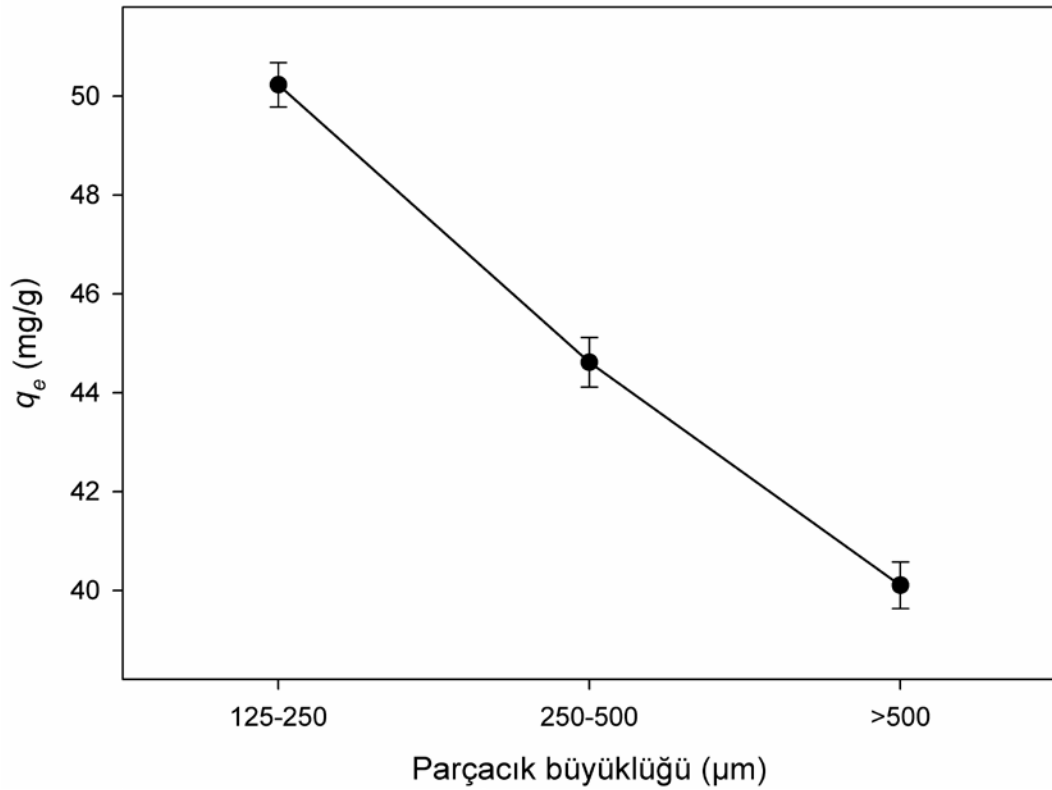


Şekil 4.2. *Chara contraria*'nın (a) doğal ve (b) boyalı FTIR–ATR analizi

FTIR–ATR analizleri sonucunda RR 120 boyar maddesinin adsorpsiyonundan amin ve amid gruplarının sorumlu olduğu görülmüştür. Benzer sonuçlar *Lentinus sajor-caju* (Arıca ve Bayramoğlu, 2007), *Spirogyra majuscula* (Çelekli vd., 2009a) ve *Hydrilla verticillata* (Naveen vd., 2011) ile yapılan RR 120'nin arıtımında da gözlenmiştir.

4.2. Adsorbentin Parçacık Büyüklüğünün Etkisi

Adsorbentin parçacık büyüklüğü adsorpsiyon sürecinin en önemli faktörlerinden biridir. Parçacık büyüklüğünün adsorpsiyon süreci üzerindeki etkisini anlamak için adsorbentin üç parçacık büyüklüğü (125–250, 250–500 ve >500 μm) 100 mg/L RR 120 boyar madde çözeltisi ile etkileşime bırakılmıştır. Adsorbentin parçacık büyüklüğünün adsorpsiyon üzerine olan etkisi Şekil 4.3'de verilmiştir.



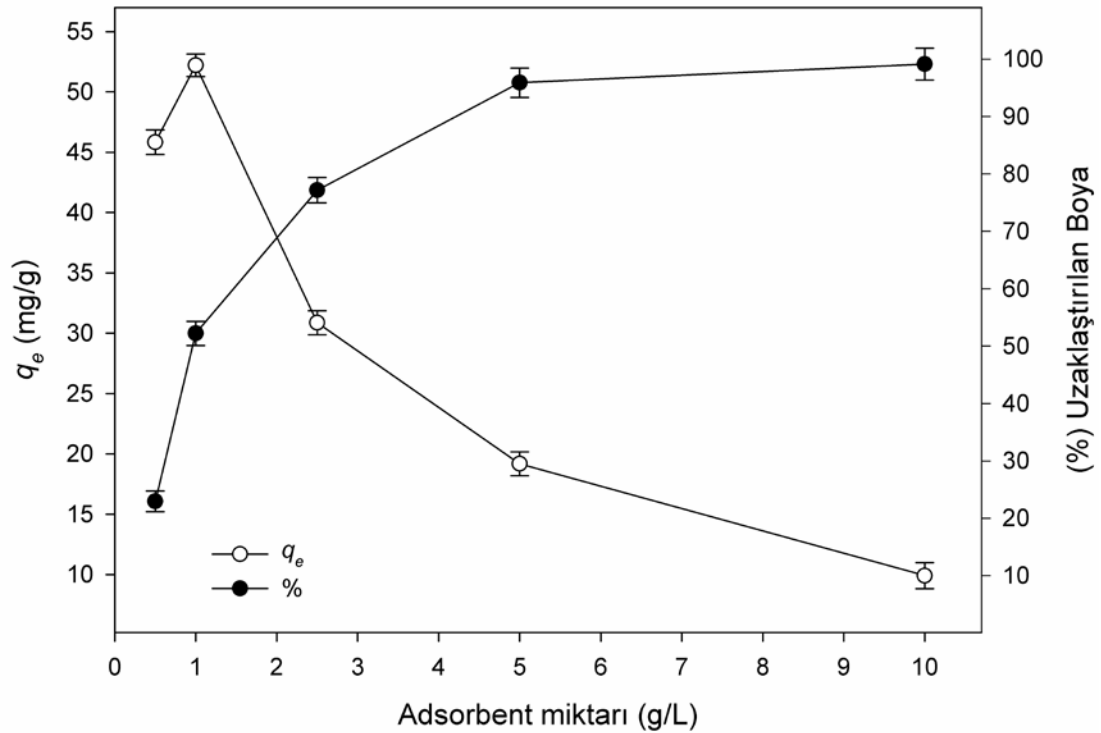
Şekil 4.3. Adsorbentin parçacık büyüklüğünün adsorpsiyon üzerine etkisi

Yapılan deney sonucunda, adsorbentin parçacık büyüklüğü >500 μm 'den 125–250 μm 'e küçüldükçe adsorpsiyon miktarı istatistiksel olarak önemli derecede ($p < 0,01$)

artmıştır. Adsorbent parçacık büyüklüğü küçüldükçe, adsorbentin yüzey alanı arttığı için boya moleküllerinin porlara girişi kolaylaşmış, bunun sonucunda da adsorpsiyon miktarı artmıştır. Benzer sonuçlar Çelekli vd. (2009a) yaptıkları deneyler sonucunda da elde edilmiştir. En fazla RR 120'nin adsorpsiyonu 125–250 μm 'lik parçacık büyüklüğünde elde edildiği için daha sonraki deneylerde bu parçacık büyüklüğü kullanılmıştır.

4.3. Adsorbent Miktarının Etkisi

Adsorpsiyon çalışmalarında, adsorbent ile boya moleküllerinin arasında etkileşimin iyi sağlanması için adsorbent konsantrasyonunun belirlenmesi gerekmektedir (Salleh vd., 2011). Adsorbent konsantrasyonunun RR 120'nin arıtımı üzerine olan etkisi Şekil 4.4'te verilmiştir.



Şekil 4.4. Adsorbent miktarının adsorpsiyon üzerine etkisi.

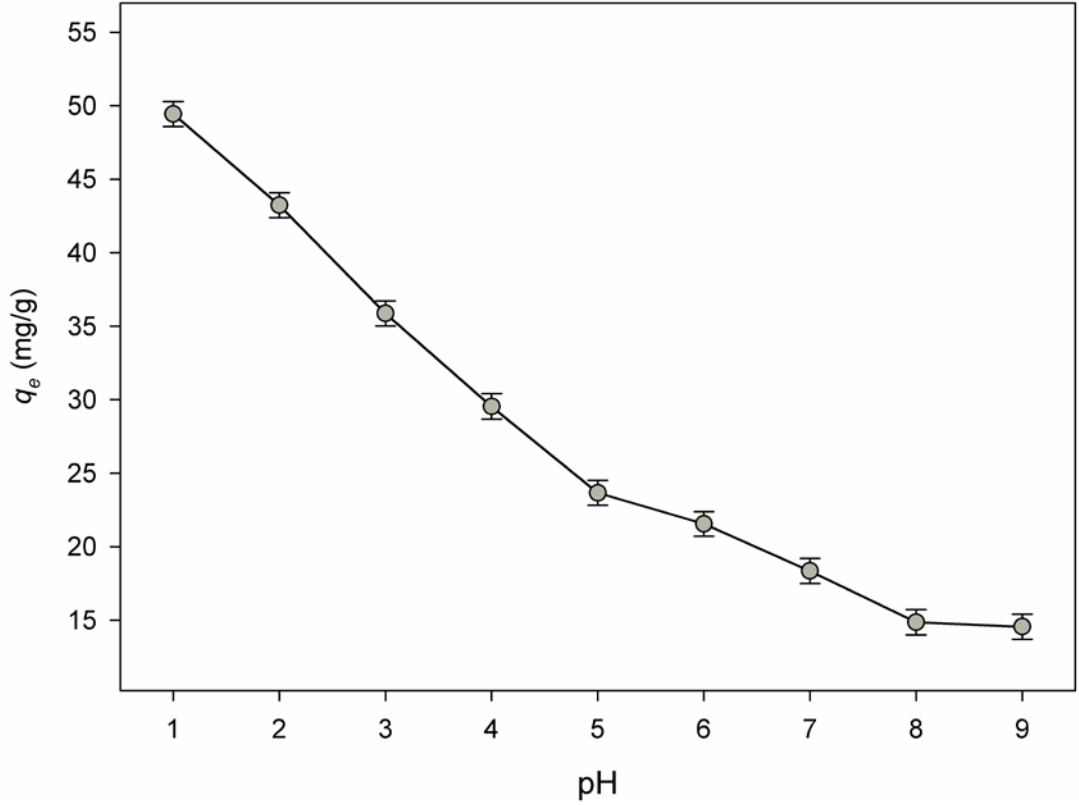
Çalışmada 125–250 μm 'lik parçacık büyüklüğüne sahip beş farklı adsorbent konsantrasyonu (0,5, 1,0, 2,5, 5,0, 10,0 g/L), 100 mg/L RR 120 başlangıç boya konsantrasyonu içeren çözeltilerde çalışılmıştır. Çalışma sonucunda, adsorbent

konsantrasyonu 10 g/L'den 0,5 g/L'ye azaldıkça, *C. contraria* ile sulu çözeltilerden RR 120'nin uzaklaştırılma yüzdesi önemli derecede ($p<0,01$) azalmıştır. En fazla boya giderim yüzdesi ise 10 g/L konsantrasyonunda olmuştur. Diğer taraftan birim alg başına tutulan boya miktarının (mg/g) adsorbent miktarı 0,5 g/L'den 10 g/L'ye arttıkça, genellikle azaldığı görülmüştür (Şekil 4.4). Bunun nedeni, 100 mL'lik boya çözeltisi içerisinde adsorbent miktarı arttıkça, adsorbentin üst üste yığılması ve boya molekülleri ile adsorbentin etkileşiminin azalmasıdır. Bunun sonucunda adsorpsiyon kapasitesi önemli derecede azalmıştır. En iyi adsorpsiyon 1 g/L konsantrasyonunda gerçekleşmesine rağmen, 0,5 g/L ve 1 g/L adsorbent konsantrasyonlarındaki adsorpsiyon miktarları arasında önemli bir farklılık ($p>0,05$) gözlenmemiştir. Benzer sonuçlar Arıca vd. (2007) yapmış olduğu adsorbent miktarı çalışmalarında da elde edilmiştir Bundan sonra ki çalışmalarda 1 g/L adsorbent kullanılmıştır.

4.4. Başlangıç pH Değerinin Etkisi

Çözeltilerin pH düzeyi, adsorpsiyon sürecini etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Çözelti pH değeri, hem hücre yüzeyinin boyar maddeyi bağlama kapasitesiyle hem de su içerisindeki boyar madde kimyasıyla direkt olarak ilişkilidir (Aksu ve Tezer, 2005; Salleh vd., 2011). Çünkü adsorpsiyon sürecince boya çözeltisi ile adsorbentin yüzeyi arasında etkileşim çok önemlidir ve pH'ın bu etkileşim sürecinde çok etkisi vardır (Saratale vd., 2011).

Yapılan deneylerde 100 mg/L RR 120 çözeltilerinde pH 1'den 9'a kadar, 125–250 µm'lik parçacık büyüklüğündeki adsorbentten 1 g/L olacak şekilde çalışma gerçekleştirilmiştir. Başlangıç pH düzeyinin adsorpsiyon sürecine etkisi Şekil 4.5'te verilmiştir. Adsorpsiyon pH 1 ile pH 4 arasında desteklenmiş ve en iyi adsorpsiyon pH 1'de olmuştur.

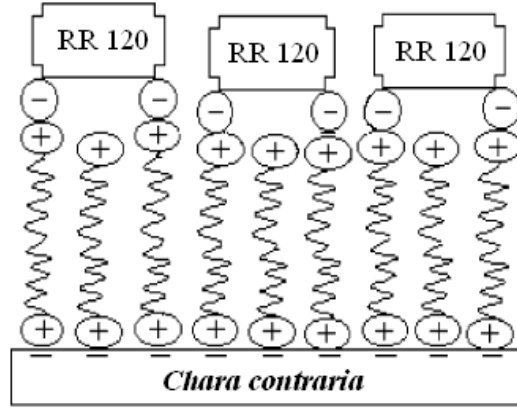


Şekil 4.5. Başlangıç pH_i düzeyinin RR 120'nin adsorpsiyonu üzerine etkisi ($C_0 = 100$ mg/L).

Adsorpsiyon sürecini anlamak için, adsorbentın pH sıfır yük noktası (pH_{syn}) önemli bir etkidir (O'Mahony vd., 2002; Al-Degs vd., 2008). Çelekli vd. (2010), çalışmalarında *C. contraria*'nın pH_{syn} 7,9 olarak bulmuşlardır. Adsorpsiyon çözeltisi pH_{syn} altındaki pH değerlerinde makro algin yüzeyi protonlanarak pozitif yüklenmektedir. Bu durumda anyonik yani negatif yüklü bir boyar madde olan RR 120'nin arıtımını elektrostatik çekim kuvvetinin artması nedeniyle desteklemektedir. Yüksek pH değerlerinde ise adsorbent negatif yüklendiği için, anyonik boyanın arıtımını elektrostatik itme gücünün artması nedeniyle desteklememiştir.

Adsorbent yüzeyinde aminler gibi azot içeren grupların asidik pH değerlerinde protonlanarak pozitif yüklenmesi beklenmektedir. Düşük pH değerlerindeki yüksek giderim veriminin elde edilmesindeki temel yaklaşım da pozitif yüklenmiş hücrelerle negatif yüklü reaktif boyar maddelerin kendi aralarındaki elektrostatik girişimleri

olarak değerlendirilebilir (Aksu ve Tezer, 2005; Al-Degs vd., 2008; Salleh vd., 2011; Saratale vd., 2011). Şekil 4.6’da protonlanmış makro alg tarafından RR 120’nin tutulması şematize etmektedir.



Şekil 4.6. Protonlanmış makro alg tarafından RR 120’nin tutulması.

Çelekli vd. (2010b) RR 120’nin Antep fıstık kabuğu ile gideriminde benzer sonuçları elde etmişlerdir. Naveen vd. (2011) RR 120’nin *Hydrilla verticillata* ile gideriminde en iyi adsorpsiyonu pH 2’de, Arıca vd. (2007) RR 120’nin *Lentinus sajor-caju* ile gideriminde en iyi adsorpsiyonun pH 3’te gerçekleştiğini rapor etmişlerdir. Tabak vd. (2010) ise RR 120’nin arıtımında 2 ile 11 pH arasında çalışmışlar ve en iyi adsorpsiyonun pH 2’de gerçekleştiğini rapor etmişlerdir. Bu sonucu da düşük pH’da adsorbentin pozitif yüklenmesine ve negatif boyanın arıtımını desteklemesine bağlamışlardır.

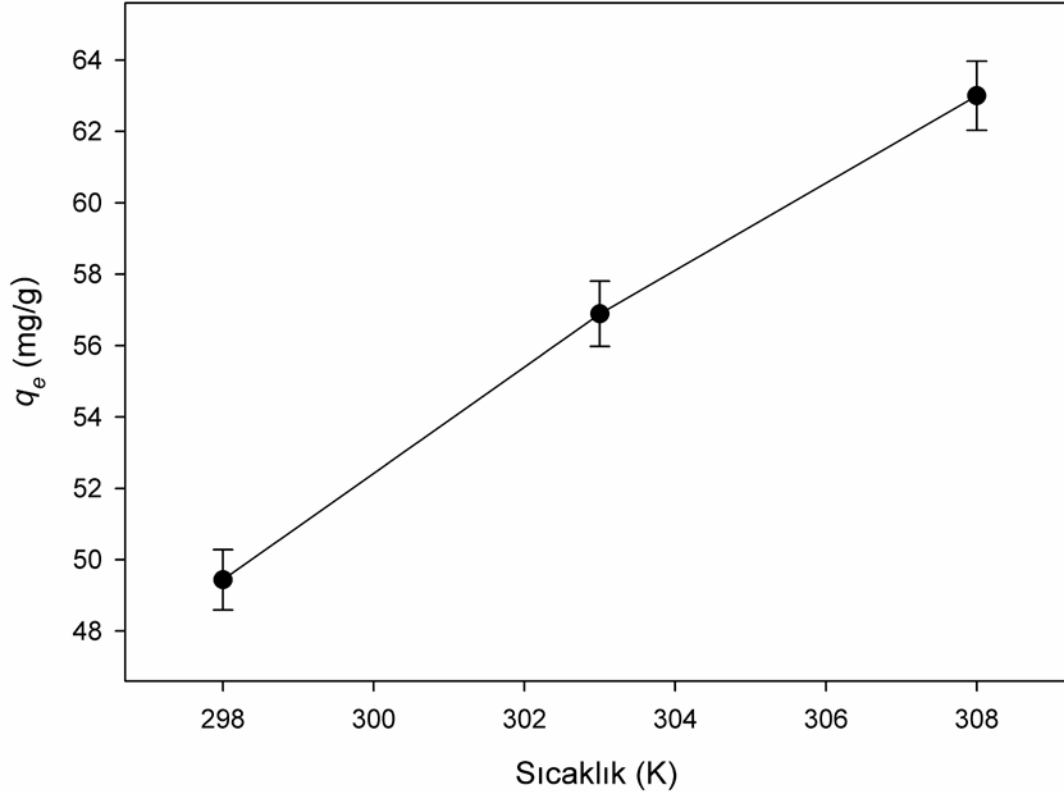
4.5. İyonik Gücün Etkisi

Tuzlar, atık sularda metaller ve boyalarla birlikte bulunan endüstriyel atıklardan biridir ve yüksek iyonik güce sahip olduğu için adsorpsiyon sürecini etkilemektedir (Al-Degs vd., 2008). Adsorpsiyon süreci üzerine tuzun etkisini araştırmak için farklı tuz konsantrasyonlarında (0,001, 0,01 ve 0,1 M NaCl) 100 mg/L boya konsantrasyonunda, pH 1’de 125–250 µm’lik parçacık büyüklüğündeki adsorbentten 1 g/L olacak şekilde deneyler gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon çözeltisinde tuz konsantrasyonu 0,1 M’den 0,001 M’a azaltıldığı zaman adsorpsiyon miktarı 38,45

mg/g'dan 42,89 mg/g'a artmıştır. Bu süreç, tuz iyonları ile boya molekülleri arasındaki iyonik değişim mekanizması ve rekabetle açıklanmaktadır. Bunun nedeni ise, negatif yüklü Cl^- iyonları ile negatif yüklü boya moleküllerinin, pozitif yüklü adsorbent için rekabete girmesi olabilir. Arıca vd. (2007) yaptıkları çalışmada, RR 120'nin *Lentinus sajor-caju* ile arıtımında tuzun çokta etkili olmadığını belirtmişlerdir. Tabak vd. (2010) RR 120'nin bentonit ile arıtımında farklı tuz konsantrasyonlarında çalışmışlar ve tuz konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyonun azaldığı rapor etmişlerdir.

4.6. Sıcaklığın Etkisi

Adsorpsiyon çalışmalarında diğer önemli bir etken sıcaklıktır. Sıcaklığın RR 120'nin *C. contraria* ile arıtımındaki etkisini belirlemek için, 298, 303 ve 308 K sıcaklık değerlerinde çalışılmıştır. Sıcaklığın adsorpsiyon üzerindeki etkisi Şekil 4.7'de gösterilmiştir. Ortam sıcaklığının artması *C. contraria* ile RR 120'nin giderim miktarını arttırmıştır. Sıcaklığın artması ile adsorpsiyonun artması, adsorpsiyon sürecinin endotermik olduğunu göstermektedir (Salleh vd., 2011). Yüksek sıcaklık, adsorbentin yüzeyindeki porların içerisine boya moleküllerinin difüzyonunu ve tutulmasını desteklemiştir (Saratale vd., 2011). Benzer sonuçlar Arıca vd. (2007) ve Salleh vd. (2011) yaptıkları çalışmada da rapor edilmiştir. Bayramoğlu ve Arıca (2007) 5 ile 35 °C arasındaki sıcaklıklarda çalışmışlar ve sıcaklık arttıkça arıtımın arttığını dolayısıyla sürecin endotermik olduğunu vurgulamışlardır.

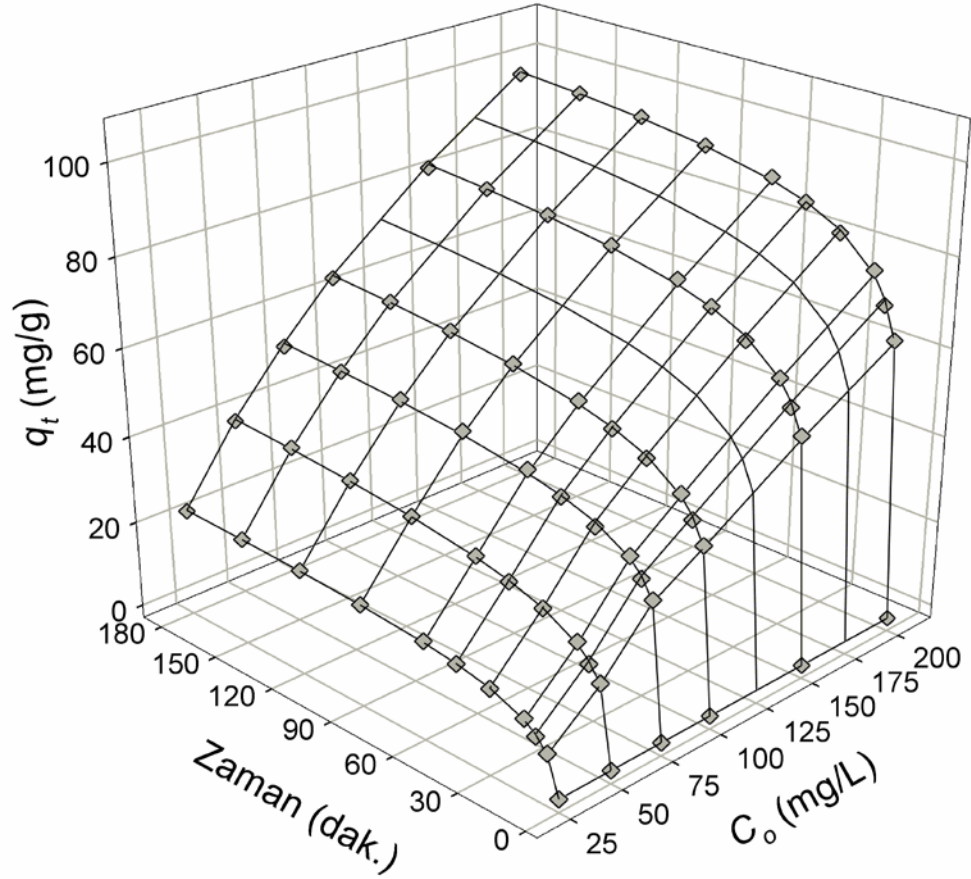


Şekil 4.7. Sıcaklığın RR 120'nin adsorpsiyonu üzerine etkisi

4.7. Başlangıç Boya Konsantrasyonunun ve Etkileşim Zamanının Etkisi

Başlangıç boya konsantrasyonu adsorbent üzerine boya moleküllerinin transferini önemli derecede etkilemektedir (Salleh vd., 2011). Başlangıç boya konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerindeki etkisini görmek için; 25, 50, 75, 100, 150 ve 200 mg/L başlangıç boya konsantrasyonlarına sahip çözeltiler hazırlanarak, pH 1'de 125–250 μm 'lik parçacık büyüklüğündeki adsorbentten 1 g/L olacak şekilde, farklı sıcaklıklarda (298–308 K) denemeler yürütülmüştür. Başlangıç boya konsantrasyonu ve etkileşim zamanının adsorpsiyon üzerine etkisi Şekil 4.8'de verilmiştir. Başlangıç boya konsantrasyonunun artması ile *C. contraria* tarafından tutulan RR 120 miktarı istatistiksel olarak önemli derecede ($p < 0,01$) artmıştır. Bunun en önemli nedeni, adsorpsiyon çözeltilisinde başlangıç boya konsantrasyonunun artması, boya moleküllerinin adsorbent üzerine transferini arttırıcı bir güç sağlamasıdır (Saratale vd., 2011). *C. contraria* ile RR 120'nin adsorpsiyonu en fazla

200 mg/L başlangıç boya konsantrasyonunda 112,83 mg/g olmuştur. Çelekli vd. (2010) RR 120'nin Antep fıstık kabuğu ile arıtımı çalışmalarında başlangıç boya konsantrasyonu 50 mg/L'den 900 mg/L'ye arttıkça, adsorpsiyon miktarı da 20,83 mg/g'dan 182,10 mg/g'a kadar arttığını belirtmişlerdir.



Şekil 4.8. Başlangıç boya konsantrasyonlarının pH 1'deki RR 120'yi tutma kapasitesi üzerine etkisi.

C. contraria çalışmanın ilk 60 dakikasında RR 120 boya moleküllerini önemli ölçüde ortamdaki uzaklaştırmıştır. Bundan sonra giderim oranı giderek azalmış ve statik denge durumuna gelinceye kadar devam etmiştir. Şekil 4.8'de etkileşim zamanının (0–180 dak.) RR 120'nin *C. contraria* ile arıtımı üzerindeki etkisi gösterilmiştir. Çalışmanın başlangıcında adsorbent üzerinde çok sayıda fonksiyonel grup olduğu için adsorpsiyon oranı hızlı gerçekleşmiştir. Daha sonra adsorpsiyon gerçekleştikçe

fonksiyonel gruplar dolmakta ve boya moleküllerinin sulu ortamdan uzaklaştırılması zorlaşmaktadır (Demirbaş, 2006; Çelekli vd., 2012). Adsorbent tarafından boyanın uzaklaştırılmasında dengeye ulaşmak için düşük boya konsantrasyonlarının daha az zamana ihtiyacı vardır. Benzer sonuçlar Demirbaş'ın yaptığı deneyler sonucunda da elde edilmiştir. Demirbaş (2006) yaptığı çalışmada, ilk beş dakikada boyanın % 64'ünün adsorplandığını, daha sonra bu oranın giderek azaldığını rapor etmiştir. Başlangıç boya konsantrasyonu arttıkça, adsorpsiyonun da arttığını belirtmiştir.

4.8. Adsorpsiyon Modelleri

Adsorpsiyon, adsorbent yüzeyinde biriken madde konsantrasyonu ve çözeltide kalan madde konsantrasyonu arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder (Foo ve Hameed, 2010).

Denge modellemesi ile elde edilen adsorpsiyon bilgileri, sulu ortamlardan istenmeyen maddelerin uzaklaştırılmasında adsorbentin tasarımı ve değerlendirilmesi için gereklidir (Aravindan vd., 2007; Demirbaş, 2009; Çelekli vd., 2010).

Bu çalışmada Langmuir, Freundlich ve Dubinin–Radushkevich (D–R) modelleri kullanılmıştır. Denge model eşitlikleri Tablo 3.3'te verilmiştir. Langmuir modeline göre (Langmuir, 1918) adsorbentin yüzeyinde homojen bölgeler bulunmaktadır.

Langmuir izotermi, adsorbent yüzeyinin enerji açısından benzer olduğu varsayımıyla, tek tabakalı homojen adsorpsiyonu açıklamak için kullanılmaktadır. Adsorbentin yüzeyinde adsorpsiyon olayı için aktif merkezlerin olduğunu ve her aktif noktanın sadece bir molekül adsorplayabileceğini kabul eder. Böylece adsorbent yüzeyinde meydana gelen adsorban tabakası bir molekül kalınlığındadır. Ayrıca adsorbent yüzeyindeki tüm aktif noktaların adsorban moleküllerine karşı aynı ilgiye sahip olduğunu ve adsorplanmış adsorban molekülleri arasında etkileşim olmadığını kabul eder (Langmuir, 1918).

Adsorpsiyon çalışmalarında Langmuir modelinin uygunluğunun belirlenmesinde R_L değeri belirleyici olmaktadır. Boyutsuz ayırma faktörü, R_L Langmuir sabiti olan b ile hesaplanmaktadır (Foo ve Hameed, 2010). Adsorpsiyon işlemi için Langmuir

modelinin uygunluğunu değerlendirmede kullanılan R_L değerleri Tablo 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.1. R_L değerlerinin izoterm tipleri

R_L değerleri	İzoterm tipi
$R_L > 1$	Elverişli olmayan
$R_L = 1$	Lineer
$0 < R_L < 1$	Elverişli
$R_L = 0$	Tersinmez

Freundlich modeli, adsorbent yüzeyinin ve adsorpsiyon işleminin heterojen olduğunu varsaymaktadır (Freundlich, 1906). Çalışmada kullanılan Freundlich model eşitliği Tablo 3.3’te verilmiştir.

Adsorpsiyon işleminde Freundlich modelinin durumunu açıklamak için, n (Freundlich sabiti) değeri önem arz etmektedir (Chen vd., 2011). Freundlich sabitinin değeri;

- i) $n < 1$ olduğunda adsorpsiyon karakteristiğinin zayıf olduğunu,
- ii) $1 < n < 2$ olduğunda orta güçlükte olduğunu,
- iii) $2 < n < 10$ ise iyi derecede adsorpsiyon olduğunu göstermektedir (Foo ve Hameed, 2010).

Denge modellerinin parametreleri, korelasyon katsayıları ve hata fonksiyon değerleri Tablo 4.2’de verilmiştir. Langmuir modelinden elde edilen sonuçlara göre makro alg üzerinde adsorblanan maksimum boya miktarı q_L değeri 112,83 mg/g olarak bulunmuştur (Tablo 4.2). *C. contraria*’nın bu adsorpsiyon kapasitesi *H. verticillata*, *S. majuscula*, *L. sajor-caju*’nun RR 120 için adsorpsiyon kapasitelerine yakın bulunmuştur (Naveen vd., 2011; Arıca ve Bayramoğlu, 2007). Maksimum boya giderimi ortam sıcaklığı arttıķa artmıştır. Langmuir sabiti b sıcaklık arttıķa, 0,0266’dan 0,0430’a kadar artmıştır (Tablo 4.2). Yapılan alışma sonucunda R_L değeri 0,2732 ile 0,1887 arasında bulunmuştur. Hesaplanan R_L değerleri Tablo

4.2'deki Langmuir modelinin verileri ile kıyaslandığında adsorpsiyon sürecinin uygun olduğunu göstermektedir.

Tablo 4.2. Denge modellerinin parametre sonuçları.

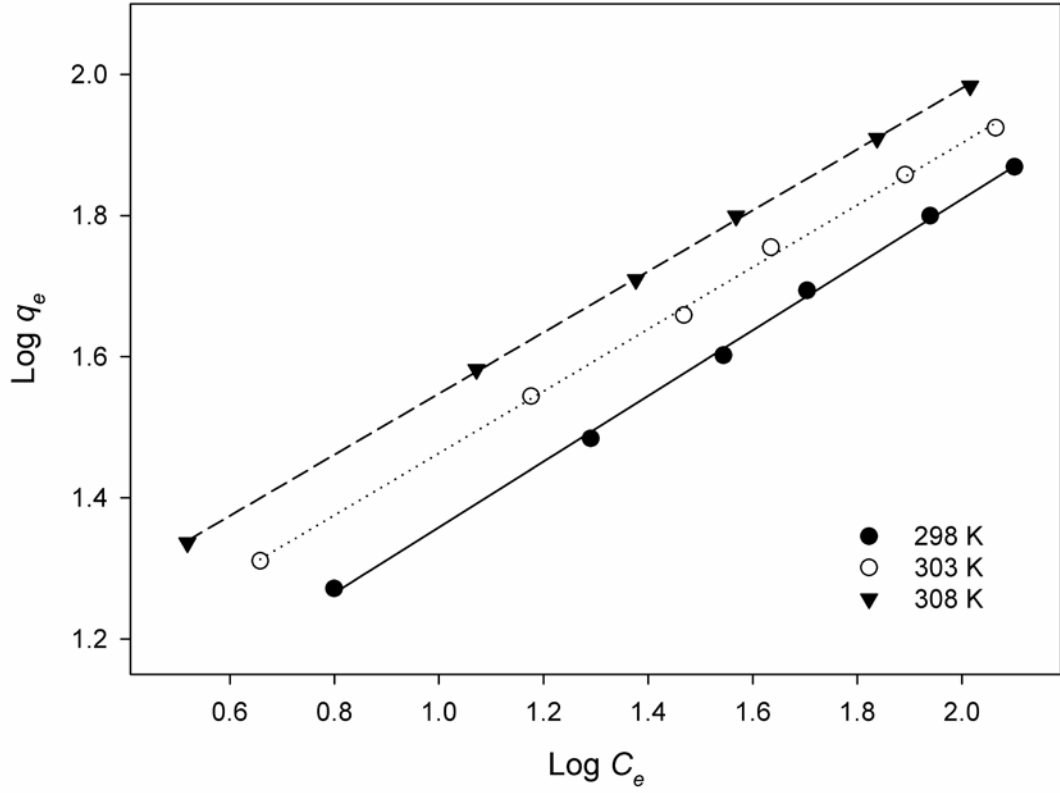
	Sıcaklık (K)	293	303	313
Langmuir	q_L	92,35	100,47	112,83
	b_o	0,0266	0,0358	0,043
	R_L	0,2732	0,2183	0,1887
	R^2	0,969	0,976	0,974
	SSE	0,0794	0,06	0,0506
Freunlich	K_F	7,8277	10,5575	13,0339
	N	2,151	2,2746	2,311
	R^2	0,999	0,999	0,999
	SSE	0,0071	0,0075	0,0033
D–R	q_m	51,38	58,44	65,14
	β	0,000008	0,000004	0,000002
	R^2	0,696	0,711	0,706
	SSE	45,1481	51,8201	58,6988

Freundlich modellemesi sonucunda, K_F (adsorpsiyon kapasitesi) değeri 7,8277 ile 13,0339 arasında değişirken, n (adsorpsiyon yoğunluğu) değeri ise 2,1510 ile 2,311 arasında bulunmuştur. n değerinin 2'den büyük olması adsorpsiyon süreci için Freundlich modelinin uygun olduğunu göstermiştir. K_F değeri oldukça yüksek olup, sıcaklık arttıkça artmıştır (Tablo 4.2).

Dubinin–Radushkevish (D–R) modeli, yüzey enerjisinin heterojenitesi ile çok katmanlı bir karakteri olduğunu varsayar. Karakteristik sorpsiyon eğrisinin adsorbentin gözenekli yüzeyine bağlı olduğu sistemler için kullanılmaktadır. Van der Waal's kuvvetlerini içerir ve fiziksel adsorpsiyonu destekler. D–R eşitlikleri Tablo 3.3'te verilmiştir. D–R modellemesi sonucunda elde edilen parametre değerleri Tablo 4.2'de verilmiştir. Sıcaklık arttıkça q_m değeri 51,38'den 65,14'e artmıştır. β değeri ise sıcaklık arttıkça azalmıştır.

Çalışmada, *C. contraria* ile RR 120'nin denge adsorpsiyonunu açıklayan en uygun modeli belirlemek için hata fonksiyonu (hataların karelerinin toplamı; the sum of squares errors; *SSE*) ve korelasyon katsayısı (R^2) kullanılmıştır (Mane vd., 2007; Han vd., 2009; Çelekli vd., 2010b). Langmuir modelinin *SSE* değeri 0,0794 ile 0,0506 arasında değişirken, Freundlich modelinin 0,0075 ile 0,0033 arasında, D–R modelinin ise 45,1481 ile 58,6988 arasında bulunmuştur (Tablo 4.2). R^2 değerleri bakımından kıyas yapıldığı zaman Langmuir modelinde 0,969 ve 0,976 arasında, Freundlich modelinde 0,999, D–R modelinde ise 0,696 ile 0,711 arasında bulunmuştur. Hem R^2 değerinin yüksek olması hem de *SSE* değerinin küçük olması nedeniyle RR 120'nin *C. contraria* ile adsorpsiyonu için Freundlich modelinin daha uygun olduğunu görülmüştür. Dolayısıyla, seçilen boyar maddenin *C. contraria* ile adsorpsiyonunun heterojen olabileceğini göstermektedir.

Şekiller (üçgen, içi boş daire ve dolu daire) ile farklı çizgiler modelleme sonucunda elde edilen deneysel verileri göstermektedir. Adsorpsiyon çalışmasının $\log C_e$ verilerine karşı $\log q_e$ verileri arasındaki ilişki Şekil 4.9'da gösterilmiştir. Şekilde açıkça görüldüğü üzere denge verilerini açıklamak için Freundlich model iyi uyum göstermiştir.



Şekil 4.9. RR 120 adsorpsiyonunun Freundlich modellemesi

D-R adsorpsiyon enerjisiyle ilgili sabit olan β ($\text{mol}^2 / \text{kJ}^2$) kullanılarak adsorpsiyon enerjisi hakkında bilgi edinilebilir. Enerji eşitliği aşağıda verilmiştir.

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (14)$$

Yukarıdaki eşitlikteki E değeri (kJ/mol) 8 ile 16 kJ/mol arasında ise adsorpsiyon süreci kimyasal bir süreçtir. Eğer E değeri 8 kJ/mol 'den küçükse adsorpsiyonun fiziksel bir süreç olduğunu göstermektedir (Dubinin ve Radushkevich, 1947). Çalışmada E değeri 8 kJ/mol 'den daha düşük bir değer bulunmuştur ve buradan yola çıkarak *C. contraria* ile RR 120'nin adsorpsiyonu fiziksel bir süreçtir diyebiliriz.

4.9. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon sürecinin mekanizmasını ve etkisini değerlendirmek için kinetik çalışmalar oldukça önemlidir. *C. contraria* ile RR 120'nin adsorpsiyon kinetiğini değerlendirmek için, Pseudo ikinci derece, Logistik ve Intra-partikül difüzyon kinetik modelleri kullanılmıştır. Tablo 3.2'de kinetik model eşitlikleri verilmiştir.

Pseudo ikinci derece modeli q_{exp} ve $q_{predict}$ arasındaki ilişkiyi tahmin etmek için en yaygın kullanılan kinetik modellerden biridir. Bu model birçok adsorpsiyon sisteminin kinetiğinin hesaplanmasında başarılı bulunmuştur.

Pseudo ikinci derece model sabiti (k) ve q_e kullanılarak adsorpsiyon giderim oranı ($h=kq_e^2$) mg/g/dak şeklinde hesaplanmaktadır (El-Khaiary vd., 2010; Çelekli vd., 2012).

Logistik model ise son on yıldır mikroorganizmaların yetiştirilmesi sürecinde, büyüme, biyokütle ve biyohacimlerinin tahmininde kullanılan sigmoidal bir modeldir (Zwietering vd., 1990; Çelekli vd., 2008; Çelekli vd., 2009c). Logistik model son yıllarda adsorpsiyon kinetiği hakkında daha fazla bilgi elde etmek için önerilen bir model haline gelmiştir (Çelekli vd., 2010). Logistik model RR 120'nin adsorpsiyonu ile ilgili deneysel verileri tanımlamakla kalmayıp, aynı zamanda maximum boya alımı ve adsorpsiyon oranı gibi adsorpsiyon kinetiği hakkında daha fazla bilgi vermektedir (Çelekli vd., 2010).

Pseudo ikinci derece kinetik ve Logistik modellerin parametreleri üç sıcaklık ve altı başlangıç RR 120 boya konsantrasyonunun pH 1'deki değerleri Tablo 4.3'te verilmiştir. Deneysel verilerde, başlangıç boya konsantrasyonu ve ortam sıcaklığı arttıkça, adsorpsiyon miktarında da artış görülmüştür. Pseudo ikinci derece modelinin sabiti olan k ve başlangıç adsorpsiyon oranı olan h değeri sıcaklık arttıkça artmıştır. Yüksek sıcaklık, artan adsorpsiyon oranı ve kapasitesi tarafından adsorpsiyon sürecini desteklemektedir. Pseudo ikinci derece modelin 298 K'deki R^2 değeri 0,970 ile 0,998 arasında değişirken, Logistik modelin R^2 değeri 0,999 olarak bulunmuştur. Sonuçlar deney verilerinin kinetik modellerden elde edilen veriler ile uyumlu olduğunu göstermektedir. Ancak Logistik model düşük SSE ve yüksek R^2

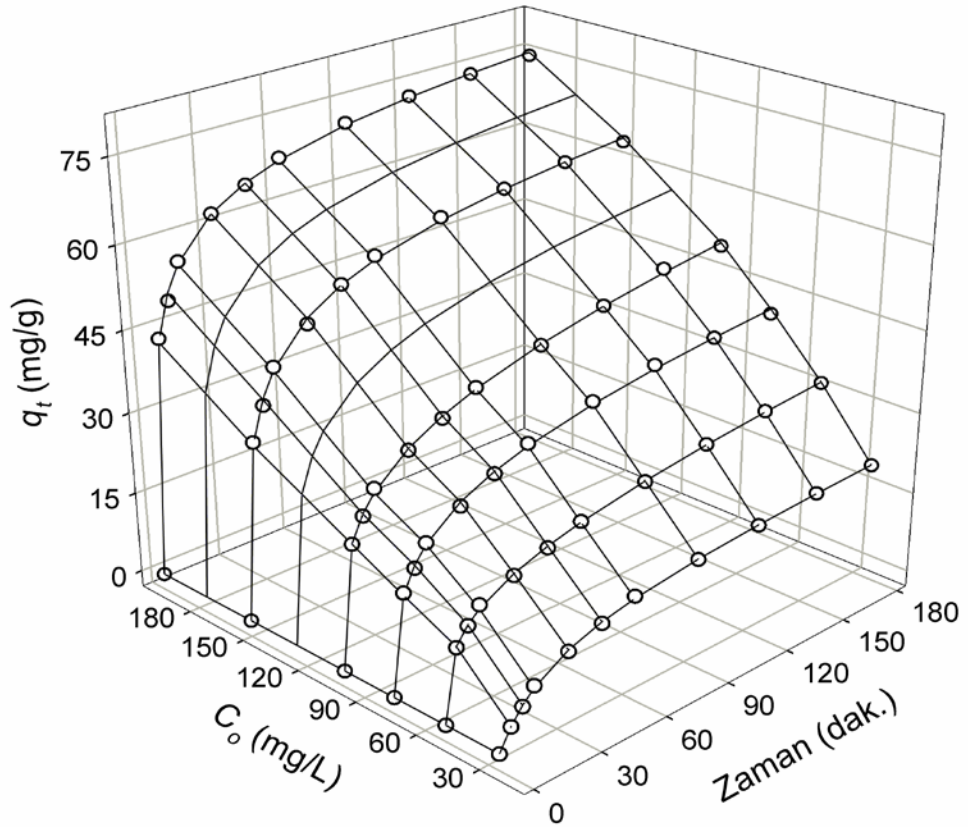
değerlerine sahip olduğu için tüm sıcaklıklarda kinetik verileri mükemmel şekilde tanımlamaktadır. Logistik model maximum adsorpsiyon kapasitesini 102,90 mg/g olarak bulunmuştur. Bulunan değer Langmuir modelleme sonucunda bulunan adsorpsiyon miktarına yakındır.

Tablo 4.3. Pseudo ikinci derece kinetik ve Logistik modelleme sonuçları

	Pseudo ikinci derece							Logistik			
	C_0	q_{exp}	k	h	q_{pred}	R^2	SSE	A	μ	R^2	SSE
298 K	25	18,70	0,0021	0,96	21,13	0,998	0,236	20,84	0,76	0,999	0,230
	50	30,49	0,0035	3,16	30,19	0,972	1,429	56,86	2,61	0,999	0,291
	75	40,01	0,0027	4,49	40,83	0,980	1,632	56,21	3,49	0,998	0,520
	100	49,44	0,0023	5,52	48,94	0,970	2,419	102,90	4,43	0,999	0,430
	150	63,05	0,0025	10,07	63,67	0,989	1,875	74,85	6,30	0,999	0,618
	200	74,06	0,0031	16,76	74,10	0,991	1,926	84,60	8,55	0,999	0,543
303 K	25	20,45	0,0038	1,77	21,67	0,996	0,384	23,28	1,38	0,998	0,247
	50	35,00	0,0028	3,35	34,84	0,974	1,609	62,87	2,88	0,999	0,254
	75	45,60	0,0039	8,12	45,46	0,986	1,524	56,96	4,84	0,999	0,386
	100	56,89	0,0031	10,11	56,67	0,981	2,221	77,12	6,12	0,998	0,638
	150	72,11	0,0025	13,13	72,34	0,987	2,366	88,18	7,72	0,999	0,745
	200	83,96	0,0024	16,51	83,42	0,984	2,985	108,09	9,35	0,999	0,773
308 K	25	21,70	0,0046	2,35	22,64	0,996	0,429	24,55	1,70	0,999	0,214
	50	38,20	0,0034	4,94	38,29	0,981	1,479	52,90	3,56	0,999	0,338
	75	51,20	0,0045	11,54	50,79	0,982	1,921	68,35	6,04	0,998	0,608
	100	63,00	0,0036	13,90	62,29	0,984	2,217	82,39	7,34	0,999	0,485
	150	81,13	0,0034	21,70	80,28	0,987	2,619	100,88	10,10	0,999	0,675
	200	96,34	0,0033	30,45	95,39	0,991	2,489	111,07	12,56	0,999	0,584

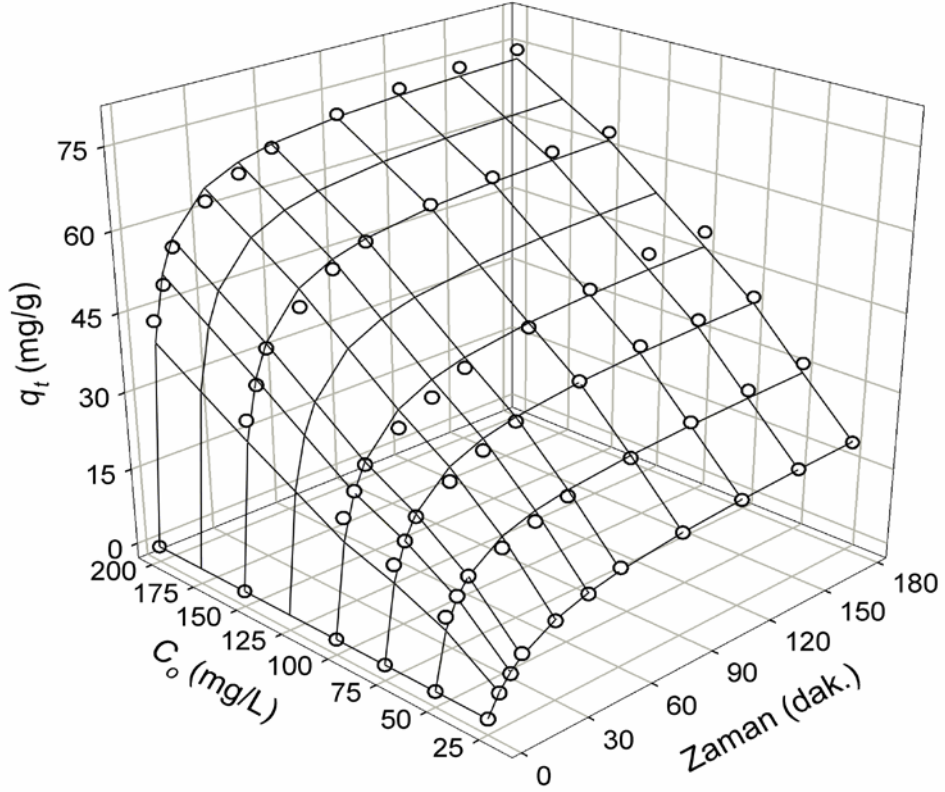
Adsorpsiyon kinetiği farklı boya konsantrasyonlarında ($C_0 = 25\text{--}200$ mg/L), etkileşim zamanı ($t = 0\text{--}180$ dak.) ve üç farklı ortam sıcaklığında (298, 303 ve 308 K) yürütülmüştür. Çalışma sonuçları Tablo 4.3 ve Şekil 4.10–4.15 arasında verilmiştir. RR 120'nin 298 K'de *C. contraria* ile kinetik adsorpsiyonun Logistik modellemesi Şekil 4.10'da ve Pseudo ikinci derece kinetik modellemesi Şekil

4.11’de gösterilmiştir. Ortam sıcaklığı 298 K’de boya konsantrasyonu 25 mg/L’den 200 mg/L’ye çıkartıldığı zaman adsorpsiyon miktarı 18,70 mg/g’dan 74,06 mg/g’a artmıştır. Şekil 4.10’da açıkça görüldüğü gibi Logistik model tüm boya konsantrasyonları ve bütün etkileşim zamanında elde edilen deneysel verilerle mükemmel uyum sağlamıştır.



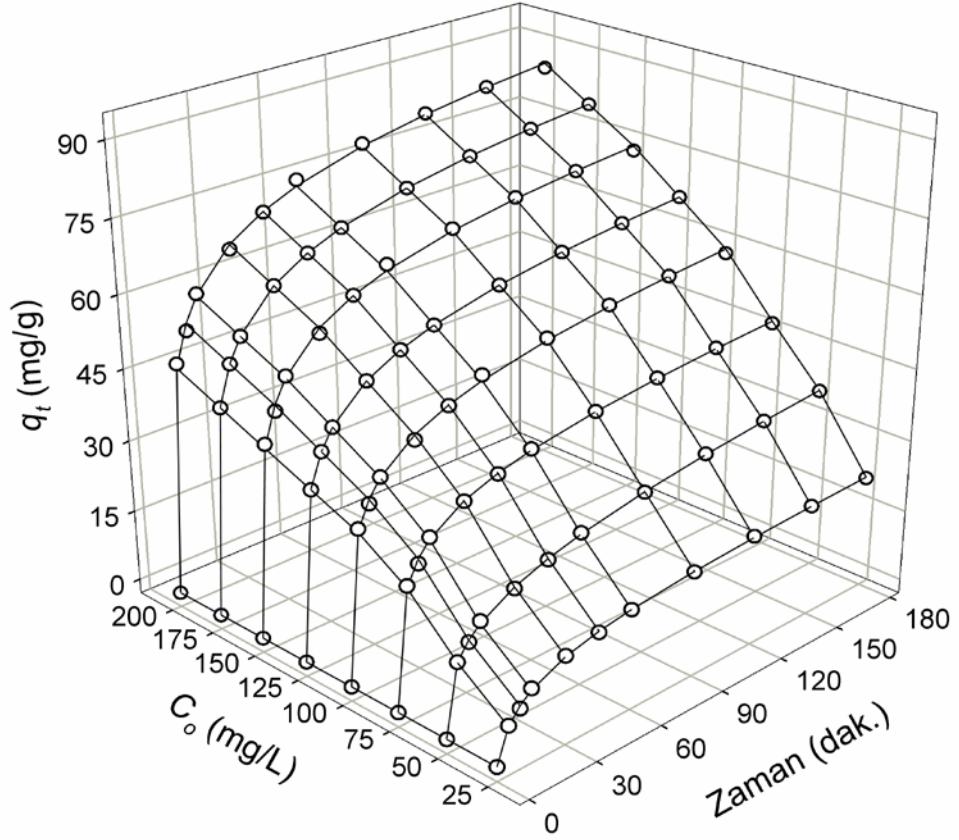
Şekil 4.10. RR 120’nin *C. contraria* ile 298 K’deki kinetik adsorpsiyonunun Logistik modellemesi (Daireler deneysel verileri, çizgiler Logistik model verilerini göstermektedir).

RR 120’nin 298 K sıcaklıkta deneysel kinetik verilerin Pseudo ikinci derece kinetik modellemesi Şekil 4.11’de gösterilmiştir. Bu model düşük boya konsantrasyonlarında (25, 50 ve 75 mg/L RR 120) iyi uyum sağlamışken yüksek boya konsantrasyonlarında sapmalar görülmüştür (Şekil 4.11).



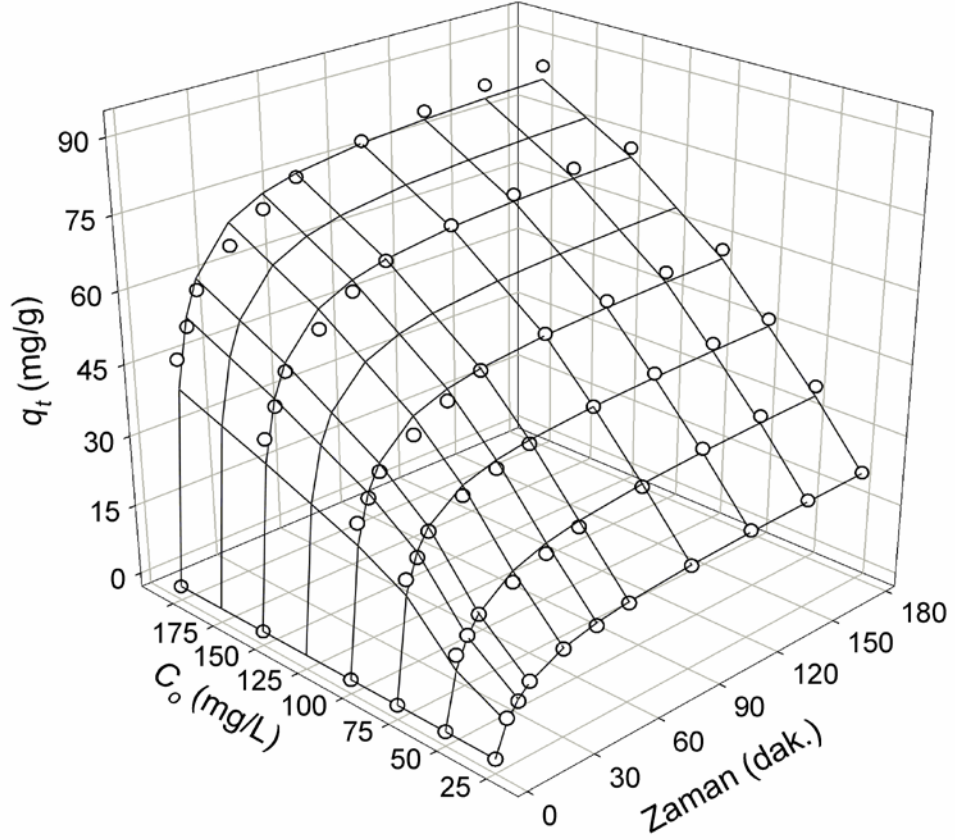
Şekil 4.11. RR 120'nin *C. contraria* ile 298 K'deki kinetik adsorpsiyonun pseudo ikinci derece kinetik modellemesi (Daireler deneysel verileri, çizgiler pseudo ikinci derece kinetik modelinin verileri göstermektedir).

RR 120'nin 303 K sıcaklığında adsorpsiyon kinetiğini açıklamak için, Logistik model ve Pseudo ikinci derece kinetik model sonuçları sırasıyla Şekil 4.12 ve 13'te gösterilmiştir. Ortam sıcaklığı 303 K'de boya konsantrasyonu 25 mg/L'den 200 mg/L'ye çıkartıldığı zaman adsorpsiyon miktarı 20,45 mg/g'dan 83,96 mg/g'a artmıştır (Tablo 4.3). Şekil 4.12'de açıkça görüldüğü gibi Logistik model tüm boya konsantrasyonları ve bütün etkileşim zamanında elde edilen deneysel verilerle mükemmel uyum sağlamıştır.



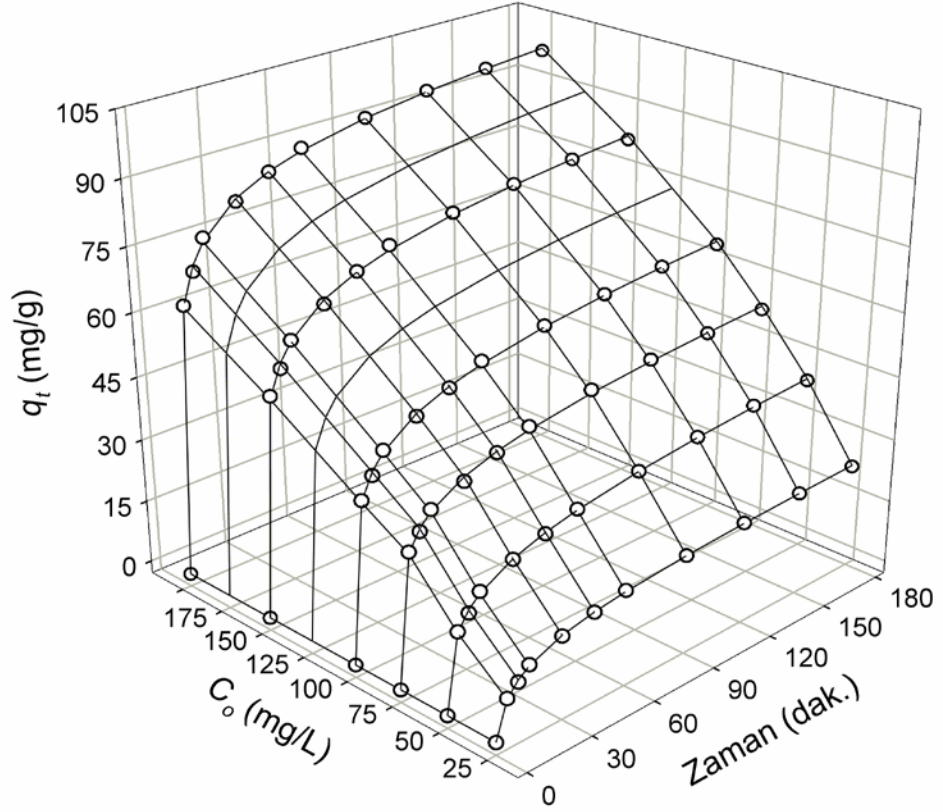
Şekil 4.12. RR 120'nin *C. contraria* ile 303 K'deki kinetik adsorpsiyonunun Logistik modellemesi (Daireler deneysel verileri, çizgiler Logistik model verilerini göstermektedir).

RR 120'nin 303 K sıcaklıkta deneysel kinetik verilerin Pseudo ikinci derece kinetik modellemesi Şekil 4.13'te gösterilmiştir. Bu model düşük boya konsantrasyonlarında (25, 50 ve 75 mg/L RR 120) iyi uyum sağlamışken yüksek boya konsantrasyonlarında sapmalar görülmüştür (Şekil 4.13).



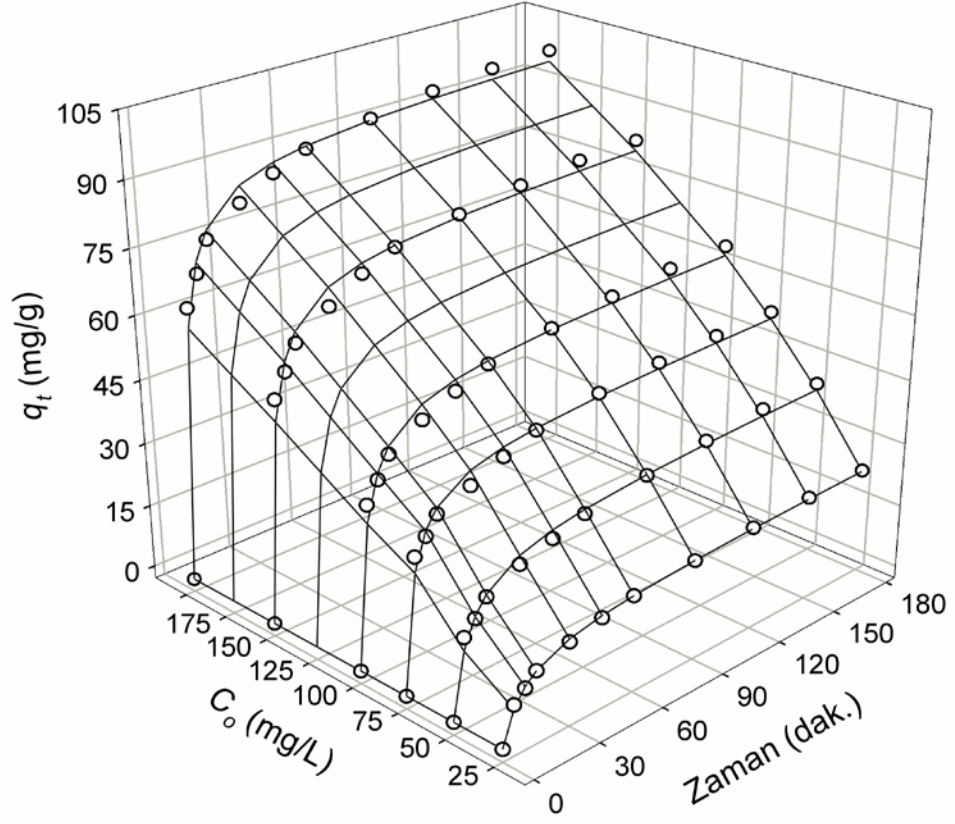
Şekil 4.13. RR 120'nin *C. contraria* ile 303 K'deki kinetik adsorpsiyonun Pseudo ikinci derece kinetik modellemesi (Daireler deneysel verileri, çizgiler Pseudo ikinci derece kinetik modelinin verileri göstermektedir).

RR 120'nin 308 K sıcaklığında adsorpsiyon kinetiğini açıklamak için, Logistik model ve Pseudo ikinci derece kinetik model sonuçları sırasıyla Şekil 4.14 ve 15'te gösterilmiştir. Ortam sıcaklığı 308 K'de boya konsantrasyonu 25 mg/L'den 200 mg/L'ye çıkartıldığı zaman adsorpsiyon miktarı 21,70 mg/g'dan 96,34 mg/g'a artmıştır (Tablo 4.3). Şekil 4.14'te açıkça görüldüğü gibi Logistik model tüm boya konsantrasyonları ve bütün etkileşim zamanında elde edilen deneysel verilerle mükemmel uyum sağlamıştır.



Şekil 4.14. RR 120'nin *C. contraria* ile 308 K'deki kinetik adsorpsiyonunun Logistik modellemesi (Daireler deneysel verileri, çizgiler Logistik model verilerini göstermektedir).

RR 120'nin 308 K sıcaklıkta deneysel kinetik verilerin Pseudo ikinci derece kinetik modellemesi Şekil 4.15'te gösterilmiştir. Bu model düşük boya konsantrasyonlarında (25, 50 ve 75 mg/L RR 120) iyi uyum sağlamışken yüksek boya konsantrasyonlarında sapmalar görülmüştür (Şekil 4.15).

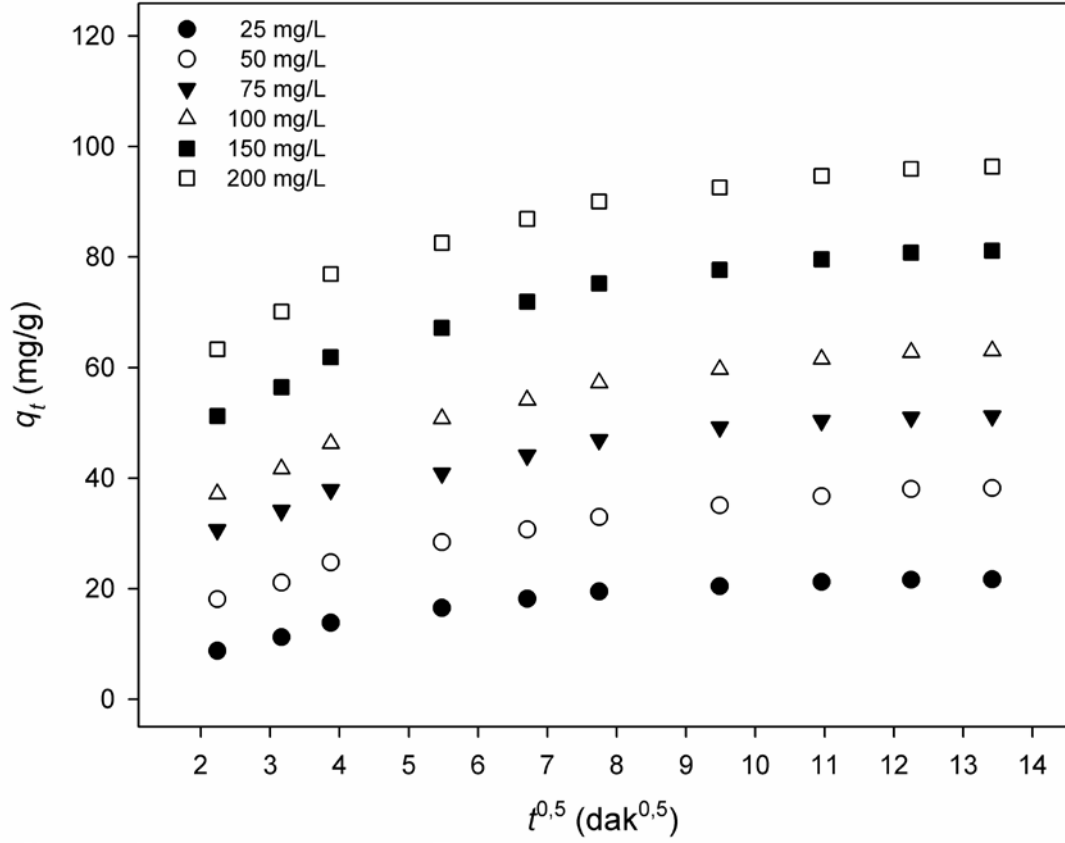


Şekil 4.15. RR 120'nin *C. contraria* ile 308 K'deki kinetik adsorpsiyonun Pseudo ikinci derece kinetik modellemesi (Daireler deneysel verileri, çizgiler Pseudo ikinci derece kinetik modelinin verileri göstermektedir).

Boyar maddenin çözültiden adsorbent parçacıkların üzerine geçmesi birkaç aşamada gerçekleşmektedir. Bu aşamalar; film veya yüzeysel difüzyon, por difüzyon, yüzey difüzyonu ve yüzey porlarındaki adsorpsiyonu içermektedir (Weber ve Morris, 1963; Çelekli vd., 2011). Intra-partikül difüzyon modeli; adsorpsiyon kinetiğini etkileyen adımların kontrol mekanizmaları ve oranı hakkında bilgi elde etmek için deneysel verilere uygulanmıştır (Weber ve Morris, 1963).

RR 120'nin *C. contraria* ile adsorpsiyonunun intra-partikül difüzyon modellemesi Şekil 4.16'da gösterilmiştir. Eğer q_t ile $t^{0.5}$ arasında deneysel ve model verileri arasında orjinden geçen doğrusal bir eğri ortaya çıkarsa, adsorpsiyon işleminin

yalnızca intrapartikül difüzyon tarafından kontrol edildiği düşünülür (Weber ve Morris, 1963).



Şekil 4.16. *Chara contraria* ile Reactive Red 120 adsorpsiyonunun intra-partikül difüzyon modellemesi.

Çalışma sonuçları Şekil 4.16'da açıkça görüldüğü gibi, hem orjinden hem de doğrusal tek bir eğri bulunmamıştır. RR 120'nin adsorpsiyonunda makro alg üzerinde birden fazla mekanizma rol oynamıştır (Şekil 4.16). Adsorpsiyon işleminin ilk kısmı, adsorbent yüzeyinin dışına olan boya moleküllerinin difüzyonunu ifade etmektedir. İkinci kısmı ise adsorpsiyon çözeltisinde boya konsantrasyonunun çok azalması nedeniyle adsorpsiyon denge aşamasına girmiştir. Benzer sonuçlar literatürde de mevcuttur (Mane vd., 2007; Lakshmi vd., 2009; Çelekli vd., 2010b).

4.10. Aktivasyon Parametreleri

Arrhenius eşitliği, Pseudo ikinci derece oran sabiti kullanılarak *C. contraria* üzerinde RR 120'nin adsorpsiyonu için aktivasyon enerjisini (E_a) belirlemek için kullanılmıştır (Anirudhan ve Radhakrishnan, 2008). Arrhenius eşitliği aşağıda yazılmıştır.

$$\ln \cdot k = \ln \cdot A - \frac{E_a}{RT} \quad (15)$$

k : pseudo ikinci derece oran sabiti

A : Arrhenius sabiti

E_a : aktivasyon enerjisi (kJ /mol)

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

T : Mutlak sıcaklık (Kelvin)

Aktivasyon enerjisinin (E_a) büyüklüğü adsorpsiyon işleminin fiziksel mi yoksa kimyasal mı gerçekleştiği hakkında bilgi vermektedir. Fiziksel adsorpsiyon için düşük enerji (5–40 kJ /mol) gerektirmektedir. Kimyasal adsorpsiyon ise fiziksel adsorpsiyona göre daha güçlü kuvvetler içermektedir, dolayısıyla yüksek aktivasyon enerjisi (40–800 kJ/mol) gerektirmektedir. *C. contraria* ile RR 120'nin gideriminde aktivasyon enerjisi 33,74 kJ/mol'dur. Dolayısıyla çalışılan reaktif azo boyar maddenin adsorpsiyonun genellikle fiziksel olduğunu göstermiştir.

Aynı zamanda Eyring eşitliği (Rooney, 1995), RR 120'nin *C. contraria* ile adsorpsiyonununda aktivasyon parametrelerini belirlemek için kullanılmıştır. Eyring eşitliği aşağıda verilmiştir.

$$\ln \frac{k}{T} = \left(\ln \frac{k_b}{h} + \frac{\Delta S}{R} \right) - \frac{\Delta H}{RT} \quad (16)$$

k : pseudo ikinci derece oran sabiti

k_b : Boltzman sabiti : ($1,3807 \times 10^{-23}$ J/K)

h : Plank sabiti ($6,6261 \times 10^{-34}$ Js)

ΔH^0 : Standart entalpi (kJ/mol)

ΔS^0 : Entropi değişimi (kJ/mol K)

Çalışma sonucunda ΔH^0 31,22 kJ/mol olarak bulunmuş ve adsorpsiyon sürecinin endotermik olduğunu göstermektedir. ΔS^0 değeri ise 0,190 kJ /mol K olarak bulunmuş ve RR 120'nin adsorpsiyonu için makro algin afinitesini göstermektedir. Serbest enerji değişimi (ΔG^0), $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ eşitliği kullanılarak elde edilmiştir. ΔG^0 değeri, 298 K'de -25,40 kJ/mol, 303 K'de -26,35 kJ/mol, 308 K'de -27,30 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Sonuçlar RR 120'nin adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden gerçekleşen bir süreç olduğunu göstermektedir.

Padmavathy (2008) yaptığı çalışmada ΔH^0 ve ΔG^0 değerini negatif bulmuş ve sürecin ekzotermik olduğunu ve kendiliğinden gerçekleştiğini açıklamıştır. Tabak vd. (2010) yaptıkları çalışma sonucunda ΔH değerini 30,38 kJ/mol olarak bulmuşlar ve adsorpsiyon sürecinin endotermik olduğunu rapor etmişlerdir. ΔS değerinin (111,69 J/mol K) pozitif olması ise çözültide rasgeleliğin arttığını göstermektedir. Negatif ΔG , pozitif ΔH ve ΔS değerleri, adsorpsiyon süreci üzerinde entalpiden çok entropinin daha dikkat çekici bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir.

4.11. Adsorpsiyon Termometrik Parametreleri

Standart serbest enerji değişimi (ΔG^0 kJ/mol), entalpi değişimi (ΔH^0 kJ/mol) ve entropi değişimi (ΔS^0 J/mol/K) adsorpsiyon işlemi ile ilintili olan termodinamik parametrelerdir. Bu parametreler adsorpsiyon mekanizmasını açıklamak için kullanılmıştır. Adsorpsiyon termodinamik parametreleri aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_L \quad (17)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (18)$$

T : Mutlak sıcaklık (Kelvin)

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

Yukarıdaki eşitlik yardımı ile bulunan K_L aşağıdaki denkleme yerleştirilerek adsorpsiyonun Gibbs serbest enerjisi bulunur (Liu vd., 2008). Çalışma sonucunda elde edilen termodinamik parametre değerleri Tablo 4.4'te verilmiştir.

Tablo 4.4. Termodinamik parametreler

Sıcaklık	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (kJ/mol K)
298 K	-26,20	36,61	0,211
303 K	-27,39		
308 K	-28,31		

Serbest enerji değişimi (ΔG^0), -20 ve 0 kJ/mol arasında bir değer aldığı fiziksel adsorpsiyon, -80 ve -400 kJ/mol arasında bir değer aldığı ise kimyasal adsorpsiyon gerçekleşmektedir (Liu vd., 2008). Hesaplanan ΔG^0 değeri, ortam sıcaklığı 308 K'den 298 K'e azaldıkça, $-28,31$ kJ/mol'den $-26,20$ kJ/mol'e düşmektedir. ΔG^0 değerlerine göre, adsorpsiyon süreci başlıca fiziksel adsorpsiyon ve kısmen kimyasal adsorpsiyon tarafından kontrol edilmektedir. Tablo 4.4'teki negatif ΔG^0 değeri, adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden gerçekleşen bir süreç olduğunu göstermektedir. Pozitif ΔH^0 değeri ($36,61$ kJ/mol), adsorpsiyon sürecinin endotermik olduğunu göstermektedir. ΔS^0 değeri ($0,211$ kJ/mol K) ise, *C. contraria* parçacıklarının afinitesini göstermektedir.

4.12. Desorpsiyon çalışmaları

C. contraria'nın desorpsiyon yeteneği farklı pH değerlerinde (pH 8, 9, 10 ve 11) çalışılmıştır. Çalışma sonuçları göstermiştir ki, desorpsiyon yüzdesi pH değeri ile doğrudan ilişkilidir. Desorpsiyon çözelti pH değeri 8'den pH 11'e yükseldiği zaman, desorpsiyon yüzdesi % 16,51'den % 31,62'e artmıştır. Yüksek pH değerlerinde, ortamda OH^- iyonlarının sayısı çoğaldığı için, elektrostatik itme gücünden dolayı anyonik boya moleküllerinin desorpsiyonunu desteklemektedir (Padmavathy, 2008; Demirbas, 2009; Salleh vd., 2011). En iyi desorpsiyon pH 11'de gerçekleşmiştir. Adsorbent yüzeyi ile boya molekülü arasındaki etkileşim sonucunda güçlü bağlar ve zayıf bağlar oluşmaktadır. Oluşan bağa göre desorpsiyon durumu değişmektedir. Desorpsiyon çalışmaları, adsorpsiyon sürecinin geri dönüşümlü olup olmadığını hakkında bilgi verdiği için önemlidir (Salleh vd., 2011). Çalışma, *C. contraria* ile RR 120 molekülleri arasındaki etkileşimin güçlü ve zayıf bağlar oluşturduğunu

göstermiştir. Çalışma, daha önce yapılan *C. contraria* ile Lanaset Red G'nin giderimiyle karşılaştırıldığında, RR 120 ile olan desorpsiyon yüzdesinin daha az olduğu görülmektedir.

BÖLÜM 5

SONUÇLAR

Çalışma sonucunda ortaya çıkan önemli sonuçlar;

- Tekstil, boya, gıda, kağıt, deri, plastik ve kozmetik endüstrilerinden çıkan atık sulardaki boyar maddeler ve pigmentler giderek artan boyutlarda ekosistemi tehdit etmektedir. Yer altı ve yer üstü sularının yaşatılması ve kullanımı için, suların kontaminasyonunun önlenmesi, boya ve boyar maddelerin uzaklaştırılması gerekmektedir. Tekstil endüstrisinde sıklıkla kullanılan bir boyar madde olan RR 120, suda kolay çözünebilmekte ve yapısındaki azo bağları ($-N=N-$) nedeniyle doğada kolay kolay biyodegradasyona uğramamaktadır. Bu yüzden sulardan reaktif azo boyar maddelerin temizlenmesi, arıtılması gerekmektedir. Bu amaç doğrultusunda makroskobik bir alg olan *C. contraria* adsorbent olarak kullanılarak, RR 120'nin sulu çözeltiden uzaklaştırılması gerçekleştirilmiştir.
- Adsorbentin adsorpsiyon öncesi ve adsorpsiyon sonrası FTIR-ATR analizi yapılmıştır. Adsorpsiyondan sorumlu fonksiyonel grupları belirlenmiştir. FTIR-ATR spektrum sonucunda RR 120 boyar maddesinin adsorpsiyonundan amin ve amid gruplarının sorumlu olduğunu göstermiştir.
- Adsorpsiyon işlemini, adsorbentin parçacık büyüklüğü, miktarı, başlangıç pH değeri, tuzun etkisi, sıcaklığın etkisi, başlangıç boya konsantrasyonu ve etkileşim zamanı önemli derecede ($p<0,01$) etkilemiştir.
- Adsorbentin en küçük parçacık büyüklüğünde (125–250 μm) adsorpsiyon işlemi daha iyi gerçekleşmiştir.
- RR 120'nin adsorpsiyonu 1 g/L adsorbent miktarında artmıştır.
- Adsorbent en fazla boya molekülünü pH 1'de adsorbe etmiştir.

- Adsorpsiyon çözeltilisinin tuz konsantrasyonu arttıkça, adsorpsiyon miktarı azalmıştır.
- Ortam sıcaklığı arttıkça (298 K'den 308 K'e), adsorbent tarafından tutulan boya miktarıda artmıştır. Adsorpsiyon işleminin endotermik olduğunu göstermiştir.
- Başlangıç boya konsantrasyonu arttıkça, birim makro alg başına tutulan boya miktarı da önemli oranda ($p < 0,01$) artmıştır.
- *C. contraria* çalışmanın ilk 60 dakikasında boyanın büyük miktarını adsorbe etmiş, daha sonra adsorpsiyon giderek azalmış ve statik dengeye ulaşana kadar devam etmiştir.
- Korelasyon katsayısı ve hata fonksiyonları sonuçlarına göre, RR 120'nin adsorpsiyonu için Freundlich modelinin daha uygun olmuştur.
- Düşük SSE ve yüksek R^2 değerlerine sahip olan Logistik model tüm sıcaklıklarda deneysel kinetik verileri mükemmel şekilde tanımlamaktadır.
- Arrhenius eşitliği kullanılarak bulunan aktivasyon enerjisi (33,74 kJ/mol) adsorpsiyon işleminin fiziksel gerçekleştiğini göstermiştir.
- Eyring eşitliği kullanılarak bulunan pozitif ΔH^0 değeri (31,22 kJ/mol) adsorpsiyon sürecinin endotermik olduğunu göstermiştir.
- Termodinamik çalışma sonuçlarına göre, negatif ΔG^0 değeri adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden gerçekleşen bir süreç olduğunu göstermiştir.
- Desorpsiyon en fazla pH 11'de gerçekleşmiştir.
- Çevreye dost bir işlem olarak *C. contraria* ile RR 120'nin uzaklaştırılmasında büyük bir potansiyel elde edilmiştir.

BÖLÜM 6

ÖNERİLER

Çalışmadan çıkan sonuçlara göre birtakım önerilerde bulunabiliriz;

- *C. contraria* makro algı sulu ortamdan RR 120'nin uzaklaştırılmasında önemli bir potansiyele sahiptir. Bu nedenle daha sonra yapılacak olan orta ve büyük ölçekte algın arıtım koşullarının belirlenmesi gerekmektedir.
- Bu makro alg alkali sularda bolca bulunur ve kolay elde edilebilir olması nedeniyle alternatif ucuz bir adsorbent olarak kullanılabilir. Böylece, düşük maliyette adsorbent ile atık suların arıtılması hem ülke ekonomisine büyük katkı sağlayacak, hem de doğal bir adsorbentin arıtımda kullanılması ekolojik dengenin korunmasında önemli rol oynayacaktır.
- Sanayi şehri Gaziantep'te tekstil boyalarının atık sulardan uzaklaştırılması hem çevre hemde sağlık sorunlarının engellenmesi için çok önemlidir.

KAYNAKLAR

- Aerosol ve Particulate Research Lab. 2006. Adsorption. Reading: Chap12.
www.ees.ufl.edu/homepp/cywu/ENV4121/adsorption.ppt
- Akar, S.T., Özcan, A.S., Akar, T., Özcan, A. ve Kaynak, Z. (2009). Biosorption of a reactive textile dye from aqueous solutions utilizing an agro-waste. *Desalination* **249**, 757–761.
- Aksu, Z., Çalik, A., Dursun, A.Y., Demircan, Z. (1999). Biosorption of iron(III)–cyanide complex anions to *Rhizopus arrhizus*: application adsorption of isotherms. *Process Biochemistry* **34**, 483–491.
- Aksu, Z. (2001). Biosorption of reactive dyes by dried activated sludge: equilibrium and kinetic modelling. *Biochemical Engineering* **7**, 79–84.
- Aksu, Z. (2005). Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. *Process Biochemistry* **40**, 997–1026.
- Aksu, Z. ve Çağatay, Ş.Ş. (2006). Investigation of biosorption of Gemazol Turquoise Blue-G reactive dye by dried *Rhizopus arrhizus* in batch and continuous systems. *Separation and Purification Technology* **48**, 24–35.
- Aksu, Z. ve Tezer, S. (2000). Equilibrium and kinetic modeling of biosorption of Remazol Black B by *Rhizopus arrhizus* in a batch system: effect of temperature. *Process Biochemistry* **36**, 431–439.
- Aksu, Z. ve Tezer, S. (2005). Biosorption of reactive dyes on the green alga *Chlorella vulgaris*. *Process Biochemistry* **40**, 1347–1361.
- Al-Degs, Y.S., El-Barghouthi, M.I., El-Sheikh, A.H. ve Walker, G.M. (2008). Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. *Dyes and Pigments* **77**, 16–23.
- Algaebase, (2012). <http://www.algaebase.org/search/species/detail/?species>
- Anirudhan, T.S. ve Radhakrishnan, P.G. (2008). Thermodynamics and kinetics of adsorption of Cu (II) from aqueous solutions onto a new cation exchange

- derived from tamarind fruit shell. *Journal of Chemical Thermodynamic* **40**, 702–709.
- Aravindhnan, R., Rao, J.R. ve Nai, B.U. (2007). Removal of basic yellow dye from aqueous solution by sorption on green alga *Caulerpa scalpelliformis*. *Journal of Hazardous Materials* **142**, 68–76.
- Arıca, M.Y. ve Bayramoğlu, G. (2007). Biosorption of Reactive Red-120 dye from aqueous solution by native and modified fungus biomass preparations of *Lentinus sajor-caju*. *Journal of Hazardous Materials* **149**, 499–507.
- Arief, V.O., Trilestari, K., Sunarso, J., Indraswati, N. ve Ismadji, S. (2008). Recent progress on biosorption of heavy metals from liquids using low cost biosorbents: characterization, biosorption parameters and mechanism studies: A review. *Clean* **36**, 937–962.
- Balcı, B., 2007. Atık sulardan tekstil boyar maddelerinin sürekli ve kesikli sistemlerde ağaç kabuğu (*Eucalyptus camaldulensis*) kullanılarak adsorpsiyon ile giderilmesi. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı.
- Bayramoğlu, G. ve Arıca, M.Y. (2007). Biosorption of benzidine based textile dyes “Direct Blue 1 and Direct Red 128 using native and heat-treated biomass of *Trametes versicolor*. *Journal of Hazardous Materials* **143**, 135–143.
- Bhatnagar, A. ve Sillanpää, M. (2010). Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment—A review. *Chemical Engineering Journal* **157**, 277–296.
- Bekçi, Z., Seki, Y. ve Cavas, L. (2009). Removal of malachite green by using an invasive marine alga *Caulerpa racemosa* var. *cylindracea*. *Journal of Hazardous Materials* **161**, 1454–1460.
- Bellinger, E.G. ve Sigeo, D.C. (2010). Freshwater Algae: identification and use as bioindicators. Wiley-Blackwell, Sayfa: 285.
- Chang, J.S., Law, R. ve Chang, C.C. (1997). Biosorption of lead, copper and cadmium by biomass of *Pseudomonas aeruginosa* PU21. *Water Research* **31**, 1651–1658.
- Chen, H., Zhao, J., Wu, J. ve Dai, G. (2011). Isotherm, thermodynamic, kinetics and adsorption mechanism studies of methyl orange by surfactant modified silkworm exuviae, *Journal of Hazardous Materials* **192**, 246–254.

- Chu, H.C. ve Chen, K.M. (2002). Reuse Of Activated Sludge Biomass: I. Removal Of Basic Dyes On Biomass. *Process Biochemistry* **37**, 1129–1134.
- Crini, G. ve Peindy, H.N. (2006). Adsorption of C.I. Basic Blue 9 on cyclodextrin-based material containing carboxylic groups. *Dyes and Pigments* **70**, 204–211.
- Crini, G. (2008). Kinetic and equilibrium studies on the removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption onto a cyclodextrin polymer. *Dyes and Pigments* **77**, 415–426.
- Çelekli, A., İlgün, G. ve Bozkurt, H. (2012). Sorption equilibrium, kinetic, thermodynamic, and desorption studies of Reactive Red 120 on *Chara contraria*. *Chemical Engineering Journal* **191**, 228–235.
- Çelekli, A., Balcı, M. ve Bozkurt, H. (2008). Modelling of Scenedesmus obliquus; function of nutrients with modified Gompertz model. *Bioresource Technology* **99**, 8742–8747.
- Çelekli, A., Yavuzatmaca, M. ve Bozkurt, H. (2009a). Kinetic and equilibrium studies on biosorption of reactive red 120 from aqueous solution on *Spirogyra majuscula*. *Chemical Engineering Journal* **152**, 139–145.
- Çelekli, A., Yavuzatmaca, M., Beyazçiçek, E. ve Bozkurt, H. (2009b). Effect of initial reactive red 120 concentrations on the biomass production and dye uptake by *Spirulina platensis*. *Fresenius Environmental Bulletin* **18**, 994–998.
- Çelekli, A. ve Yavuzatmaca, M. (2009c). Predictive modeling of biomass production by *Spirulina platensis* as function of nitrate and NaCl concentrations. *Bioresource Technology* **100**, 1847–1851.
- Çelekli, A., Yavuzatmaca, M. ve Bozkurt, H. (2010a). Modeling the Removal of Reactive Red 120 on *Pistachio Husk*. *Clean* **38 (2)**, 173–180.
- Çelekli, A., Yavuzatmaca, M. ve Bozkurt, H. (2010b). An eco-friendly process: Predictive modelling of copper adsorption from aqueous solution on *Spirulina platensis*. *Journal of Hazardous Materials* **173**, 123–129.
- Çelekli, A., Kapı, M., Öztürk, B., İlgün, G. ve Bozkurt, H. (2011). Maxilon Red GRL'nin Ceviz kabuğu ile uzaklaştırılması; X. *Ulusal Ekoloji ve Çevre Kongresi*, Çanakkale.
- Çelekli, A., İlgün, G., Kapı, M., Öztürk, B. ve Bozkurt, H. (2012). Reaktif Red 120'nin Fil dışkısı ile giderimi. *Ekoloji 2012 Sempozyumu*, Kilis.

- Dalgıç, A.C. (1998). Biogas production from olive residue, A Ph.D. Thesis, Department of Food Engineering, Gaziantep University.
- Demirbaş, A. (2009). Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: A review. *Journal of Hazardous Materials* **167**, 1–9.
- Demirbaş, E., Dizge, N., Sulak, M.T. ve Kobya, M. (2009). Adsorption kinetics and equilibrium of copper from aqueous solutions using hazelnut shell activated carbon. *Chemical Engineering Journal* **148**, 480–487.
- Doğan, M., Alkan, M., Demirbaş, Ö., Özdemir, Y. ve Özmetin, C. (2006). Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal* **124**, 89–101.
- Doğan, M., Karaoğlu, M.H. ve Alkan, M. (2009). Adsorption kinetics of maxilon yellow 4GL and maxilon red GRL dyes on kaolinite. *Journal of Hazardous Materials* **165**, 1142–1151.
- Doğan, M., Özdemir, Y. ve Alkan, M. (2007). Adsorption kinetics and mechanism of cationic methyl violet and methylene blue dyes onto sepiolite. *Dyes and Pigments* **75**, 701–713.
- Dönmez, G. ve Aksu, Z. (2002). Removal of chromium (VI) from wastewaters by *Dunaliella* species. *Process Biochemistry* **38**, 751–762.
- Dönmez, G.Ç., Aksu, Z., Öztürk, A. ve Kutsal, T. (1999). A comparative study on heavy metal biosorption characteristics of some algae. *Process Biochemistry* **34**, 885–892.
- Dubinin, M.M. ve Radushkevich, L.V. (1947) The equation of the characteristic curve of the activated charcoal, *Proc. Acad. Sci. USSR Phys. Chem. Sect.* **55**, 331–337.
- El-Khaiary, M.I., Malash, G.F. ve Ho, Y.S. (2010). On the use of linearized pseudo-second-order kinetic equations for modeling adsorption systems. *Desalination* **257**, 93–101.
- Freundlich, H. (1906) Adsorption in solution. *Physical and Chemical Society* **40**, 1361–1368.
- Foo, K.Y. ve Hameed, B.H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal* **156**, 2–10.

- Gadd, G.M. (2008). Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **84**, 1–143.
- Gupta, V.K., Shrivastava, A.K. ve Jain, N. (2001). Biosorption of Chromium (VI) from aqueous solutions by green algae *Spirogyra* species. *Water Research* **35**, 4079–4085.
- Gupta, V.K. ve Suhas (2009). Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. *Journal of Environmental Management* **90**, 2313–2342.
- Güngörmedi, G., Şaşmaz, S., Aytar, P., Gedikli, S., Ünal, A., Çabuk, A. ve Kolankaya, N. (2009). *Trametes versicolor* biyokütlesi ile Reaktif Red 198 Boyar maddesinin Biyosorpsiyonu. *Journal of Engineering and Architecture Faculty of Eskişehir Osmangazi University* Cilt: XXII, Sayı:2.
- Hai-ling, W., Zheng-hao, F., Jin-long, C., Quan-xing, Z. ve Yan-hua, X. (2007). Adsorption thermodynamics and kinetic investigation of aromatic amphoteric compounds onto different polymeric adsorbents. *Journal of Environmental Sciences* **19**, 1298–1304.
- Hameed, B.H., Ahmad, A.A. ve Aziz, N. (2009). Adsorption of reactive dye on palm-oil industry waste: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Desalination* **247**, 551–560.
- Hameed, B.H. ve El-Khaiary, M.I. (2008). Sorption kinetics and isotherm studies of a cationic dye using agricultural waste: broad bean peels. *Journal of Hazardous Materials* **154**, 639–648.
- Han, R., Han, P., Cai, Z., Zhao, Z. ve Tang, M. (2008). Kinetics and isotherms of neutral red adsorption on peanut husk. *Journal of Environmental Science* **20**, 1035–1041.
- Han, R., Zhang, J., Han, P., Wang, Y., Zhao, Z. ve Tang, M. (2009). Study of equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters about methylene blue adsorption onto natural zeolite. *Chemical Engineering Journal* **145**, 496–504.
- Ho, Y.S. ve McKay, G. (1999). Pseudo second-order model for sorption processes. *Process Biochemistry* **34**, 451–465.
- Jesus, A.M.D., Romão, L.P.C., Araújo, B.R., Costa, A.S. ve Marques, J.J. (2011). Use of humin as an alternative material for adsorption/desorption of reactive dyes. *Desalination* **274**, 13–21.

- John, D.M., Whitton, B.A. ve Brook, J.A. (2002). The freshwater algal flora of the British Isles. 1st edn. Cambridge University Press, Cambridge, sayfa:702.
- Karaca, S. ve Elmacı, N. (2011). A computational study on the excited state properties of a cationic cyanine dye: TTBC. *Computational and Theoretical Chemistry* **964**, 160–168.
- Karim, A.B., Mounir, B., Hachkar, M., Bakasse, M. ve Yaacoubi, A. (2009). Removal of Basic Red 46 dye from aqueous solution by adsorption onto Moroccan clay. *Journal of Hazardous Materials* **168**, 304–309.
- Keskinkan, O., Goksu, M. Z. L., Yuceer, A., Basibuyuk, M. ve Forster, C. F. (2003). Heavy Metal Adsorption Characteristics Of A Submerged Aquatic Plant (*Myriophyllum spicatum*). *Process Biochemical* **39**, 179–183.
- Keskinkan, O., Goksu, M.Z.L., Basibuyuk, M. ve Forster, C.F. (2004). Heavy metal adsorption properties of a submerged aquatic plant (*Ceratophyllum demersum*). *Bioresource Technology* **92**, 197–200.
- Kittinaovarat, S., Kansomwan, P. ve Jiratumnukul, N. (2010). Chitosan/modified montmorillonite beads and adsorption Reactive Red 120. *Applied Clay Science* **48**, 87–91.
- Kumar, K.V. ve Porkodi, K. (2007). Mass transfer, kinetics and equilibrium studies for the biosorption of methylene blue using *Paspalum notatum*. *Journal of Hazardous Materials* **146**, 214–226.
- Kumar, K.V., Ramamurthi, V. ve Sivanesan, S. (2006). Biosorption of malachite green, a cationic dye onto *Pithophora* sp., a freshwater alga. *Dyes and Pigments* **69**, 102–107.
- Lakshmi, U.R., Srivastava, V.C., Mall I.D. ve Lataye, D.H. (2009). Rice husk ash as an effective adsorbent: Evaluation of adsorptive characteristics for Indigo Carmine dye. *Journal of Environmental Management* **90**, 710–720.
- Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica, and platinum. *Journal of American Chemical Society* **40**, 1361–1368.
- Lata, H., Garg, V.K. ve Gupta, R.K. (2007). Removal of a basic dye from aqueous solution by adsorption using *Parthenium hysterophorus*: An agricultural waste. *Dyes and Pigments* **74**, 653–658.
- Levin, M., Wiklund, P. ve Arwin, H. (2009). Adsorption and film growth of N-methylamino substituted triazoles on copper surfaces in hydrocarbon media. *Applied Surface Science* **254**, 1528–1533.

- Lian, L., Guo, L. ve Guo C. (2009). Adsorption of Congo red from aqueous solutions onto Ca-bentonite. *Journal of Hazardous Materials* **161**, 126–131.
- Lin, S.H., Lai, S.L. ve Leu, H.G. (2000). Removal of heavy metals from aqueous solution by chelating resin in a multistage adsorption process. *Journal of Hazardous Materials B76*, 139–153.
- Liu, Y. ve Liu, Y.J. (2008). Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics. *Separation and Purification Technology* **61**, 229–242.
- Mane, V.S., Mall, I.D. ve Srivastava, V.C. (2007). Kinetic and equilibrium isotherm studies for the adsorptive removal of Brilliant Green dye from aqueous solution by rice husk ash. *Journal of Environmental Management* **84**, 390–400.
- Mehta, S.K. ve Gaur, J.P. (2005). Use of algae for removing heavy metal ions from wastewater: progress and prospects. *Critical Reviews in Biotechnology* **25**, 113–152.
- Naveen, N., Saravanan, P., Baskar, G. ve Renganathan, S. (2011). Equilibrium and kinetic modeling on the removal of Reactive Red 120 using positively charged *Hydrilla verticillata*. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **42**, 463–469.
- O'Mahony, T., Guibal, E. ve Tobin, J.M. (2002). Reactive dye biosorption by *Rhizopus arrhizus* biomass. *Enzyme and Microbial Technology* **31**, 456–463.
- Onyancha, D., Mavura, W., Ngila, J. C., Ongoma, P. ve Chacha, J. (2008). Studies of chromium removal from tannery wastewaters by algae biosorbents, *Spirogyra condensata* and *Rhizoclonium hieroglyphicum*. *Journal of Hazardous Materials* **158**, 605–614.
- Oturkar C.C., Nemade H.N., Mulik P.M., Patole M.S., Hawaldar R.R. ve Gawai K.R. 2011. Mechanistic investigation of decolorization and degradation of Reactive Red 120 by *Bacillus lentus* BI377. *Bioresource Technology* **102**, 758–764.
- Ölmez, T. (2009). The optimization of Cr(VI) reduction and removal by electrocoagulation using response surface methodology. *Journal of Hazardous Materials* **162**, 1371–1378.

- Özdemir, G. ve Yapar, S. (2009). Adsorption and desorption behavior of copper ions on Na-montmorillonite: Effect of rhamnolipids and pH. *Journal of Hazardous Materials* **166**, 1307–1313.
- Özer A., Akaya G. ve Turabik M. (2005). Biosorption of Acid Red 274 (AR 274) on *Enteromorpha prolifera* in a batch system. *Journal Hazardous Materials* **126**, 119–127.
- Qiu, B., Cheng, X. ve Sun, D. (2012). Characteristics of cationic Red X-GRL biosorption by anaerobic activated sludge. *Bioresource Technology* **113**, 102–105.
- Padmavathy, V. (2008). Biosorption of nickel(II) ions by baker's yeast: Kinetic, thermodynamic and desorption studies. *Bioresource Technology* **99**, 3100–3109.
- Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R. ve Ahmad, A. (2010). Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. *Journal of Hazardous Materials* **177**, 70–80.
- Plazinski, W., Rudzinski, W. ve Plazinska, A. (2009). Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review. *Advances in Colloid and Interface Science* **152**, 2–13.
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R. ve Nigam, P. (2001). Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology* **77**, 247–255.
- Rooney, J.J. (1995). Eyring transition-state theory and kinetics in catalysis. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **96**, L1–L3.
- Salleh, M.A.M., Mahmoud, D.K., Karim, W.A.W.A. ve Idris, A. (2011). Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. *Desalination* **280**, 1–13.
- Sawyer, C. N. ve McCarty P. L. (1978). Chemistry For Environmental Engineering. *Mcgraw Hill Inc.*, Singapore, 519.
- Saratale, R.G., Saratale, G.D., Chang, J.S. ve Govindwar, S.P. (2011). Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: A review. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **42**, 138–157.
- Sederias, J. ve Colman, B. (2007). The interaction of light and low temperature on breaking the dormancy of *Chara vulgaris* oospores. *Aquatic Botany* **87**, 229–234.

- Sirinivasan, A. ve Viraraghavan, T. (2010). Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: A review. *Journal of Environmental Management* **91**, 1915–1929.
- Smith, J.M. (1981). *Chemical Engineering Kinetics*, McGraw-Hill International Book London.
- Sternberg, S.P.K. ve Dorn, R.W. (2002). Cadmium removal using *Cladophora* in batch, semi-batch and flow reactors. *Bioresource Technology* **81**, 249–255.
- Suteu, D., Malutan, T. ve Bilba, D. (2010). Removal of reactive dye Brilliant Red HE-3B from aqueous solutions by industrial lignin: Equilibrium and kinetics modeling. *Desalination* **255**, 84–90.
- Tabak, A., Baltas, N., Afsin, B., Emirik, M., Çağlar, B. ve Eren, E. (2010). Adsorption of Reactive Red 120 from aqueous solutions by cetylpyridinium-bentonite. *J Chemical Technology Biotechnology* **85**, 1199–1207.
- Tanrıverdi, B., 2010. *Chara contraria* ile Lanaset Red G'nin Arıtımı. Gaziantep Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji Bölümü.
- Wang, J. ve Chen, C. (2009). Biosorbents for heavy metals removal and their future. *Biotechnology in Advance* **27**, 195–226.
- Weber, W.J. ve Morris, J.C. (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division American Society of Civil Engineering* **89**, 31–59.
- Wehr, J.D. ve Sheath, R.G. (2003). *Freshwater Algae of North America: Ecology and Classification*. Academic Press **918**.
- Wilde, E.W. ve Benemann, J.R. (1993). Bioremoval of heavy metals by the use of microalgae. *Biotechnology Advances* **11**, 781–812.
- Vandevivere, P., Terras, C. ve Verstraete, W. (1999). Optimal treatment and rational reuse of water in textile industry. *Water Science and Technology* **39**, 81–88.
- Vijayaraghavan, K. ve Yun, Y.S. (2008). Biosorption of C.I. Reactive Black 5 from aqueous solution using acid-treated biomass of brown seaweed *Laminaria* sp. *Dyes and Pigments* **76**, 726–732.
- Volesky, B. ve Holan, Z.R. (1995). Biosorption of heavy metals. *Biotechnology progress* **11**, 235–250.

Volesky, B., Vieira, R. ve Weber, J. (1999). Biosorption of Cd and Cu by different types of *Sargassum* biomass. *Process Metallurgy* **9**, 473–482.

Zwietering, M.H., Jongenburger, I., Rombouts, F.M. ve Riet, K.V. (1990). Modeling of bacterial growth curve. *Applied and Environmental Microbiology* **56**, 1875–1881.