



T.C.

ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

MATEMATİK VE FEN BİLİMLERİ ANABİLİM DALI

KAHVE İLE SULU ÇÖZELTİDE BULUNAN METİLEN MAVİSİ

BOYAR MADDESİNİN ADSORPSİYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ECEM TEKNE

Tez Danışmanı

DR. ÖĞR. ÜYESİ YELİZ ÖZÜDOĞRU

ÇANAKKALE – 2023



T.C.

ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

MATEMATİK VE FEN BİLİMLERİ ANABİLİM DALI

**KAHVE İLE SULU ÇÖZELTİDE BULUNAN METİLEN MAVİSİ BOYAR
MADDESİNİN ADSORPSİYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ECEM TEKNE

Tez Danışmanı

Dr. Öğr. Üyesi Yeliz ÖZÜDOĞRU

Bu çalışma, Bağımsız Araştırma Projesi (BAP) kurumu tarafından desteklenmiştir.

Proje No: FBA-2021-3746

ÇANAKKALE – 2023

T.C.
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



Ecem Tekne tarafından Dr. Öğr. Üyesi Yeliz ÖZÜDOĞRU yönetiminde hazırlanan ve **31/02/2023** tarihinde aşağıdaki jüri karşısında sunulan “**Kahve ile Sulu Çözeltilerde Bulunan Metilen Mavisi Boyar Maddesinin Adsorpsiyonu**” başlıklı çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü **Matematik ve Fen Bilimleri Anabilim Dalı**’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Dr. Öğr. Üyesi Yeliz ÖZÜDOĞRU
(Danışman)

Doç. Dr. Fatih DOĞAN

Prof. Dr. Kamil ŞİRİN

.....

.....

.....

Tez No : 10527075

Tez Savunma Tarihi : 31/02/2023

.....
DOÇ. DR. YENER PAZARCIK

Enstitü Müdürü

.././20..

ETİK BEYAN

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez Yazım Kuralları'na uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada; tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu, tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı, bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu, bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi taahhüt ve beyan ederim.

Ecem TEKNE

31/01/2023

TEŞEKKÜR

Bu tezin gerçekleştirilmesi için çalışmanın öncesinde ve çalışma süresi boyunca bıkmadan usanmadan bütün sorularımı cevaplayan ve sorunlarıma çözüm bulan, benden asla vazgeçmeyen, beni her zaman cesaretlendiren ve değerli bilgi birikimlerini ve deneyimlerini benden bir an olsun esirgemeyen saygı değer danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Yeliz ÖZÜDOĞRU'ya, çalışma süresince tüm zorlukları benimle birlikte göğüsleyen ve hayatımın her evresinde maddi ve manevi olarak bana destek olan öncelikle sevgili annem Nurdan TEKNE'ye ve babam Muzaffer TEKNE'ye, desteğini her zaman hissettiğim biricik abim Aykut TEKNE'ye ve bu çalışmayı yapmam da beni yüreklendiren ve destek olan müstakbel eşim Kadir Ömer Ekici'ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.”

Ecem TEKNE
Çanakkale, Ocak 2023

ÖZET

KAHVE İLE SULU ÇÖZELTİDE BULUNAN METİLEN MAVİSİ BOYAR MADDESİNİN ADSORPSİYONU

Ecem TEKNE

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Matematik ve Fen Bilimleri Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Yeliz ÖZÜDOĞRU

31/01/2023, 70

Bu çalışmada sulu çözeltide bulunan metilen mavisi boyar maddesinin giderimi için dört farklı çeşitteki atık kahve taveleri kullanılmıştır. Metilen mavisi boyar maddesinin gideriminin de atık su arıtımında da yüksek verim sağlayan bir yöntem olarak adsorpsiyon tercih edilmiştir. Çalışma da en yüksek verimin elde edildiği ortamın belirlenebilmesi için pH, süre, konsantrasyon ve sıcaklık gibi farklı adsorpsiyon etkileri denenmiştir. Elde edilen sonuçlar incelenerek en iyi izoterm modelinin belirlenmesinde Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri kullanılmıştır. FTIR ve SEM analizleri ile adsorpsiyon olayının yüzeyde meydana getirdiği değişimler incelenmiştir. Elde ettiğimiz sonuçlara göre, metilen mavisinin en yüksek adsorplama kapasitesinin dört farklı kahve grubu içinde Türk kahvesine ait olduğu görülmüştür. Türk kahvesi tavelerinin pH 7 değerinde 318 K'de 100 dakikada Langmuir izoterm modeline göre 67,14 mg/g maksimum adsorplama kapasitesine sahip olduğu belirlenmiştir. Sonuç olarak, dört farklı kahve grubu içerisinde, özellikle Türk kahvesi tavelerinin, sulu ortamda bulunan metilen mavisi boyar maddesinin gideriminde oldukça yüksek adsorplama kapasitesine sahip olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Atık Su Arıtımı, Adsorpsiyon, Metilen Mavisini, Adsorpsiyon İzotermi, Adsorpsiyon Kinetiği

ABSTRACT

ADSORPTION OF METHYLENE BLUE DYES IN AQUEOUS SOLUTION WITH COFFEE

Ecem TEKNE

Çanakkale Onsekiz Mart University

School of Graduate Studies

Master of Science Thesis in Mathematics and Science

Supervisor: Dr. Öğr. Üyesi Yeliz ÖZÜDOĞRU

31/01/2023, 70

In this study, four different types of waste coffee grounds were used for the removal of methylene blue dyestuff in aqueous solution. For the removal of methylene blue the adsorption method was used because it provides high efficiency from wastewater treatment methods. In the study, different adsorption effects such as pH, time, concentration and temperature were tested in order to determine the maximum efficiency. By examining the results obtained, Langmuir and Freundlich isotherm models were used to determine the best isotherm model. The changes caused by the adsorption on the surface were investigated by FTIR and SEM analysis. According to the results, it was observed that the highest adsorption capacity of methylene blue belonged to Turkish coffee among four different coffee groups. It has been determined that Turkish coffee grounds have a maximum adsorption capacity in four coffee groups and at pH 7, in 100 minutes at 318 K according to the Langmuir isotherm model was 67,14 mg/g. As a result, it was determined that among four different coffee groups, especially Turkish coffee grounds were quite effective in the removal of methylene blue dyestuff in the aquatic environment.

Keywords: Wastewater Treatment, Adsorption, Methylene Blue, Adsorption Isotherm, Adsorption Kinetics

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
JÜRİ ONAY SAYFASI.....	i
ETİK BEYAN.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
İÇİNDEKİLER	vi
SİMGELER ve KISALTMALAR.....	ix
TABLolar DİZİNİ.....	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
BİRİNCİ BÖLÜM	
GİRİŞ	
	1
1.1. Çevre Kirliliği	2
1.1.1. Toprak Kirliliği	3
1.1.2. Hava Kirliliği	3
1.1.3. Su Kirliliği	4
1.2. Atık Su Arıtım Yöntemleri	6
1.2.1. Kimyasal Arıtım Yöntemleri	8
Oksidasyon	9
Kimyasal Koagülasyon ve Flokülasyon	10
Elektroliz	12
1.2.2. Biyolojik Arıtım Yöntemleri	13
Aerobik Arıtım Yöntemi	14
Anaerobik Arıtım Yöntemi	15
1.2.3. Fiziksel Arıtım Yöntemleri	16
Izgara ve Elekler	17
Çöktürme Havuzları	17
Membran Filtrasyonu	18

Adsorpsiyon	18
1.3 Adsorpsiyon Mekanizması	19
1.3.1. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler	21
Yüzey Alanı	21
Adsorplanan Madde ve Çözücü Özellikleri	21
Ph	22
Sıcaklık	23
Karıştırma Hızı	24
1.4 Adsorpsiyon İzotermi	24
1.4.1. Langmuir İzotermi	26
1.4.2. Freundlich İzotermi	29
1.5 Adsorpsiyon Kinetiği	31
İKİNCİ BÖLÜM	
KURAMSAL ÇERÇEVE/ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	
ÜÇÜNCÜ BÖLÜM	
ARAŞTIRMA YÖNTEMİ/MATERYAL YÖNTEM	
3.1. Adsorbanın Hazırlanması	37
3.2. Reaktif ve Ekipman	37
3.3. Adsorpsiyon Çalışmaları	38
3.4. pH Denemeleri	39
3.5. Süre Denemeleri	39
3.6. Derişim Denemeleri	40
3.7. Biyokütlenin Karakterize Edilmesi	40
DÖRDÜNCÜ BÖLÜM	
ARAŞTIRMA BULGULARI	
4.1. pH Etkisinin Belirlenmesi	41
4.2. Süre Etkisinin Belirlenmesi	42

4.3. Adsorpsiyon İzotermi	44
4.4. FTIR Çalışmaları	50
4.5. SEM Çalışmaları	53
BEŞİNCİ BÖLÜM	55
SONUÇ ve ÖNERİLER	
KAYNAKÇA	58
ÖZGEÇMİŞ	I



SİMGELER VE KISALTMALAR

TÜİK	Türkiye İstatistik Kurumu
BAP	Bağımsız Araştırma Projesi
BOİ	Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı
MM	Metilen Mavisi
FeSO ₄ Cl	Demir (III) Kloro Sülfat
%	Yüzde oranı
g	Gram
m ³	Metreküp
CH ₃ COO ⁻	Asetat
CO ₂	Karbondioksit
q _{max}	Maksimum Adsorplama Kapasitesi
R ²	Korelasyon Katsayısı
rpm	Dakikadaki Karıştırma Hızı
L	Litre
ml	Mililitre
N	Freundlich İzotermide Adsorpsiyon Şiddetini Gösteren Sabit
K _f	Freundlich İzotermide Adsorpsiyon Kapasitesini Gösteren Sabit
C ₀	Boyar Maddenin Başlangıç Konsantrasyonu
C _e	Adsorpsiyon Sonrası Çözeltide Kalan Maddenin Konsantrasyonu
M	Molarite
q _e	Adsorbentin Birim Ağırlığı Başına Tuttuğu Madde Miktarı
Dk	Dakika
V	Çözeltinin Hacmi
H ₂ O ₂	Hidrojen Peroksit
H ₂	Hidrojen Molekülü
H ⁺	Hidrojen İyonu
OH ⁻	Hidroksit İyonu
Fe(OH) ₂	Demir(II) Hidroksit
Fe(OH) ₃	Demir(III) Hidroksit
a _L	Langmuir Sabiti
K _L	Adsorbatın Adsorptivitesine Bağlı Olan Sabit

B	Adsorbanın 1 Molü Başına Adsorpsiyonun Ortalama Serbest Enerji Sabiti
E	Polanyi Potansiyeli
R	İdeal Gaz Sabiti
J	Joule
T	Sıcaklık
q_s	Teorik Doygunluk Kapasitesi
q_t	Her Aralıktaki MM Alımı,
NaOCl	Sodyum Hipoklorit
ppm	Karışımdaki Toplam Madde Miktarının Milyonda Biri
Kcal	Kilokalori
FTIR	Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrometre
SEM	Scanning Electron Microscope

TABLULAR DİZİNİ

Tablo No	Tablo Adı	Sayfa No
Tablo 1	Metilen mavisi ve kahvenin kimyasal tanımlamaları	37
Tablo 2	Farklı markalardaki atık kahve tavelerinin farklı sıcaklıklardaki Langmuir ve Freundlich izotermlerinin parametreleri	48
Tablo 3	MM boyar maddesinin çeşitli adsorbentlerle yapılan adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması	49
Tablo 4	Farklı türlerdeki atık kahve tavelerinin FTIR sonuçlarında gözlenen fonksiyonel gruplar	53

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No	Şekil Adı	Sayfa No
Şekil 1	Tipik bir su arıtım tesisi	7
Şekil 2	Arıtma yöntemlerinin toplu olarak bulunduğu bir görsel	8
Şekil 3	Kimyasal arıtma yöntemlerinin şematize edilmiş bir gösterimi	9
Şekil 4	Biyolojik arıtma yöntemlerinin basit bir görselleştirilmesi	14
Şekil 5	Adsorpsiyon olayı	19
Şekil 6	Adsorpsiyon izoterm grafikleri	25
Şekil 7	Denkleme göre çizilen Langmuir izoterm grafiği	28
Şekil 8	Freundlich izoterm grafiği	30
Şekil 9	Yalancı birinci mertebe grafiği	32
Şekil 10	Yalancı ikinci mertebe grafiği	32
Şekil 11	Kalibrasyon doğrusu	38
Şekil 12	pH'ın metilen mavisinin adsorpsiyonu üzerine etkisi	42
Şekil 13	Atık kahve tavelerinin süreye bağlı q_t değerleri	43
Şekil 14	Dört farklı kahve telvesinin farklı konsantrasyonlarındaki 298 K (A), 308 K (B) ve 318 K (C)'de MM'nin adsorpsiyonların Langmuir izoterm eğrileri	45
Şekil 15	Dört farklı kahve telvesinin farklı konsantrasyonlarındaki 298 K (A), 308 K (B) ve 318 K (C)'de MM'nin adsorpsiyonların Freundlich izoterm eğrileri	46
Şekil 16	(A) Jacobs markalı kahve, (B) Tchibo markalı kahve, (C) Türk kahvesi ve (D) Anisah markalı kahvenin FTIR spektrumları	52
Şekil 17	Dört farklı çeşitteki atık kahve taveleriyle MM'sinin adsorpsiyondan önceki ve sonraki SEM ve EDX analizleri	54

BİRİNCİ BÖLÜM

GİRİŞ

Tüm dünyayla birlikte ülkemizde de durmadan gelişen sanayileşme ve teknoloji, kontrolsüz bir şekilde artan nüfusla birlikte çevreyi kirleten faktörler de giderek artmaktadır. Bu faktörlerden bazıları ağır metal ve boyar maddelerdir. Sulara karışan boyar maddelerin giderimi için kurulan atık su arıtım tesislerinin yetersiz kalışıyla hızla artan çevre kirliliği tehlikeli boyutlara ulaşmaktadır (Özmetin, 2007). Boyar maddeler doğaya karışarak çevreye ve insan yaşamına çok büyük zararlar vermektedir. Boyar maddeler canlılarda bulantı, kusma ya da zihinsel karışıklılık gibi çeşitli hastalıklara sebep olabilir. Boyar maddeler toksin özelliği gösterir ve biyolojik rutubete karşı kararlıdır (Özdemir, 2005). Bu nedenle atık sulardan giderilmesi gerekmektedir. Pek çok bilim insanı, atık sulardan zararlı maddelerin giderimi için bulunması daha kolay, daha etkili, daha ekonomik ve çevreye zararı daha az olan yöntemleri araştırmaktadırlar.

Bu çalışmanın temel amacı, çevreye zararlı olmayan ve kullanılmış olan kahve tavelerini kullanarak sucul ortamda bulunan metilen mavisi boyar maddesinin gideriminin sağlanmasıdır. Madde yüzeylerinin dış etkenlerden korumak ya da madde yüzeylerini renklendirmek için kullanılan maddelere boyar madde denir (Zeytinbaş,2014). Bu boyalar çevreye karışarak hayatı olumsuz olarak etkilemektedir. Özellikle atık sulardaki az miktardaki boya bile sucul yaşamı olumsuz şekilde etkilemektedir. Olumsuz yaşam koşullarının ortadan kaldırılması için boyar maddenin atık sudan arıtılarak ortamdan uzaklaştırılması gerekir. Uzaklaştırma çalışmaları 80'li yılların başından beri yapılmaktadır. Bu çalışmalarda oksidasyon, nötralizasyon, adsorpsiyon ve flokülasyon gibi pek çok farklı yöntem kullanılmaktadır. Son yıllarda çok revaçta olan adsorpsiyon yöntemi düşük maliyeti ve yüksek verimliliği sayesinde daha çok tercih edilmektedir. Bazı çalışmalar da ise doğal kaynaklı adsorban madde olarak kahve çekirdekleri seçilmiştir. Atık kahve tavelerinin, doğal kaynaklı olmasıyla birlikte yüksek adsorplama kapasitesine sahip olması adsorban madde olarak tercih edilmesine sebep olmuştur.

1.1. Çevre Kirliliği

Çevre; canlıların hayatları boyunca yaşamlarını sürdürdükleri ve birbirleri arasında bir etkileşim halinde oldukları fiziki, biyolojik, sosyal, ekonomik ve kültürel olarak buldukları ortamdır. Bir başka ifade ile çevre yeryüzündeki ilk canlı ile birlikte var olan bir organizmanın var olduğu ortam olarak da tanımlanabilir. Kısaca canlıların yaşamını sürdürdüğü ortam diyebiliriz. Çevrede bulunan canlıları olumsuz yönde etkileyen, yapısal zararlar getiren ve niteliklerini bozan yabancı maddelerin hava, su ve toprağa karışmasına “çevre kirliliği” adı verilmektedir (Fındık, 2007). Kısaca çevrenin kontrolsüz bir şekilde insan eliyle bozulmasına çevre kirliliği denir. İşte bütün bu tanımlamalarda yer verilen etkileşimin bozulmasıyla çevrenin de dengesi bozulur. Dengenin bozulmasıyla birlikte çevre kirliliği problemi ortaya çıkmaktadır. Yani, insanların beşeri çevreyi oluştururken doğal çevreye kontrolsüz uygulamaları sonucunda hava, su, toprak ve yer altı kaynakları gibi fiziksel unsurlarının zarar görmesi sonucu çevre sorunları doğmaktadır.

Teknolojinin gelişmesi sonucu nüfus artışıyla birlikte birçok çeşitli alanlarda artış yaşandığı gözlemlenmiştir. Nüfusun artmasıyla günlük kişi başına düşük atık miktarları TÜİK verilerinin 2018 yılının hesaplarına göre atık su 188 L, katı atık miktarı ise 1,16 kg'dır (“Türkiye İstatistik Kurumu” t.y.), (“Atık Bertaraf ve Geri Kazanım Tesisleri İstatistikleri”, 2018) Bu atıkların içinde çevreye çeşitli boyar maddeler, ağır metaller, organik ve inorganik karışımlar, bakteri, virüs vb. mikroorganizmalar karışmakta ve bunun sonucunda da sucul yaşamı olumsuz etkilenmektedir. Dünyadaki çevre kirliliğinin yarısı, son 35 yılda meydana geldiği belirtilmektedir (Yılmaz, 2017). Birleşmiş milletlerin tahminlerine göre, Türkiye nüfusunun 2025 senesinde 92 milyona kadar yükseleceği düşünülmektedir. Bu tahmine göre ileride de bizi çevre kirliliği sorunları beklemektedir (Güven, 2010).

Çevre kirliliği sorunu sanayileşmenin artmasıyla artmaktadır. Hava, toprak ve su kirliliğinin seviyelerine bakıldığında normal seviyenin üzerinde olduğu görülmektedir. Normal seviyenin üzerinde olan; hava kirliliği ölüme sebep olabilecek çeşitli hastalıklara, su kirliliği su canlılarının sağlıklı bir şekilde yaşamlarını sürdürememelerine ve toprak kirliliği ise tüm canlıların besin kaynağı olan tarım alanlarının kullanılamaz hale getirmesine sebep

olmaktadır (Tomar, 2009). Tüm canlıların yaşamlarını idame ettirebilmeleri için hava, toprak ve suya ihtiyacı vardır. Bu alanlarda ortaya çıkan kirlilik sorunu canlı yaşamını tehdit etmektedir. Gerekli önlemler ya da arıtmalar sağlanmazsa ilerleyen zamanlarda daha büyük sorunların yaşanacağı düşünülmektedir.

1.1.1. Toprak Kirliliği

Toprak; canlıların yaşamını sürdürebileceği yaşam kaynağı olan besinin büyüüp olgunlaşmasını sağlayan su ve hava kadar önemli olan unsurlardan biridir. Ayrıca toprak, kirlenen hava ve suyun açığa çıkardığı zararları depolayan bir yerdir. Toprak kirliliği, özellikle yanlış tarım yöntemlerinin uygulanması sonucu zehirli ve tehlikeli maddelerin toprakta birikmesiyle de ortaya çıkmaktadır. Bu kirler besin zinciri boyunca takip edilerek daha ileri organizmalara geçer ve canlı yaşamını tehdit eder (Güler ve Çobanoğlu, 1997).

Sanayileşmenin henüz hızlanmadığı, bilimsel bilgi birikiminin olmadığı, modern tarımın yapılmadığı ve hızlı nüfus artışının yaşanmadığı dönemde diğer çevre kirliliği türleri gibi toprak kirliliği de ciddi boyutlarda değildi (Artan vd., 2015). Toprak kirliliği ve su kirliliği bağlantılı oldukları için kirlilik artışına sebep olmaktadır. Olaylar zincirine bakılırsa eğer; topraktaki kirleticiler bitkilere, bitkilerden direkt insana ya da bitkileri tüketen hayvanlara ve dolaylı olarak insanlara geçerek besin zincirini tamamlar.

1.1.2. Hava Kirliliği

Hava, atmosferi meydana getiren pek çok farklı bileşenin bir arada bulunduğu bir gaz karışımıdır. Hava, canlıların yaşamını sürdürebilmesi için su ve besinler gibi kritik bir önem taşır (Aydınlar vd., 2009). İnsanlar yemek yemeden ya da su içmeden birkaç gün yaşayabilirken, nefes almadan birkaç dakikadan fazla yaşamını sürdürememektedir. Bu yüzden hava, özellikle temiz hava, tüm canlılar için yaşamsal bir haktır. Temiz hava canlıların biyolojik sistemlerin sağlıklı bir şekilde çalışabilmesi için gereklidir.

İnsanların çeşitli alanlardaki kontrolsüz üretim ve tüketim faaliyetlerinin sonucu olarak canlıların nefes almasının tehlikeli boyutlara ulaşılması hava kirliliğinin belirtisidir. Hava kirliliğinin ilk olarak sanayi devriminden sonra ortaya çıktığı söylenmektedir (Yılmaz ve Çiftçi, 2011). Toplumların ekonomik olarak büyümesi ile çalışma faaliyetleri sonucu gelişen sanayi sektörünün, ilerleyen teknoloji ve hızlı nüfus artışı sonucu üretimleri artmıştır. Hızla büyüyen ekonomi, artan ve değişen tüketim şekilleri çevreye özellikle de havaya zarar vermiştir. Hava, bünyesinde meydana gelen kirliliği, zaman içerisinde kendi kendine temizleyebilmekte ve zaman geçtikçe bu kirlilikler doğal yollarla yok olmaktadır. Hava kirliliğinin oluşmasının sebebi; kendi kendini temizleyebilen havanın, bu doğal dönüşümünün yani kirlilik ve temizlenme dengesinin üzerinde bir kirliliğe maruz kalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Havanın kirlenmesine sebep olan maddeler yapay ve doğal olarak ikiye ayrılmaktadır. Yapay kirlilik grubunun çevreye daha fazla zararı olmaktadır. Bu sebepten, yapay kirleticilerle olan mücadele daha çok önem arz etmektedir. Nüfusun hızlı artışı, artan kentleşme ve sanayileşmenin de etkisiyle havaya geçen yapay ve doğal kirleticiler zamanla havanın yapısında bozunmalara ve havayı kirletmeye sebep olmaktadır. Havanın bünyesinde bulundurduğu çevreye zarar veren maddelerin artması, çevreyi ve içinde yaşayan canlıların yaşamını sürdürmesini olumsuz etkilemektedir. Hava kirliliğinin yayılımı ulusal sınır tanımadığı için bu kirlilikle mücadele de küresel işbirliğinin kullanılması gerekmektedir (Kaypak, 2012).

1.1.3. Su Kirliliği

Su, bütün canlıların yaşamını sürdürebilmesi için var olan bir kaynaktır. Canlıların yaşamını sürdürebilmesi için vazgeçilmez bir unsur olan su kaynaklarının kirletilmesi sonucunda pek çok çevre sorunu ortaya çıkmaktadır (Topçu, 2008). Sanayi ve teknolojik durumlar gibi çeşitli gelişmeler sonucunda insanoğlunun su döngüsündeki müdahaleleri artırmıştır. Bu müdahaleler, su kaynaklarının devamlılığını tehlikeye sokan boyutlara ulaşmıştır (Sencar, 2008). Genel olarak suyu kirleten temel kaynaklar, sanayinin gelişmesi, şehirleşme faaliyetlerinin ve nüfusun artışı, zirai ilaçlar, kimyasal gübreler, belediyelerin kanalizasyon ve katı atıkları, endüstriyel ve ticari faaliyetler sonucu oluşan sıvı veya katı atıklar, toksik maddeler şeklinde sıralanabilir (Çekim vd. 2014).

Su döngüsü esnasında ortama katılan iki tür atık madde, suların kirlenmesine neden olmaktadır. Bunlardan biri, geleneksel organik atıklardır. Diğeri ise endüstriyel üretim sırasında ortaya çıkan çeşitli atıklar ve bu endüstriyel üretilen ürünlerin tüketimi sonrasında ortaya çıkan atıklardır. Genel olarak küçük miktarlardaki organik atıklar, suyu kirletme açısından büyük bir tehlike oluşturmazlar ve tümü kendi kendine ortadan kaybolabilir. Ancak hastalık yapıcı bazı mikroorganizmalar ve büyük miktarlardaki organik atıklar, su kaynaklarının temizlenebilmesi için zorluk oluşturmaktadır.

Kayaçların ve toprakların içinde zararlı ve zararsız bazı kimyasal bileşenler bulunmaktadır. Su kaynakları toprağın ve kayaçların içinden geçerek bu bileşenleri bünyesinde biriktirebilirler. Mesela arsenik ve selenyum, florür veya radyoaktif çekirdekler (radyum, radon ve uranyum gibi) insan sağlığını etkiler. Yine aynı şekilde toprakta ve kayaçlarda bulunan demir ve manganez gibi çözünen minerallerden bir kısmı da canlı yaşamını etkileyen rahatsızlıklara neden olabilir (Zaporozec, 2018). Kirleticilerin bazıları zararlı değildir, ancak su kaynaklarına karıştıktan sonra bazı biyokimyasal reaksiyonlara neden olabilirler. Bu reaksiyonlar sonucunda ise canlı yaşamını etkileyen ciddi problemler meydana gelebilir. Bazı organik atıklar ise, suya karıştıklarında mikroorganizmalarca parçalanırken sudaki çözülmüş oksijeni tüketir (Merdun ve Çınar, 2008). Organik atıklarda bulunan besin maddeleri, mikroorganizmaların tüketim kapasitelerinin çok üstünde olduğunda sucul ortamda bulunan bitkilerin ve alglerin popülasyonunun artmasına neden olabilmektedir. 2020 yılında gördüğümüz müsilağ olayı bahsi geçen popülasyonun patlamasının sonuçlarından biridir. Su kirliliği sonucunda, balıklar ve diğer su canlıları yaşamını sürdüremeyecek hale gelebilir, sudaki biyolojik çeşitlilik azalır ve bunun sonucunda ekolojik denge bozunur. Bu bozunmaların yaşanmaması için insanlara kontrollü üretim ve tüketim çalışmalarının öğretilmesi gerekir. Kirli sular, canlıların içmesi ve çeşitli alanlarda (tarım ve endüstriyel gibi) kullanması için uygun değildir (Gümrükçüoğlu vd., 2008). Evsel ya da endüstriyel atıklara sıfır atık politikası uygulanabilirse su kirliliğinin önlenildiği ya da en azından azaltılabildiği öngörülebilir.

1.2. Atık Su Arıtım Yöntemleri

Su, doğada bulunan tüm canlıların yaşamını sürdürebilmeleri için gerekli olan temel yaşam kaynaklarından biridir, suyun yerine koyulabilecek başka bir kaynak bulunmamaktadır. Ancak, günümüzde hızla gelişen teknoloji, bilinçsiz nesilin çoğalması sonucu nüfus artışıyla ve bunun gibi çeşitli sebeplerle temel yaşam kaynağı kimyasal, biyolojik ve fiziksel özelliklerini önemli oranda kaybederek endüstriyel kaynaklı kirlenen atık su meydana gelmektedir (Ammar, 2021). Atık sular canlı yaşamı ve çevre için büyük tehdit oluşturur. Atık suların, insan ve çevre sağlığı için olumsuz etkilerinin ancak atık suyun türü ve içeriğine bağlı olarak seçilecek bir dizi arıtım sürecinden geçmesi ile engellenebilir.

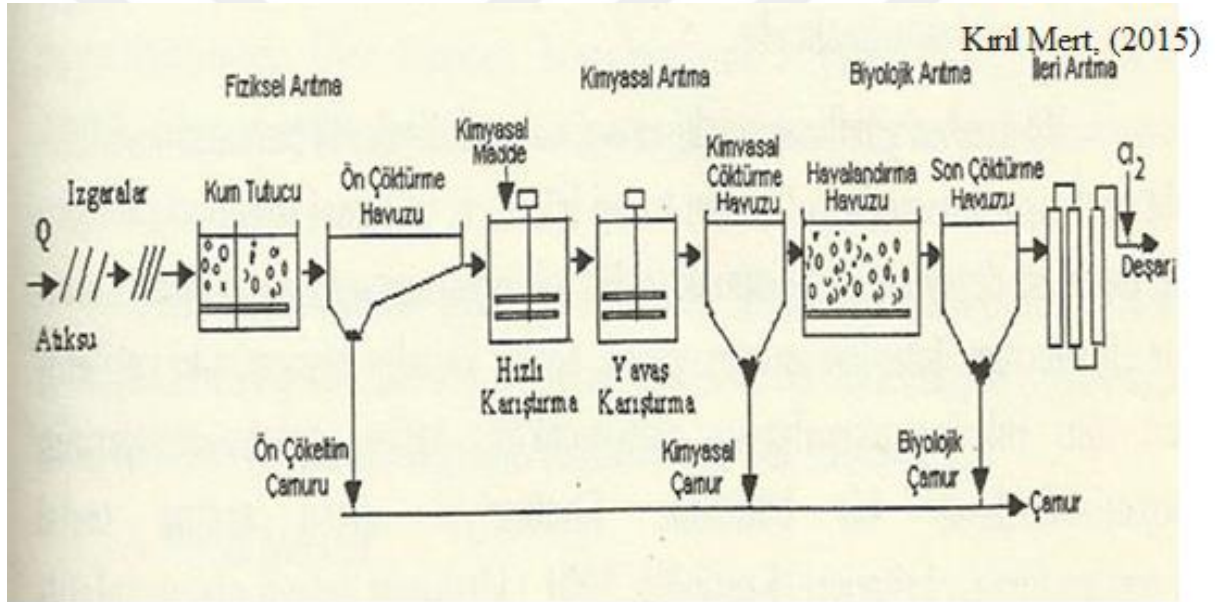
Atık su arıtımı, canlıların kontrolsüz kullanımları sonucu, kirlettikleri suyu çeşitli yöntemler uygulayarak temizlenmesi olarak tanımlanabilir (Tanyol ve Gülşad, 2013). Atık su arıtımını, kimyasal, biyolojik ve fiziksel arıtım olmak üzere üç gruba ayırmak mümkündür. Atık su, en genel yaklaşımla suyun içinde bulunan doğal yapısı bozulmuş fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri içeren sıvı olarak görülür. Atık suların fiziksel özellikleri, toplam katı madde türü ve miktarı yani askıda yüzen, çözünmüş veya bir başka deyişle kolloidal sıvı, suyun kokusu ve rengidir. Kimyasal özellikleri değerleri ise içerdiği azot, fosfor, zehirli birleşik, ağır metal ve gazların çeşitleri ve miktarıdır. Biyolojik özellikleri ise, içerdiği mikro organizmaların türü ve miktarıdır (Ammar, 2021). Atık su arıtma işlemleri “Atık Su Arıtma Tesislerinde” gerçekleştirilir. Şekil 1’ de tipik bir su arıtım tesisi gösterilmiştir.



Şekil 1. Tipik bir su arıtım tesisi

Belediyeler atık suları, evsel veya endüstriyel kullanımlara uygun hale getirmek için; birincil, ikincil ve üçüncül arıtma aşamalarından geçirir. Birincil arıtmanın amacı, durulama tankları kullanılarak, yüzen ya da çöken katıların giderilmesi ve sonraki arıtma işlemlerinde yapılacak işlerin yükünün azaltmaktır. Birincil arıtmada, askıdaki, yani kolloidal, katıların %60'ı ve BOİ₅'in (5 günlük BOİ değeri) %35'i giderilir, ancak atık suda çözülmüş olan kirlilikler giderilemez. Bunun için diğer arıtma aşamalarının uygulanması gerekir. Arıtma için uygulanan bir diğer aşama olan ikincil arıtmanın amacı, birincil arıtmada giderilemeyen BOİ₅ ve askıda kalan katı maddeleri gidermektir. İkincil arıtma aşamasında tipik biyolojik süreçler uygulanır. Bu işlemler, atık suda kendiliğinden de gerçekleşebilir ancak, ikincil arıtma işlemleri doğal süreci hızlandırmak için kullanılır. İkincil arıtma sonucunda BOİ₅'in ve askıdaki katı maddelerin %85'i giderilse de atık suda, canlı yaşamını etkileyen, zararlı olarak bulunan azotun, fosforun ve bazı ağır metallerin önemli kısmı uzaklaştırılmaz. Bunlarla beraber metaller ve patojenik bakteri ve virüsler de tam olarak giderilemez. İleri arıtma yöntemleri veya üçüncül arıtma yöntemleri ise ikincil arıtma yeterli olmadığında uygulanır. Bu işlemlerden bazıları %99'a kadar BOİ₅ ve fosfor giderimi ile %95 azot giderimi sağladığı gibi tüm askıdaki katı maddeleri ve bakterileri de giderir. Üçüncül arıtmada genellikle aktif karbon gibi adsorbanlar kullanılarak gerçekleştirilen filtrasyon işleminin yanı sıra bazı kimyasal ve biyolojik arıtma yöntemleri de uygulanabilir (Abu Shmeis, 2018).

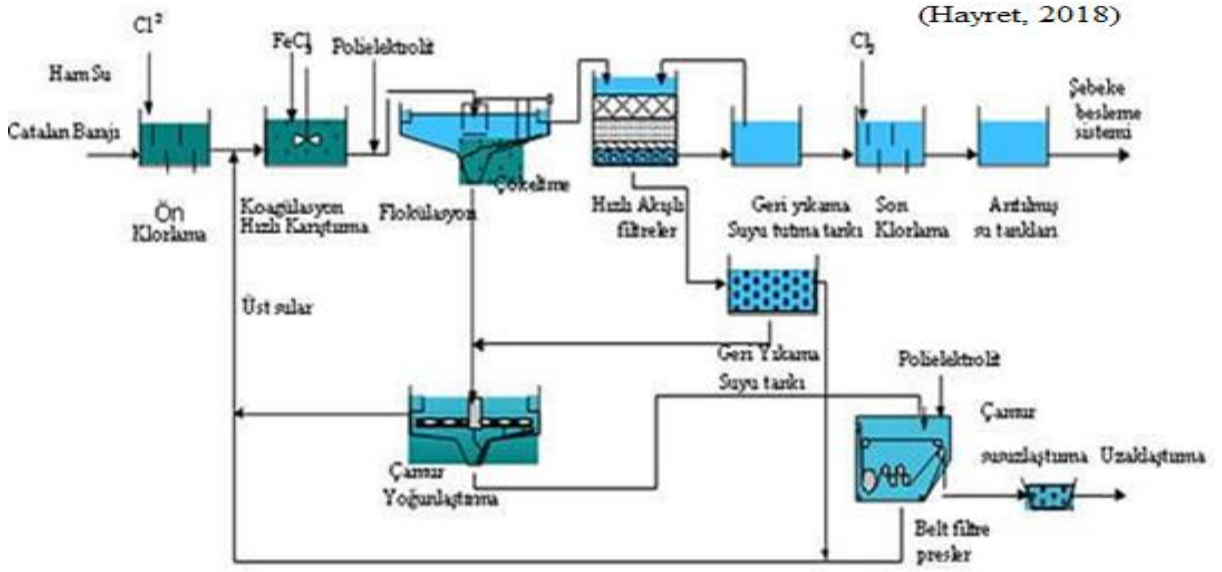
Biyolojik arıtma yöntemlerinde ise; doğal ve yapay ortamlarda bulunan, kendi ağırlığı ile çökmeyen, çözülmüş organik maddelerin mikroorganizmalarca yaşam kaynağı olarak kullanarak atık sudaki zararlı bileşenlerin giderimi sağlanır. Fiziksel arıtma yöntemleri de, atık suyun içinde bulunan askıda yani koloidal olarak bulunan partiküllerin ve diğer iri boyutlarda bulunan katı maddelerin sulu ortamdan ayrılmasıyla birlikte çözülmüş organik ve inorganik türleri ortamdan gidermeye yönelik atık su arıtma yöntemlerinden birisidir. (Karaer, 2007). Fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtmaya yönelik şema Şekil 2’de görüldüğü gibidir.



Şekil 2. Atık su arıtma yöntemlerinin toplu olarak bulunduğu şema

1.2.1. Kimyasal Arıtma Yöntemleri

Atık suların arıtımında, kimyasal arıtma yöntemleri çok eski yıllardan beri araştırmacılar tarafından çokça kez tercih edilmiştir. Bunun sebebi, atık suyun çeşitli kimyasalla suyun eski yapısına döndürmenin kolay olması olabilir. Kimyasal arıtma yöntemleri; oksidasyon, kimyasal koagülasyon ve flokülasyon, elektroliz ve elektrokoagülasyon ve elektroflotasyon olarak sıralanabilir. Kimyasal arıtma yöntemlerinin uygulamaları Şekil 3’de gösterilmiştir.



Şekil 3. Kimyasal arıtma yöntemlerinin şematize edilmiş bir gösterimi

Oksidasyon

Oksidasyon yöntemi ile boyadaki aromatik halka kırılarak atık suda bulunan boyar maddenin giderimi sağlanır (Kocaer ve Alkan, 2002). Bu yöntemin uygulanmasında çeşitli oksidant kullanılabilir. Bunlardan biri olan Hidrojen peroksit (H_2O_2), kuvvetli bir oksitleyicidir ve bu sayede hidroksil radikallerinin oluşmasını sağlar. Hidroksil radikalleri organik maddeyi oksitleyerek organik radikallerin oluşumuna neden olur (Gürtekin ve Şekerdağ, 2008). Demir II (Fe (II)) tuzlarıyla aktive edilmiş hidrojen peroksit, toksik atık suların oksidasyonu için en uygun olan oksidantlardan birisidir. Bu yöntem ile uygulanan arıtım ön oksidasyon ve koagülasyon olmak üzere iki aşamada meydana gelir. Klorlu hidrokarbonların, fenollerin, pestisitlerin ve halkalı hidrokarbonların parçalanması için ozonla oksidasyon yöntemi kullanılırken elde edilen verimler oldukça yüksektir. Atık suların yapısında bulunan boyar maddelerin ozonlamasındaki hız sınırlayıcı aşama gaz fazında bulunan ozonun atık suya aktarımıyla gerçekleşir. Bu yöntemdeki önemli sayılabilecek bir avantaj ise ozonun gaz fazındayken uygulanabilir olmasıdır. Bunun sonucunda ise başka yöntemlerin aksine atık çamur oluşmamasıdır (Zeytinbaş, 2014).

Sucul ortamda bulunan boyar maddelerin arıtılması için tercih edilen oksidasyon yöntemlerinden biri klorlu bileşikler kullanarak uygulanır. Klorlu oksidasyon yönteminde sodyum hipoklorit (NaOCl) tercih edilen en önemli bileşiktir. Bu bileşiğin yapısında bulunan Cl^+ iyonları, azo bağına kırarak boya molekülünde bulunan amino grubuna etki eder (Slokar ve Marechal, 1998). NaOCl ile asidik ve direkt boyaların gideriminde yüksek verim elde edilir. Atık sularında mevcut olan reaktif boyar maddelerin giderimi için ise daha uzun süreye ihtiyaç vardır. Metal kompleks boyar madde çözeltilerinin arıtımı sonucunda çözeltinin arıtımı kısmen sağlanırken, dağılmış boya çözeltilerinde ise NaOCl ile renk giderimi sağlanamaz. Son yıllarda alıcı ortamlarda bulunan olumsuz faktörlerden dolayı boyar madde gideriminde klorlu bileşiklerin oksidasyon ile arıtım yönteminin kullanımı oldukça azalmıştır (Kocaer ve Alkan, 2002).

1990'ların ortalarında geliştirilen bir diğer oksidasyon yöntemi ise elektrokimyasal yöntemlerdir. Elektrokimyasal bir reaktörün uygulanabilmesi için anot, katot, iletken elektrolit ve güç kaynağı gerekmektedir. Katotta yük, reaksiyona giren türlere geçerek oksidasyon yönteminin veriminde azalmaya sebep olur. Anotta ise yük, reaktif türlerden elektroda geçerek oksidasyon verimini artırır (Kaygusuz, 2013). Oksidasyon olayındaki değişimler, türlerin kimyasal ve fiziksel özelliklerinin değişmesine sebep olur. Elektrokimyasal yöntemler boyar madde giderimi için bazı avantajlara sahiptir. Bu avantajlardan bazıları kimyasal madde tüketimi çok az olması veya hiç olmaması olabilir. Bununla beraber bir başka avantaj ise, elektrokimyasal yöntemde çamur oluşumu söz konusu değildir. Elektrokimyasal yöntemin tercih edildiği boyar madde giderimi çalışmalarında, etkili sonuçlar ve yüksek verimler elde edilir.

Kimyasal Koagülasyon ve Flokülasyon

Son yıllarda elektrokoagülasyon yöntemi kimyasal koagülasyon yöntemine göre sağladığı pek çok avantajlardan dolayı tercih edilir. Elektrokoagülasyon yönteminde, ekipmanların basit olması, kolay işleniyor olması, alıkonma süresinin az olması, kimyasal madde gerektirmiyor olması, çamur oluşumunun düşük miktarda olması, oluşan çamurun

temiz ve kolay çökmesi, ayrıca yöntem sonucunda meydana gelen flokların boyut olarak büyük, asite karşı dayanıklı ve kolay filtrelenebilir olması bu yöntemin sağladığı avantajlardan birkaçıdır. Elektrokoagülasyon yöntemiyle atık suların ve içme sularının arıtılma çalışmalarında yüksek verimler elde edildiği sonucuna varılmıştır (Özyonar ve Karagözoğlu, 2012).

Elektrokinetik koagülasyon yöntemi, atık sularda bulunan boyar madde gideriminin sağlanabilmesi için, özellikle ekonomik avantajından dolayı uygulanabilirliği yüksek olan bir yöntemdir. Ancak elektrokinetik koagülasyon yönteminde kullanılan demir sülfat ve demir klorür tuzları ile sulu ortamda bulunan boyar maddelerin doğrudan giderimi mümkün olabilir. Ancak asidik karakterdeki boyar maddelerle yapılan çalışmalardan elde edilen verimlerin yeterince yüksek olmaması ve kullanılan demir sülfat ve demir klorürün yüksek maliyetli olması yöntemin tercih edilmesini engeller (Yılmaz ve Karagözoğlu, 2019). Uygun koagülant derişimi, çözeltide bulunan boyanın statik yüküne bağlıdır ve koagülasyon olayının bir parçası olan çamurun ortadan kaldırılmasında önemli bir dezavantajdır. Koagülasyon yöntemi sonucunda çamur oluşur. Bu yöntemde genellikle alüminyum sülfat ve demir (III) tuzları kullanılır. Demir (III) tuzlarına göre maliyeti daha düşük olan Demir (III) Kloro Sülfat (FeSO_4Cl) tuzları daha çok tercih edilir. 1m^3 suyun arıtımı için 5-30 g demir tuzu gerekmektedir. Alüminyum sülfat veya diğer alüminyum tuzlarını kullanırken ortama biraz linyit ilave edilirse su arıtım verimi artar. Çözeltinin 1 m^3 kirli suyun arıtımı için ise 200-300 g Alüminyum sülfat ve 1-3 kg linyit kullanılır. Böyle işlem görmüş su, önce koagülasyon ve flokülasyon bölümlerine ve sonra da çöktürme havuzlarına alınır. Yapılan işlemler sonucunda oluşan flokların ve kimyasal çamurların büyük bir kısmı çöktürme yolu ile ortamdan uzaklaştırılır, geri kalan kısmı ise süzülerek arıtımı sağlanmış olur. Çöktürme bölümündeki atık suyun hızı azaltılarak içindeki süspansiyon karışımı hâlindeki maddelerin çökmesi sağlanır. Koagülasyon işleminde, koagülan (pıhtılaştırıcı) ajan olarak inorganik elektrolitler daha çok tercih edilmektedir. Yüzey yüklerinin nötralize edilmesi sonucu kararsız forma gelen maddeler, kirletici maddelere tutunarak sağlamlaşır (Gündüz Balpetek ve Gülümser, 2016). Flokülasyon işleminde ise, ortama dahil edilen polimerik ajanlar, ortamdaki tanecikleri birbirine bağlayarak floklar oluşturur. Bunun sayesinde kirleticiler sıvı fazdan ayrılarak arıtım işlemi sağlanır. Özellikle endüstriyel atık suların arıtımında oldukça

tercih edilen bir yöntem olan koagülasyon ve flokülasyon yöntemleri etkin bir biçimde uygulanma imkanına sahiptir.

Elektroliz

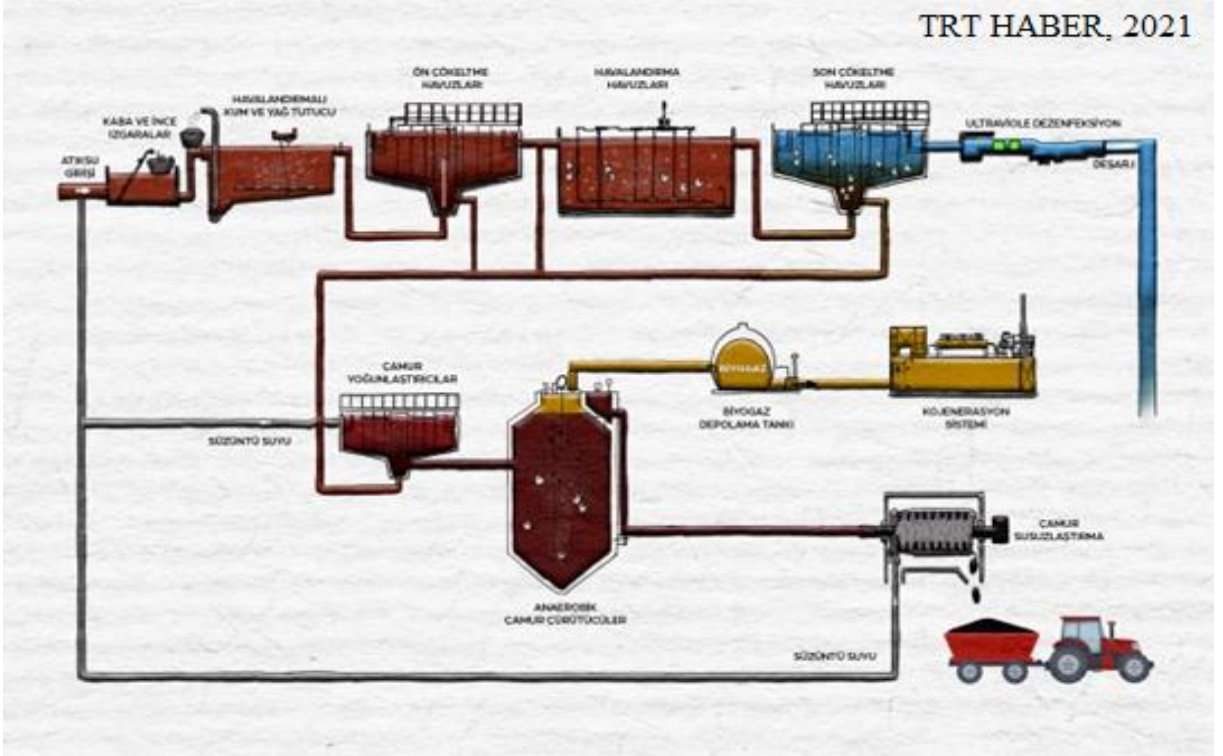
Elektroliz, elektrik yüklü membranlar ve elektriksel potansiyel farkından yararlanarak ayırımı sağlanan ve daha çok ağır metal gideriminde, pH ayarlamalarında, meyve sularındaki asitliğin gideriminde ve tuzlu su arıtımında kullanılan bir yöntemdir (Yörük vd. 2019). İyonik çözeltiler, hücrelere doğru pompalanır. Anot ile katot arasında bir elektriksel potansiyelin aktarımını sağlayarak, çözeltideki pozitif yüklü katyonlar katoda ve negatif yüklü anyonlar anoda doğru membranlardan geçer. Elektrolit çözeltilerine iki metalik iletken çubuk daldırılır ve bu çubuklara doğru bir akım kaynağı bağlanırsa çözeltiden elektrik akımının geçimi sağlanabilir. Elektroliz olayı, elektrik akımı sağlanmış iki çözelti arasındaki iyonların akımı sayesinde iki elektrotta da kimyasal değişimlerin yaşanmasıyla meydana gelir (Budak, 2011). Elektroliz sırasında bir elektrotta çözelti katı, sıvı veya gaz fazındaki maddelere ayrılır. Diğer elektrotlardaki katı, sıvı veya gaz fazındaki madde çözeltiye geçebilir. Minimum bir potansiyel fark uygulanarak çözeltiden akımın geçmesi ve elektrotlardaki ayrışmanın sağlanması mümkündür. Faraday kanunlarına göre elektrotlarda dönüşen madde miktarı çözeltiden geçen elektrik miktarıyla ilişkilidir (Skoog ve West., 1982). Yani bir kısım çözelti iyon konsantrasyonunu arttırarak sistemden ayrılırken, diğer çözeltinin iyon konsantrasyonu ise giderilmiş olmaktadır.

Elektrokoagülasyon yöntemi, farklı özelliklerdeki atık suların arıtımı için sağladığı bazı avantajlar nedeni ile son yıllarda araştırmacılar tarafından tercih edilmektedir. Bu yöntem; koagülasyon, adsorpsiyon, çöktürme ve flotasyon yöntemlerinin birine ya da birkaçına dayanmaktadır. Bu elektrotlardan çözünen metal iyonlar, ortam şartlarına göre metal polimer kompleksleri oluşturur ve kirletici maddeleri adsorplayarak koagülasyonu sağlar. Elektroflotasyon yöntemi ise, elektrokoagülasyon yöntemi esnasında elektrotlarda meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu sudan çıkan gaz kabarcıklarının adsorplanmasının sağlanarak, kirlerin yüzeye çıkarılması olayıdır. (Özyonar ve Karagözoğlu, 2012).

1.2.2. Biyolojik Arıtma Yöntemleri

Endüstriyel atıklardan dolayı alıcı sistemlere transfer olan organikler kirleticilerin giderimi için genellikle biyolojik arıtma yöntemleri tercih edilmektedir. Özellikle tekstil endüstrisinin sebep olduğu atık suların arıtımı için önerilen fiziksel ve kimyasal yöntemlerin pahalı olması ve her boya molekülünde uygulanabilirliğinin sınırlı olması sebebi ile biyolojik arıtım yöntemlerinin daha çok tercih edilmesine neden olmuştur (Yıldız, 2008). Biyolojik arıtma yöntemleri, kimyasal ve fiziksel arıtma yöntemlerine kıyasla daha az çamur üretiyor olması, mal etme giderlerinin az olması ve zararlı yan ürünlerin oluşmaması gibi avantajlara sahiptir. Bu özelliklerinden dolayı tekstil endüstrisinin sonucunda oluşan atık sularının arıtımı için araştırmacılar tarafından daha çok tercih edilmektedir. (Kocaer ve Alkan, 2002). Biyolojik arıtım yöntemleri, aerobik ve anaerobik yöntemler olarak iki ayrı konu başlığında incelenebilir.

Özellikle son senelerde yapılan araştırma çalışmalarına bakıldığında, aktif çamur ve enzim gibi biyomalzemelerin kullanımı oldukça yaygınlaşmıştır. Biyolojik arıtmanın amacı mikroorganizmaların enzimleri tarafından atık sulardaki çözünen veya çözünmeyen organik maddeleri özümleyerek ortamdaki kolay ayrılabilen çamurlar haline getirerek gideriminin sağlanmasıdır (Karaoğlu, 2007). Biyolojik arıtma yöntemi, boyar madde, kâğıt, çöp gibi farklı atık maddelerle kirletilmiş doğal su kaynaklarının, alıcı ortama bırakılmadan önce, bir aranda biriktirilerek, mikrobiyolojik ve biyokimyasal yöntemler kullanılarak parçalanma işlemlerinin uygulanmasıdır. Endüstriyel alandaki atıklar içindeki organik kirleticiler için en önemli giderim yöntemlerinden birisi biyolojik arıtma yöntemidir (Oktav vd., 2003). Biyokimyasal parçalanmanın en etkili ve hızlı bir biçimde kontrollü olarak yapılması, bu yöntemin daha çok tercih edilmesine sebep olmaktadır. Son yıllarda farklı yapılarıdaki boya türünü giderebilme yeteneğine sahip birçok mikroorganizma bulunmuştur (Platin, 2004). Bulunan bu mikroorganizmalar sayesinde daha etkin ve kullanışlı arıtım sağlanmıştır. Kısaca biyolojik arıtım yöntemleri, az çamur üretme, düşük maliyet ve alıcı ortamlardaki zararlı yan ürünler oluşturmama gibi avantajlara sahiptir. Şekil 4’de biyolojik arıtma yöntemlerinin basit bir gösterimi vardır.



Şekil 4. Biyolojik arıtma yöntemlerinin basit bir görselleştirilmesi

Aerobik Arıtım

Oksijenli biyolojik bozunma, toprakta, yüzey sularında ve çevrede oluşan bir olaydır. Kimyasal bileşiklerin biyolojik olarak bozunurluk ölçütünün belirlenebilmesi için pek çok teknik bulunmaktadır. Tekstil endüstrisinin sebep olduğu atık sular, pH değişimlerine bağlı olarak çok fazla değişim yaşadığı için biyolojik arıtma tesislerinde çeşitli sorunlara sebep olmaktadır (Kocaer ve Alkan, 2002).

Endüstriyel kaynaklı atık suların arıtılmasın için genellikle aktif çamur sistemleri tercih edilir. Ancak aktif çamur yöntemi tekstil endüstrisinin sonucunda meydana gelen birçok boyar maddeyi biyolojik olarak çok zor indirgeyebilmekte veya inert olarak bırakmaktadır (Çalışır, 2010). Sulu ortamdaki çözünürlüğü iyi olan bazik, direkt ve bazı azo boyar maddelerin atıkları olan bu türdeki bileşiklerin, mikroorganizmalar tarafından biyolojik olarak indirgeyememekle boyanın bir kısmını adsorbe eder. Atık suyun boyar madde giderimi sağlayabilmektedir (Kocaer ve Alkan, 2002). Boyar madde giderimi için aerobik

biyolojik arıtma yöntemlerinde aktif çamur en çok tercih edilen sistemlerden birisidir. Kimyasal yapılarından dolayı biyolojik parçalanma gerçekleşir. Biyolojik parçalanmanın yaşanmasıyla birlikte uzun hidrolik alıkonma sürelerine ihtiyaç duyulduğu için uzun sürede gerçekleşebilmektedir (Savcı, 2019). Atık sulardaki boyar maddelerin gideriminde aerobik ayırtma yöntemini için aktif çamur sisteminin tercih edildiği çalışmaların büyük bir kısmında boyar maddelerin biyolojik olarak parçalanmasından kaynaklı olarak adsorpsiyonun bakteri üzerinde gerçekleştiği gözlenmiştir.

Bakteri üzerinde adsorplanan boyar maddeler, aktif çamurun kontrolsüz şartlarda depolanması ile anaerobik koşullarda toksin aromatik (halkalı) bileşiklerin meydana gelmesine neden olmaktadır (Manav, 2014). Tekstil alanındaki faaliyetlerden kaynaklı olarak meydana gelen atık sularının aerobik arıtım yönteminde karşılaşılan bir diğer sorun da bakterilerin atık su içinde bulunan substrata uyumudur. Bu endüstriyel alanda çeşitli pek çok kimyasalların ve boyaların kullanımı vardır. Mikroorganizmaların bu kimyasallara adaptasyonu çok uzun zaman almakta ve bu işlemler sonucunda da sistem performansı düşük olmaktadır (Yetiş vd., 2008). Aerobik aktif çamur yöntemi, insan aktiviteleri sonucu meydana gelen doğal biyolojik bir yöntemdir. Aerob aktif çamur, havalı aerobik biyokimyasal bir yöntemdir. Yapısında barındırdığı mikroorganizmalarla birlikte organik atıkları CO₂, su ve enerjiye dönüştürür. Bu enerji dönüşümü esnasında mikroorganizmalar enerjilerini ve sentez ihtiyaçlarını karşılar. Mikroorganizmalar arıtılan atık suyun özellikleri tercih edilen biyolojik arıtma sistemine ve çalışma şartlarına göre; topaklaşmayı sağlayan mikroorganizmalar, saprofitler, diğer canlıları tüketen organizmalar ve son olarak zararlı organizmalar olmak üzere dört ana grupta toplanır (Karaer, 2007). Topaklaşmayı sağlayan mikroorganizmalar, atık sudan aktif çamurun ayrılmasını kolaylaştırırlar. Bu sayede bu grup en önemli mikroorganizmalar grubu olarak belirlenirler. Saprofitler ise organik maddelerin parçalanmasını sağladığı düşünülmektedir.

Anaerobik Arıtım

Organizmaların, iyi bir potansiyel substratı olması için, bu sularda az çözünebilir ya da kuvvetlice katı maddeye adsorplanabilen herhangi bir materyal olmaları gerekir

(Palabıyık, 2019). Atık sularda bulunan boyar madde giderimi uygulamaları için son yıllarda boyar maddeleri parçalayabilen bakteri türlerinin bulunması araştırmacılar tarafından çok fazla önem kazanmıştır. Araştırmacılar boyar maddelerle yapılan anaerobik parçalanma çalışmaları için suda çözünürlüğü olan reaktif azo boyar maddeler üzerinde oldukça yoğunlaşmıştır. Anaerobik ortamdaki boyar madde giderimi, aerobik ortamdaki boyar madde giderimine göre daha daha avantajlıdır. Bunun sebebi, anaerobik arıtımın kısa süre içerisinde gerçekleşmesi ve boyar maddenin adsorpsiyonu yerine biyolojik olarak parçalanması gibi etkenler gösterilmektedir (Çoban, 2009). Ancak, yapılan çalışmalara bakıldığında biyolojik parçalanma aktivitesinden sonra toksin bileşiklerin meydana geldiği görülmüştür. Bununla birlikte çıkış suyunun oksijenle etkileşimi sonucunda rengin de geri kazanıldığı görülmüştür. Anaerobik aktif çamur deneyleri mikrobiyolojik olarak kompleks özelliği gösterir. Ortamda az sayıda mevcut olan mantar ve protozoa bulunmasına karşılık olarak, deney, bakteri aktifliğine bağlı olarak ilerler. Bu işlemler sonucunda ortamda bulunan bakteriler; hidrolitik, fermente olan ve metanojenik bakteriler olmak üzere üç grupta toplanır. Anaerobik aktif çamurun üretilmesinden sonra ortamda bulunan metanojenik organizmaların miktarı oldukça artmaktadır (Kocaer ve Alkan, 2002). Bu türler saf kültürün yapısında üreyemez. Fermantasyon yapan organizmaların üreme olayından sonra meydana gelen metan gazının son ürün olarak ortaya çıktığı düşünülmektedir (Karaer, 2007). Biyolojik arıtım yöntemlerinde biyolojik reaktörler yaygın olarak kullanılmaktadır. Atık su arıtımı için, tek aşamalı gerçekleştirilen biyolojik reaktörlere göre çok aşamalı olan biyolojik reaktörler daha çok tercih edilebilir (Savcı, 2019).

1.2.3. Fiziksel Arıtma Yöntemleri

Sudaki ekosistemde meydana gelen biyolojik bozunmayı belirlemek için daha az yöntem vardır. Var olan bu yöntemlerin uygulanabilmesi için zaman önemli bir etkidir. Bu tür maddelerin arıtımı için fiziksel arıtma yöntemleri tercih edilmektedir (Karaoğlu, 2007). Fiziksel arıtma yöntemleri sayıca fazladır. Atık suyun içerisindeki askıda bulunan partikülleri ve diğer iri maddeleri atık sudan giderilerek, ileriki yöntemlerin iş yükünü azaltmak için hazırlanan bir yöntemlerdir. Bu yöntemlerden bazıları ızgara ve elekler, çöktürme havuzları, membran filtrasyonu ve en çok tercih edilen yöntem olan adsorpsiyon yöntemi şeklinde sıralanabilir.

Izgara ve elekler

Fiziksel arıtma yöntemlerinden biri olan ızgara ve eleklerin, atık suda bulunan büyük katı taneciklerin ayrılmasıyla uygulanan bir ön arıtma işlemidir (Yılmaz, 2017). Genel olarak atık su arıtmanın ilk uygulanan temel işlemi elemedir. Eleme, çökebilir katı parçalardan ayırma işlemidir. Fiziksel arıtma yöntemlerinden biri olan ızgaralar, genellikle arıtma tesislerinin giriş kısmında kullanılır. Barajdan hat ile iri parçaları tutmak için kullanılır. Atık su içerisinde bulunan katı maddelerin tutulmasının amacı, arıtma sistemindeki diğer uygulamaların kirlilik yüklerinin azaltılmasıdır. İçten akışlı tambur elek ve dıştan akışlı tambur elek olmak üzere iki farklı elek türü bulunmaktadır (Kerem, 2018 “Fiziksel Arıtma”). İçten ve dıştan akışlı tambur elekler, evsel ve endüstriyel kaynaklı atık suların arıtımı için kullanılabilir. Bu eleklerin çalışma prensibine bakıldığında atık suyun içinde bulunan ve boyutları çok küçük olan katı maddeleri tambur eleğe gönderip eleğin içindeki bir plakaya çarpması sağlanmaktadır. Bu sayede su ile katı maddelerin birbirinden ayrımı sağlanmaktadır. Son olarak atık su elekten süzülerek temizlenir. Evsel atık sularda, endüstriyel atık su arıtma tesislerinde; deri, gıda, tekstil ve kâğıt endüstrilerinde kullanılabilir (City Makine, 2021).

Çöktürme havuzları

Sudan daha fazla yoğunluğa sahip katı maddelerin durağan koşullarda yer çekimi sayesinde çöktürülerek ortamdaki giderilmesi amacı için kullanılabilir (Karakoca ve Topçu, 2014). Çöktürme havuzları, ön çöktürme veya biyolojik ve kimyasal arıtım işlemlerinin ardından, son çöktürme amacı ile kullanılabilir. Atık suların yapısındaki kirleticilerin giderilmesinde; ön çöktürme havuzu kendiliğinden çökebilir maddelerin giderimi için, son çöktürme havuzu ise biyolojik yumakların giderilmesi için kullanılır. Çöktürme havuzları aynı zamanda çöktürülmüş katıları yumaklaştırmak için de kullanılabilir.

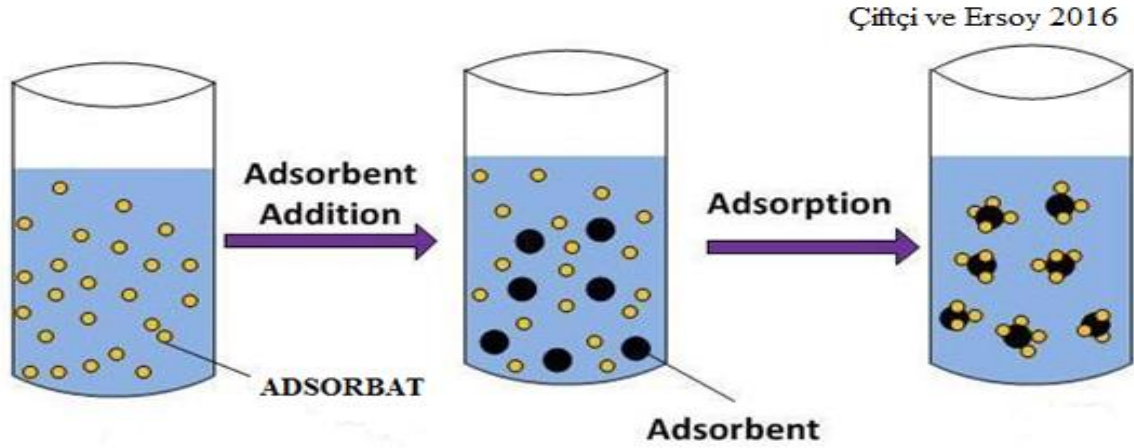
Membran Filtrasyonu

Fiziksel arıtma yöntemlerinin bir diğeri olan membran filtrasyon tekniğinin ana amacı, temizlenecek atık sudaki mikroorganizmaların membran filtre üzerinde tutulmasıdır. Membran filtrasyon yönteminde, filtre edilen sıvıdaki bakteriler filtreden geçemeyerek filtre yüzeyinde tutulmaktadır (Çelik, 2017). Membran filtrasyon işleminde metallerin sudan ayrılabilmesi için yarı geçirgen bir membran kullanılır. Membran filtrasyon yöntemi yalnızca kolloidal katı maddelerin ve organik bileşiklerin giderimini sağlamakla kalmayıp ağır metaller gibi maddelerin giderimini de sağlar. Araştırmacılar suyun bulanık olmasını ve kötü koku yapmasına sebep olan renk ve kokuyla beraber suyun tadını da değiştiren çeşitli mikroorganizmaların giderimi için bu yöntemi tercih etmektedirler. Aynı zamanda membran filtrasyon yöntemi atık suda bulunan ağır metalin uzaklaştırılması için yardımcı uygulamalar olarak kullanılmaktadır. Bu uygulamanın uygun ve etkili bir yöntem olmasına karşın kirliliğin 1/4 kadarının (ters osmozdan daha fazla) gideriminde önemli bir sorundur (Fırat, 2007).

Adsorpsiyon

Atom, iyon ya da moleküllerin sabit bir yüzeyde tutunma olayına adsorpsiyon denir. Sabit yüzey adsorplayıcı ya da adsorbent, tutunan madde ise adsorplanan ya da adsorbat olarak adlandırılır. Adsorbentin seçilimi yapılırken çevre dostu olması, geri kazanımının mümkün olması, toksik etki yaratmaması, kolay elde edilebilir olması, kararlı bir forma sahip olması, geniş bir yüzeye sahip olması ve en önemli faktörlerden biri olan düşük maliyetli olması beklenir (Balcı, 2018). Uygulama alanı çok geniş olan adsorpsiyon yöntemi, iki fazı birbirinden ayıran ara yüzeylerde meydana gelen bir tutunma olayıdır.

Adsorpsiyon olayı Şekil 5’de görsel olarak gösterilmiştir. Desorpsiyon ise tutunan maddenin yüzeyden ayrılmasıdır (Demir, 2014). Adsorpsiyon yöntemleri, diğeri atık su arıtım yöntemlerine göre ucuz ve etkili olduklarından, araştırmacılar tarafından yaygın bir şekilde tercih edilmektedir.



Şekil 5. Adsorpsiyon olayı

1.3. Adsorpsiyon Mekanizması

Bir adsorbentin seçilebilmesinde en önemli faktörler; zehirsiz, çevreye zararı olmaması, elde edilebilirliğinin kolay olması, adsorbatlarla etkileşime girebilecek fonksiyonel gruplar taşıması, geniş bir yüzeye sahip olması, suda çözünmeyen, kolayca geri kazanılabilen ve bilimsel olarak kullanılabilirliğinin kanıtlanabilmiş olması gerekmektedir. En önemli faktör ise ucuz olmasıdır (Demir ve Yalçın, 2014).

Adsorpsiyon yönteminde, katı fazındaki yüzey ile adsorplamanın sağlandığı maddenin molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri ile meydana gelen adsorpsiyon çeşidine fiziksel adsorpsiyon denmektedir (Demir, 2014). Fiziksel adsorpsiyonda, moleküller arasında oluşan Van der Waals kuvvetleri olarak adlandırılan zayıf etkileşim kuvvetlerinin yüzeye tutunmasıyla oluşur. Fiziksel adsorpsiyon zayıf bağların birbirine tutunmasıyla oluştuğu için adsorpsiyon ısısı yaklaşık olarak 10 kcal/mol'ün altındadır. Fiziksel adsorpsiyon sıcaklıkla ters orantılıdır. Ancak adsorpsiyonun gerçekleşebilmesi için sıcaklığın kaynama noktasının altında olması gerekir. Adsorbatın basıncıyla adsorplananın miktarı doğru orantılıdır. Fiziksel adsorpsiyonlar oldukça hızlıdır ve çoğunlukla çok tabakalı adsorpsiyon olarak gerçekleşir Sıcaklığın arttırılarak ve basınç azaltılarak adsorplanmış gaz fazı, kolaylıkla desorplanabilir (Elmas, 2014). Fiziksel adsorpsiyonda sorbat polarizasyonu

olmasına rağmen olay moleküller arasında gerçekleştiği için yüzeyler arasında herhangi bir elektron alışverişi ya da elektronların ortaklaşa kullanılması gibi olaylar gerçekleşmez. Fiziksel adsorpsiyon gaz fazındayken daima egzotermik davranır (Ruthven, 1984). Fiziksel adsorpsiyon olayı tersinirdir ve rejenerasyon kolaydır. Bu sebeple fiziksel adsorpsiyon olayının yaşanması sonrasında adsorban madde kolaylıkla rejenere edilerek bir sonraki kullanıma hazır hale gelir. Ayrıca ortamdaki giderilen moleküllerin geri kazanımını da sağlamaktadır (Elmas, 2014). Adsorbat, katı adsorbanın kristal yapısı içine giremez ve çözünemez. Bu olay, fiziksel adsorpsiyon yöntemin en belirgin özelliklerinden biridir. Kristal yapının içine girememesine rağmen yüzeyin tamamını kaplar. Fiziksel adsorpsiyon da geçerli olan ve desorpsiyon olarak bilinen bu durum katı yüzeyin üzerinde yüksek konsantrasyon seviyelerinde bulunan moleküllerin katı yüzeyinden diğer faza hareketi sağlanabilir (Othmer, 2008). Fiziksel adsorpsiyon yönteminin, araştırmacılar tarafından tercih edilmesinin en büyük avantajı hemen hemen hiç bağ ajanına ihtiyaç duyulmadan ve aktivasyon basamaklarının minimum olarak gerçekleştiriliyor olmasıdır. Fiziksel adsorpsiyon yöntemi için uygun bir adsorbent bulunursa, bu yöntem basit ve ucuz bir şekilde uygulanabilir (Abak, 2008).

Diğer adı kemisorpsiyon olan kimyasal adsorpsiyon, adsorplanan madde ile katı yüzey arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi ile meydana gelen bir adsorpsiyon çeşididir. Kimyasal adsorpsiyon olayı diğer yöntemler gibi katının bütün yüzeyinde gerçekleşmek yerine, katının yüzeyindeki aktif merkezlerinde gerçekleşmektedir. Kimyasal adsorpsiyon güçlü etkileşimlerin bir arada tutunmasıyla sağlanır bu sebeple taneciklerle katı yüzey arasında kimyasal bir bağ (genellikle de kovalent bağ) oluşur. Kimyasal adsorpsiyonu oluşturan kuvvetler fiziksel adsorpsiyonu meydana getirenlerden daha büyüktür (Demir, 2014). Güçlü etkileşimlerin bir araya gelmesiyle oluştuğu için adsorpsiyon ısı yaklaşık olarak 20 kcal/mol'den fazladır (Sarıkaya, 2000). Fiziksel adsorpsiyonun kimyasal adsorpsiyona dönüşümü sıcaklığın artırılmasıyla sağlanabilir. Kimyasal adsorpsiyon çoğunlukla yüksek sıcaklıklarda oluşabilir (Mayers, 1999). Kimyasal adsorpsiyonlar tersinmezdir. Adsorpsiyon yöntemi için bir aktivasyon enerjisi olasıdır.

1.3.1. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyonun verimini ve adsorplama kapasitesini etkileyen faktörler, adsorbanın fiziksel ve kimyasal özelliklerine ve adsorpsiyon olayının gerçekleştiği ortamın şartlarına bağlıdır (Kılıç, 2009). Başka bir deyişle, adsorpsiyon yöntemi, yüzeyi ilgilendiren bir olay olduğu için adsorbent ve adsorbatın yapısı ve özellikleri adsorpsiyonu etkiler. Bu açıklamalarla beraber adsorpsiyonu etkileyen faktörleri yüzey alanı, adsorplanan madde ve çözücü özellikleri pH, sıcaklık ve karıştırma hızı şeklinde sıralayabiliriz.

Yüzey Alanı

Adsorbentın yüzey alanının geniş, gözenek hacminin büyük ve dağılımlı olması istenir. Aynı zamanda parçacıklı bir yapıya sahip olması beklenir. Çünkü, adsorbentın parçacık boyutuyla adsorplama kapasitesi ters orantılıdır (Gürten, 2008). Katı makroporların yüzey alanının küçük olması sebebiyle, bu yüzeyde gerçekleştirilen adsorpsiyon genellikle ihmal edilir. Adsorpsiyon hızı, yarıçap ile ters orantılıdır. Yani yarıçap ne kadar küçük olursa adsorplanan miktar o kadar artacaktır. Bununla beraber partikül çapı küçüldüğü için adsorbent olarak kullanılan maddenin temas yüzeyi artarken, partikül çapı büyüdüğü için de adsorbent olarak kullanılan maddenin temas yüzeyi azalmaktadır. Bu sebeple adsorban olarak kullanılacak materyalin partikül boyutlarının ufak, yüzey alanının geniş ve gözenekli bir yapıya sahip olması istenir. Bu sayede adsorplama kapasitesi artar. Adsorban materyalin asit ya da baz ile etkileşime girmesi ile yüzey alanı genişletebilir (Ayar, 2009). Sonuç olarak, yüksek adsorplama kapasitesinin elde edilmesi için, yüzey alanının geniş ve küçük boyutlu gözeneklerin olması gerekir.

Adsorplanan Madde ve Çözücü Özellikleri

Adsorban olarak kullanılacak madde ve o maddenin çözünürlüğü adsorpsiyon verimini etkiler. Adsorplanacak maddenin çözünürlüğünün yüksek olması adsorplanan ile çözücü bağının kuvvetli olması anlamına gelir (Ayar, 2009) Çözünmüş madde ile çözücü

birbirine ne kadar kuvvetli bağlanırsa, yani suyu sevmeyen özellikleri ne kadar zayıflarsa, yüzeye tutunma eğilimi o kadar azalır. Suyu seven maddeler genellikle daha az adsorplanırken, suyu sevmeyen maddeler ise istekli olarak daha çok adsorplanabilmektedir. Örneğin inorganik maddeler suyu seven özellik gösterdiği için daha az adsorplanmaktadır. Adsorpsiyonu etkileyen bir diğer faktör ise polaritedir. Burada da mantık benzer benzeri çözer ilkesine bağlı olarak gerçekleşmektedir. Yani polar çözünen polar ortamı tercih eder. Dolayısıyla polar bir çözünen, polar bir ortamı daha iyi adsorplayabilmektedir (Yıldız, 2014). Çözelti halindeki adsorplanan madde konsantrasyonu ile adsorpsiyon hızı da birbiriyle orantılıdır. Çözünürlük ile adsorplama ilişkilerinde, adsorplama anı gerçekleşmeden önce çözünen madde ile çözücü arasındaki bağların koparılması gerekmektedir. Genellikle organik bir bileşiğin dallanması arttıkça suda çözünürlüğü azalmaktadır. Bunun sebebi, karbon sayısı yükseldikçe, bileşiğin hidrokarbona daha çok benzediği düşünülmektedir. Hidrokarbon yapılar baskın karakter de olduğu için çözünen maddenin suyu sevmeyen özelliği artar. Suyu sevmeyen maddeler adsorplanır. İyonlaşma arttıkça, adsorpsiyon azalır (Fırat, 2007).

pH

pH değeri ortamdaki hidronyum ve hidroksil iyonlarının fonksiyonudur. Adsorpsiyon olayında adsorban olarak kullanılacak materyalin yüzey yüklerine bağlanarak hidronyum ve hidroksil iyonları adsorplanır. Bu sayede çözeltide bulunan diğer iyonların adsorpsiyonu engellenir (Ekici, 2007). Hidrojen iyonları (H^+) ve hidroksil iyonları (OH^-) zor adsorplandıkları için, çözeltinin pH'ı adsorplama kapasitesini etkilemektedir. Hidronyum ve hidroksil iyonları zor adsorplanabilme özelliğine sahiptir, bu sebeple adsorpsiyon çalışmalarında çözeltinin pH'ı etkilidir. Ortamın pH değeri adsorplanan materyalin oksidasyon halini belirlediği ve bununla birlikte yüzeyle doğrudan ilişkili olduğu için belirli bir aralıkta etkin sonuç görülebilir (Fırat, 2007). Adsorpsiyon yönteminde adsorban yüzeyinin pozitif yüklenme ihtimali asidik ortam şartlarında arttığı için, yüzey negatif yüklü iyonların adsorpsiyonunu sağlar hale gelmektedir. Pozitif yüklü iyonların adsorpsiyon veriminin artması için ortamın pH değerinin asidikten baziğe doğru getirilmelidir (Ekici, 2007). Oksit yüzeylerde boyar maddenin adsorpsiyon verimini etkileyen en önemli faktörlerden biri pH'dır Adsorpsiyon, genellikle adsorplanan H^+/OH^- oranı ile belirlenen

oksitein elektrokinetik özelliklerine bağlıdır (Özdemir, 2005). Ortam pH'ının değeri, adsorpsiyon deneylerinde adsorbent ile adsorbantın pH faktöründeki fizikokimyasal davranışlarını etkileyerek ve adsorbentin izoelektrik noktasına bağlı olarak, çözeltinin yükünü ortaya koyacaktır. Adsorpsiyon deneyinde; her iyonun, farklı pH değerinde, adsorplama kapasitesi farklıdır. Katyonik metal iyonunun adsorplanabilmesi için özel pH değerlerinde gerçekleşirken, anyonik metali iyonunun adsorpsiyonu ise genellikle daha düşük pH'larda gerçekleşmektedir (Budak vd., 2018).

Sıcaklık

Adsorpsiyon işleminde sıcaklık çok önemli bir faktördür. Bununla beraber sıcaklığa bağlı olarak adsorpsiyonun tipini de belirleyebiliriz. Adsorpsiyon veriminin sıcaklığa bağlı olarak değişkenliği, taneciklerin hareketleri ve adsorpsiyon mekanizmasının endotermik (ısı alan) ya da ekzotermik (ısı veren) olma durumuna göre değişmektedir. Eğer adsorpsiyon olayı ekzotermik özellikteyse sıcaklıkla ters orantılıdır yani sıcaklık azaldıkça adsorplama kapasitesinde artma olacaktır. Adsorpsiyon yöntemi uygulamalarında, tepkimeler genellikle ekzotermik karakterde olduğu için sıcaklık azaldıkça adsorplama kapasitesi artmaktadır. Entalpideki değişimlerin yoğunlaşma veya kristalizasyon reaksiyonları dereceleri bilinirse fiziksel adsorpsiyon olayı gerçekleşebilir. Genellikle adsorbentin sıcaklığı arttıkça yüzey alanı artar. Ancak 573 K üzerinde adsorbentin yapısında bozunmalar olacağı için sıcaklıkla artmaz hatta azalabilir (Kutluay, 2019). Daha yüksek sıcaklıklara ısıtma ise yüzeyi tahrip etmektedir. Fiziksel adsorpsiyon için, entalpide meydana gelen değişimlerin yoğunlaşma veya kristalizasyon reaksiyonlarının ne derecede olduğu bilinmelidir. Bu nedenle, küçük sıcaklık değişimlerinin, adsorpsiyon deneylerinde çok bir fark oluşturmayacağı söylenebilir (Fırat, 2007). Yani özet olarak fiziksel adsorpsiyon tersinirdir. Sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesi azalır. Kimyasal adsorpsiyon ise tersinmezdir. Adsorpsiyonun gerçekleşebilmesi ve yüksek verimlerin elde edilebilmesi için ortam şartlarının daha yüksek sıcaklıklara çıkarılması gerekmektedir.

Karıştırma Hızı

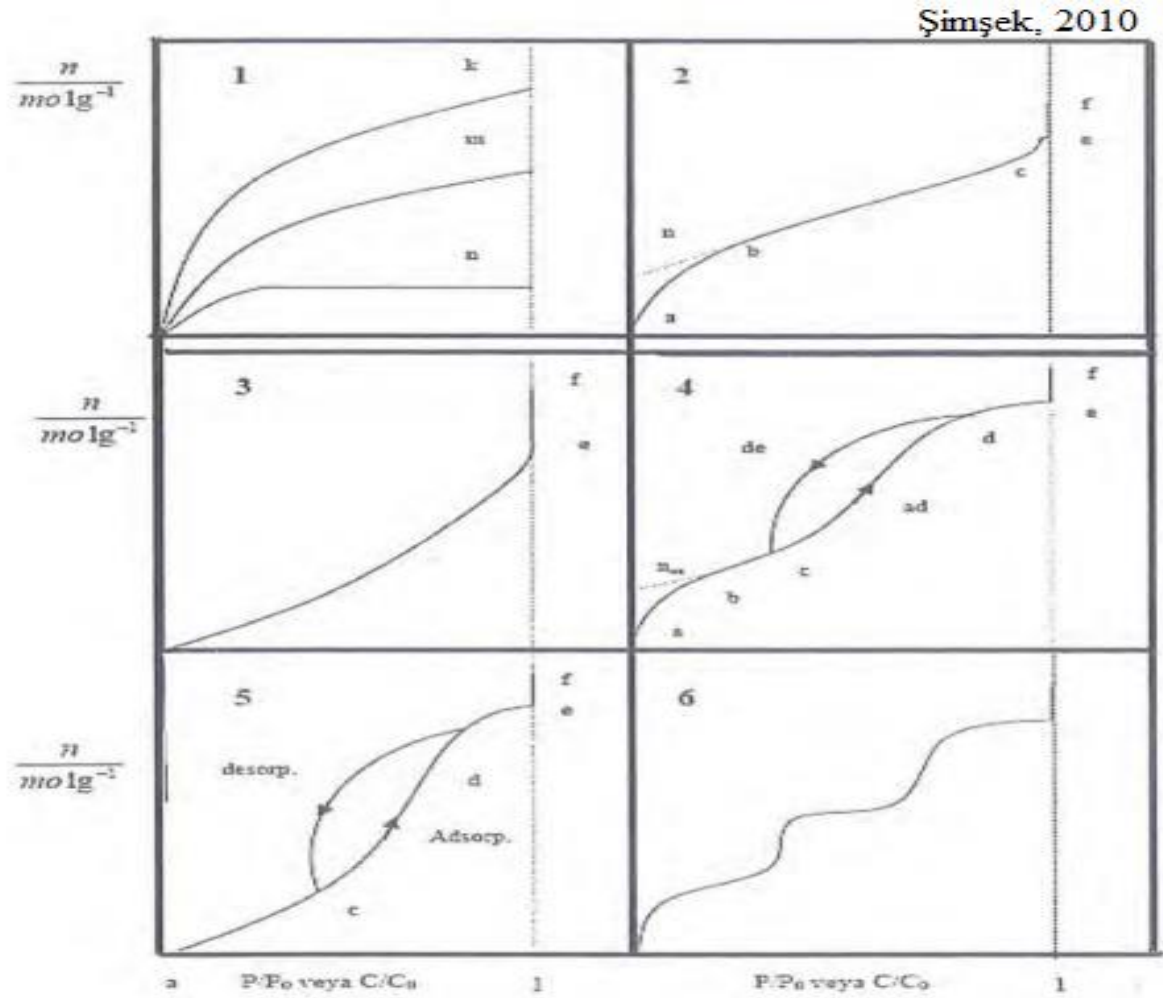
Karıştırma hızının yükseltilmesiyle adsorban olarak kullanılan materyalin katı yüzeye tutunma eğilimi artış göstermektedir (Demir, 2014). Bununla beraber, aynı şekilde karıştırma hızını arttırarak, taneciklerin sucul ortamdaki adsorbent ile adsorban arasındaki bağlanmanın fiziksel bağ mı ya da kimyasal bağ mı oluşturacağını da etkilemektedir. Aşırı hızlı ve yavaş karıştırma hızlarında adsorbanın adsorplama kapasitesinde azalma olurken, uygun karıştırma hızlarında yüksek verimler elde edilmektedir (Edik, 2016). Düşük karıştırma hızının tercih edildiği adsorpsiyon olayında adsorbent yüzeyindeki sıvı film kalınlığı artmaktadır ve bu da film difüzyon hızı oluşturarak adsorpsiyon kapasitesini azaltan bir etkiye sebep olur. Ancak uygun karıştırma hızı uygulanırsa, film difüzyon hızından por difüzyon hızına doğru bir geçiş sağlayarak adsorplama kapasitesi artmaktadır. Film difüzyonu ya da por difüzyonuna göre adsorpsiyonun uygun gerçekleşme hızının kararı ile sağlanır. Adsorban olarak kullanılan madde ile çözeltinin ilk temasındaki adsorpsiyon hızı çok fazladır. Süre ilerledikçe adsorpsiyon hızında yavaşlama görülür. Film difüzyon hızını sınırlandıran etmen olan por difüzyon noktasına doğru geçişi için yeterli karıştırma hızı bulunursa daha yüksek adsorplama kapasiteleri elde edilebilir (Ekici, 2007).

1.4. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorplayıcı maddenin, adsorplanan maddenin yanındayken sıcaklık sabit tutulduğunda, gaz fazındaki adsorpsiyon basınca, sıvı ortamdaki adsorpsiyon ise derişime bağlı kalmaktadır. Bu durumdaki adsorplanan madde miktarının, gerçekleştirildiği ortama bağlı olarak basınç faktörüyle ya da derişim faktörüyle değişimini gösteren çizgilere adsorpsiyon izotermi denir (Sarıkaya, 2005). Adsorpsiyonun yaşandığı Langmuir veya Freundlich gibi farklı izoterm modelleri vardır.

Adsorpsiyon izotermi genel tanımıyla, miktarı bilinen adsorbent ile farklı konsantrasyonlarda bulunan adsorbat çözeltilerinin dengeye ulaşmasıyla sağlanır. Adsorpsiyon olayının dengesini belirlemek için ilk olarak tepkime sabit sıcaklıkta

gerçekleştirilmelidir. Sonrasın da denge anının sağlandığı çözültideki kalan çözünenin derişimine karşın katı adsorbentin birim ağırlığında adsorbe edilen çözünen miktarı grafiğe dökülür. Şekil 6'da gösterilen doğrusal olmayan bu eğrilere adsorpsiyon izotermi denir (Doğan, 1989).



Şekil 6. Adsorpsiyon izoterm grafikleri

İzoterm, monomoleküler yani tek tabakalı olarak adlandırılan kimyasal adsorpsiyon izotermi gösterir. Makro gözenekli katı maddelerin adsorpsiyon izotermi n eğrisine, mikro gözenekli katı maddelerin adsorpsiyon izotermi k eğrisine ise yakındır. Verilen izotermelerden k, n ve m eğrilerinden en az birine yakın olarak çözültinin adsorpsiyonu ortaya çıkmaktadır. İzotermi b noktasından sonraki doğrusal kısmın devamındaki n_m tek tabaka kapasitesinde okunabilir. Doygunluk noktasına ulaşıldığından dolayı e_f çizgisi boyunca

adsorplanan maddenin sıvı faz ya da katı faz olarak yığın halinde birbirinden ayrılması sağlanır. İzotermin ab parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, bc parçası boyunca çok tabakalı adsorpsiyon cd parçası boyunca ise kılcal yoğunlaşma gerçekleşmektedir. Genellikle mikro ve mezo gözenek barından katı maddelerde gerçekleşen adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır. İzoterm mikro gözeneklerin yanında farklı boyutlarda da mezo gözenek içeren katı maddelerin adsorpsiyon izotermelerini de gösterir (Sarıkaya, 2003).

Ölçümlerin yapılabilmesi için sabit sıcaklık gerekmektedir. Deney sonundaki bulgulara bakıldığında çözeltide bulunan adsorban konsantrasyonları adsorbent üzerinde bulunan adsorban konsantrasyonlarına karşı noktalanır. Elde edilen deneysel verilerin hepsi izoterm modellerinin denklemlerine uygulanarak grafiğe dökülür ve bu sayede adsorpsiyonun hangi izotermle daha iyi açıklandığı belirlenebilir. Verilerin doğrusal bir grafik oluşturduğu korelasyon katsayısı R'nin, 1'e yakın olduğu izoterm çeşidi o adsorpsiyon için en uygun olanıdır. Adsorpsiyon yöntemindeki denge, izoterm modellerinin matematiksel verileri kullanarak açıklanabilir. Birçok araştırmacı Jaeger ve Erdös tarafından oluşturulan genel bir formülden yola çıkarak, farklı izoterm denklemleri bulmuşlardır. (Jaeger ve Erdoes, 1959).

1.4.1. Langmuir İzotermi

Langmuir izoterm modeli katı madde yüzeyinin tamamını kapsayan adsorplanmış gaz halindeki fazın monomoleküler tabaka oluşturmasına sebep olur (Sarıkaya, 2003). Bu durumun açıklanabilmesi için Irving Langmuir, teorik düşünceleri kullanarak, Langmuir izotermi denilen modeli bulmuştur. İlk olarak 1916 yılında, Langmuir gaz fazında bulunan maddelerin katı maddelerin yüzeyinde gerçekleştirilen adsorpsiyonu açıklayan bir izoterm geliştirmiştir. Geliştirdiği bu model sayesinde de ilk kez tek tabakalı adsorpsiyondan bahsetmiştir (Langmuir, 1916). Langmuir izoterm modeli, geçmişten günümüze kadar araştırmacılar tarafından yaygın bir şekilde kullanılan adsorpsiyon izoterm modeli olarak karşımıza çıkmaktadır.

Langmuir izoterminin varsayımları Sarıkaya'ya (Sarıkaya, 2003) göre şu şekilde sıralanabilir:

- 1) Adsorbent yüzeyinin elastiklik özelliği göstermesi yüzeye çarpıp adsorplanmadan geri dönmesini sağlar.
- 2) Aktif merkezlerin hepsinin birbirine eşit enerjide olması adsorpsiyon yöntemiyle molekülü alma eğiliminin eşit olmasını sağlar.
- 3) Yüzey homojendir.
- 4) Bütün aktif merkezler maksimum bir adet adsorplanacak molekülü bulundurabilir.
- 5) Adsorpsiyon dengesi dinamik dengedir, yani bir t zamanı içinde adsorplanan gaz miktarı, katı yüzeyden ayrılan gaz miktarına eşittir.
- 6) Adsorpsiyonunun gerçekleşme hızı, madde miktarıyla ve katının örtülmemiş yüzeyi ile orantılıdır.
- 7) Adsorplanmış moleküller çözünmüş halde değildir, çözünme sağlanırsa teori genelleştirilebilir ve geliştirilebilir.

Bu varsayımlara göre Langmuir izoterminin Eşitlik (1.1) ile gösterilir (Langmuir, 1916)

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m a_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (1.1)$$

1.1 eşitlikle gösterilen denklemdeki simgelerden q_e , adsorblanan madde miktarını (mg/g), C_e dengedeki çözültide adsorplanmadan kalan madde derişimini (mg/L), q_m maksimum adsorbsiyon kapasitesini ve a_L de adsorpsiyon enerjisi ile ilgili Langmuir sabitini göstermektedir.

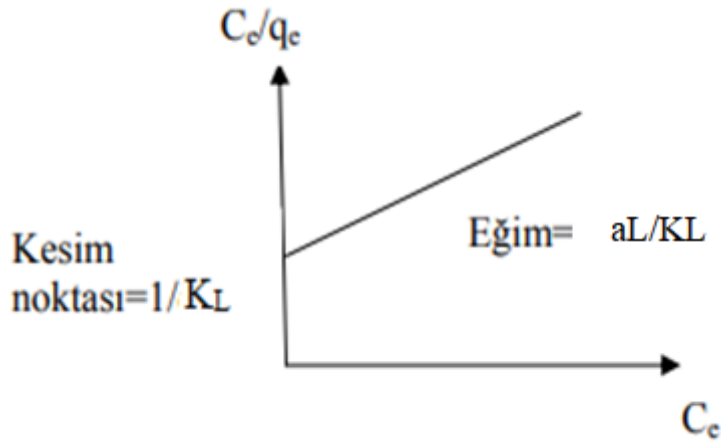
Langmuir izoterminin nonlineer denklemi (1.2) ile gösterilir:

$$q_e = \frac{K_L C_e}{(1+a_L).C_e} \quad (1.2)$$

Langmuir izotermi lineer denklemi (1.3) ile gösterilir:

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

Denklem 1.3' de gösterilen simgelere göre C_e/q_e değerinin, C_e değerine karşı değişiminin grafiğinin çizilmesiyle ortaya çıkan doğrunun eğimini a_L / K_L sabitinin değerini verirken, kesim noktası da $1 / K_L$ sabitinin değerini verecektir. q_e adsorbentin birim kütlesinde adsorplanan madde miktarı (mg/g adsorbent), C_e adsorpsiyon sonrası çözültide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L), a_L Langmuir sabiti (L/mg), K_L adsorbentin adsorptivitesine bağlı olan sabit (L/g). Q_{max} ise Adsorbentin maksimum adsorplama kapasitesi (mg/g). Olarak gösterilir.



Şekil 7. Denkleme göre çizilen Langmuir izoterm grafiği

1.4.2. Freundlich İzotermi

Freundlich izoterm modeli, atık suların arıtma sırasında ve adsorbent maddelerin özelliklerinin belirlenmesinde araştırmacılar tarafından çok fazla tercih edilen bir izoterm modelidir. Adsorbent sayesinde adsorplanan madde miktarının derişimle veya basınçla artış göstermez. 1906 yılında çok katlı izoterm modelinden ilk defa Freundlich bahsetmiştir. Geliştirilen bu modele göre; heterojen yüzeylerde adsorpsiyon olayı çok katlı olarak gerçekleşmektedir. Bu söylenenlere ek olarak Freundlich izoterm modeli logaritmik olarak da hesaplanabilmektedir. (Freundlich, 1906).

Freundlich izoterm modelinin logaritmik denklemi (1.4) ile gösterilmiştir:

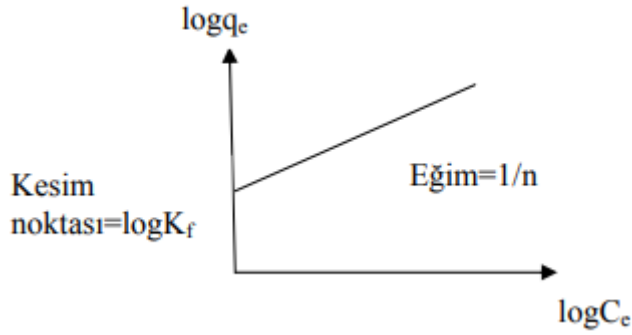
$$q_e = K_f C_e^{1/n_f} \quad (1.4)$$

Denklem 1.4'de verilenlere göre C_e adsorpsiyon sonrası çözültide kalan boyar madde konsantrasyonunu (mg/L), q_e birim adsorbent üzerine adsorplanan madde miktarını (mg/g) K_f adsorpsiyonun kesin bir işaretidir. Adsorbat ile adsorbent arasındaki ilişkinin gücünü gösterir. n değeri ise adsorpsiyon yoğunluğunun bir ifadesidir. Genellikle n değerlerinin 1-10 arasında olması iyi bir adsorpsiyon olduğunun bir göstergesidir. $1/n$ değeri, heterojenite faktörüdür ve 0-1 aralığında değerler alır. Yüzey ne kadar heterojense, $1/n$ değeri o kadar sıfıra yakın olur. Heterojen yüzeylerde gerçekleştirilen adsorpsiyon olayında Freundlich izoterm modeli Langmuir izoterm modeline göre daha iyidir.

Freundlich izoterm denkleminde eşitliğin her iki yanının da logaritmasını alarak lineer hale getirirsek elde edilen denklem (1.5) ile gösterilir:

$$\log q_e = \log K_f + n_f \log C_e \quad (1.5)$$

1.5 ile gösterilen eşitlikteki, lineer regresyon analizine göre $\log q_e$ değerlerine karşı çizilen $\log C_e$ değerlerinin oluşturduğu grafikteki doğrunun eğimi $1/n_f$ değerini ve doğrunun y eksenini kestiği nokta da $\log K_f$ değerini vermektedir.



Şekil 8. Freundlich izoterm grafiği (Chiou ve Li, 2002)

Şekil 8’de gösterilen $\log C_e$ ‘nin $\log q_e$ ‘ye karşı değişiminin grafiğe dökülmesiyle K_f ve n sabitleri bulunur. Grafikten elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktası $\log K_f$ ‘yi, eğimi de $1/n$ ‘i vermektedir. Bulunan bu değerler Freundlich izoterm modelinin sabitleri olarak adsorpsiyonun daha iyi anlaşılabilmesini sağlamaktadır.

Her iki izoterm modellerine de bakıldığında, Freundlich izoterm modelinde derişim ile adsorplanan madde miktarı doğru orantılıdır. Yani derişim arttıkça, dengede adsorplanan madde miktarları artar. Aynı zamanda Freundlich izoterm modeli heterojen yüzeylerdeki adsorpsiyon olayını daha iyi ifade eden bir model olarak adlandırılabilir. Langmuir izoterm modeli ise, adsorban olarak kullanılan materyalin yüzeyinde bulunan belirli sayıdaki aktif merkezdeki tek tabakalı adsorpsiyonu kabul eden ve belirli kirletici derişiminin yüzey doygunluğa ulaştığını teorik olarak kabul eden bir izoterm modelidir. Deneysel dengenin değerlendirilmesi için çalışılan derişim aralığı dikkat edilerek her iki model de kullanılabilir (Doğan, 1989).

1.5. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon olayındaki dengenin sağlanması için harcanması gereken zamanı belirleyen teorik temele adsorpsiyon kinetiği denir. Adsorpsiyon olayındaki kütle aktarımı ve hangi kimyasal tepkime mekanizmalarının kullanılacağı belirlenebilmesi için birçok kinetik model geliştirilmiştir. Lagergreen'in yalancı birinci dereceden kinetik modeli; adsorban olarak kullanılan materyal yüzeyindeki boşluk sayısının adsorpsiyonun hızıyla doğru orantılı olduğu söylemektedir.

Adsorpsiyonun hız potansiyelini ve mekanizmasını belirlemek için birçok farklı kinetik modeli kullanılmaktadır. Yalancı birinci kinetik modelini Lagergren tarafından keşfedilmiştir ve aşağıdaki eşitlikle hesaplanmaktadır (Lagergren, 1898).

$$\frac{dq_e}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1.7)$$

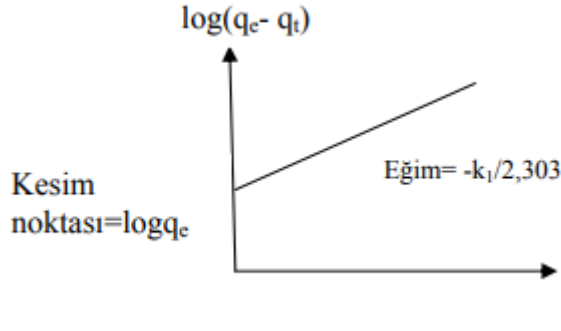
Formülün integrali alındığında;

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1.8)$$

1.7 ve 1.8' de verilen denklemlerdeki simgelerden q_e denge anında adsorbent birim ağırlığı başına adsorblanan boyar madde miktarını (g/mg), q_t herhangi bir t anında adsorbent birim ağırlığı başına adsorplanan boyar madde miktarını (g/mg) ve k_1 =birinci derece kinetik modelinin hız sabitini (1/dakika) göstermektedir.

Yukarıdaki formülden $\ln(q_e - q_t)$ 'ye karşın t grafikleri çizilmektedir. Çizilen grafikden y eksenini kestiği noktadan k_1 ve q_e değerleri bulunmaktadır. Bu kinetik modeli belirli süreler için geçerli olmaktadır. Sonsuz zamanda adsorbent denge anında

adsorblanan boyar madde miktarı bilinemeyeceğinden hesaplama doğru yapılmamış olacaktır (Lagergren,1898; Naushad vd., 2019).

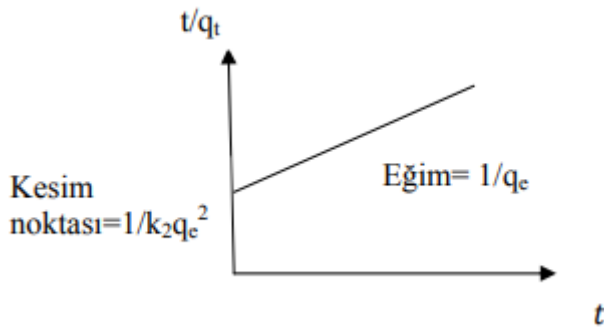


Şekil 9. Yalancı birinci mertebe grafiği

Sorpsiyon hızı ikinci mertebe ise, yalancı ikinci mertebe kimyasal sorpsiyon kinetik hız denklemleri şu şekildedir:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (1.9)$$

Denklemin 1.9'da verilen q_t t anındaki adsorpsiyon kapasitesini (mg/g), q_e maksimum adsorpsiyon kapasitesini (mg/g) ve k_2 yalancı ikinci mertebe hız sabitini (g/mg.dk) gösterir.



Şekil 10. Yalancı ikinci mertebe grafiği

İKİNCİ BÖLÜM

KURAMSAL ÇERÇEVE/ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Dünyamızda teknolojinin gelişmesiyle ve nüfusun artmasıyla canlıların tüketim ihtiyacı günden güne artmaktadır. Bununla beraber gerek küresel ısınma gerek insan eli sebebiyle dünyamızdaki su kaynakları da giderek azalmaktadır. Bu azalışa dur demek için çeşitli kampanyalar ve insanlara eğitici programlar yapılmaktadır. Bu çalışmaların sonuçlarına bakıldığında ise bazı olumlu gelişmelerin yaşandığı gözlenmiştir (Shiklomanov, 1991). Çeşitli endüstriyel ürünler (yiyecek, kâğıt, tekstil, plastik gibi) için bir yılda yaklaşık olarak 0,7 milyon ton ağırlığında ve yaklaşık 10.000 farklı boya üretilmektedir. Endüstriyel ürünlerin boyanması sırasında boyaların büyük bir kısmı suya salınır. Suya geçen bu boyalar, su yaşamı ve insan sağlığı için oldukça tehlikelidir (Khataee vd., 2013). Toksik etkileri nedeni ile boyar maddelerin sucul ortamdan giderimi için pek çok yöntem kullanılmaktadır. Adsorpsiyon yöntemi en çok tercih edilen yöntemlerden biridir.

Adsorpsiyon yöntemi, atık sularda bulunan boyar madde gibi kirleticileri, suda çözünebilen çeşitli organik maddeleri ve bunlarla birlikte içme sularındaki renk, koku ve tat gibi etkenleri gidermek için kullanılmaktadır. Aynı zamanda adsorpsiyon yöntemi, ekonomik açıdan az maliyetli ve biyolojik oksijen ihtiyacı kontrolünün sağlanması gibi avantajlara sahiptir. Bu avantajları sayesinde son yıllarda araştırmacılar tarafından oldukça ilgi görmektedir. Adsorpsiyon yönteminde adsorbent olarak genellikle aktif karbon ve türevleri tercih edilmektedir. Aktif karbonla boyar madde giderimi özellikle asidik, bazik ve dispers boyalar için etkiliyken, direkt ve reaktif boyalar için daha az boyar madde giderimi gerçekleşir (Kocaer ve Alkan, 2002). Aktif karbon aktifleştirilerek tekrar tekrar kullanılabilir. Ancak aktivasyon için fazla maliyet gerekmektedir ve bu da aktif karbon tercih eden araştırmacılar için bir dezavantajdır. Bu sebeple araştırmacılar daha az maliyetli adsorbent arayışına çıkmışlardır.

Birçok araştırmacı aktif karbon yerine alternatif olabilecek yeni adsorbent materyaller denemiştir. Bu materyallerden birisi de alglerdir. Alglerle yapılan çalışmalarda, Najim ve Mohammed (2018), metilen mavisi gideriminde alglerin adsorplama kapasitesinin

verimini %80,52 olarak bulmuştur. Mokhtar vd. (2020) ise tekstil boyası giderimi için makroalglerden *E. spinosum* ile %93,71 verim elde etmişlerdir. Pipiška vd. (2018) tatlı su yosunu kullanarak Thioflavin T gideriminde 119 ± 1 mg/g, metilen mavisi gideriminde 229 ± 1 mg/g ve Marrakchi vd. (2021) deniz yosunu kullanarak Bisfenol A gideriminde 222,32 mg/g, bazik mavi gideriminde 190,11 mg/g adsorplama kapasitesi elde etmişlerdir. Bu çalışmalarla birlikte Özüdođru vd. (2016) yosun olarak *Cystoseira barbatayı* kullanarak metilen mavisinin gideriminde adsorplama kapasitesini 14,97 mg/g ve Özüdođru ve Merdivan (2017) bu sefer modifiye edilmiş *Cystoseira barbatayı* kullanarak metilen mavisi gideriminde adsorplama kapasitesini 100,6 mg/g olarak bulmuştur. İncelemeye aldığımız çalışmalardan son olarak Mokhtar vd. (2017) *Euchema Spinosum'un* deniz makro-algini kullanarak azo boya gideriminde 833,33 mg/g adsorplama kapasitesi elde etmişlerdir.

Boyar madde gideriminde Saraf ve Vaidya (2017) ölü mantar biyokütlesini kullanarak reaktif boya gideriminde %99,6 ve Habeeb Mohamed vd. (2020) *Neurospora sp.* cinsine bağlı kırmızı ekmek mantarını kullanarak azo boya gideriminde %86 verim elde etmişlerdir. Adsorbent olarak mantar kullanılan bir başka çalışma da ise asit mavisi gideriminde adsorplama kapasitesini 221,6 mg/g olarak bulmuşlardır (Puchana – Roser vd., 2017).

Yaprak kullanan araştırmacılardan Sudarni vd. (2021) karanfil yaprağı kullanarak malahit yeşili gideriminde verimi 131,6 mg/g ve Bensenane Dhina vd. (2021) sakız ağacı yapraklarını kullanarak boyar madde gideriminde verimi %88 ve adsorplama kapasitesini 17 mg/g olarak hesaplamışlardır. Pallavi vd. (2017) yabani turp yapraklarını kullanarak metilen mavisi gideriminde çok yüksek bir verim (%99,7) elde etmişlerdir.

Kabuk kullanan araştırmacılardan Fernandez ve Murguía (2020) fıstık kabuğunu kullanmış ve anyonik boya gideriminde minimum %98 ve maksimum %99,7 verim elde etmişlerdir. Yine fıstık kabuğu kullanan diğer araştırmacılardan yer fıstığı kabuğunu kullanan Panchal ve Ghosh (2020) safranin-O gideriminde verimi %97 olarak hesaplamışlardır. Delali vd. (2019) atık midye kabuklarını kullanarak azo boya gideriminde verimi 1000 mg/g ve Cusioli vd. (2020) soya fasulyesi kabuklarını kullanarak metilen mavisi

gideriminde adsorplama kapasitesini 169,9 mg/g olarak bulmuşlardır. Bu çalışmalara benzer olarak Alwared vd. (2021) atık portakal kabuğunu kullanarak reaktif kırmızı boya gideriminde 82,019 mg/g adsorplama kapasitesi elde etmişlerdir. İncelemeye aldığımız çalışmalar arasında kabuk kullanan araştırmacılardan son olarak Shakoor ve Nasar (2019) salatalık kabuğu kullanarak kristal viyole gideriminde adsorplama kapasitesini 149,25 mg/g olarak bulmuşlardır.

Adsorbent olarak çeşitli meyve saplarını kullanan araştırmacılardan Takabi (2021) elma sapı kullanarak kristal menekşe gideriminde %96 verim, 153,85 mg/g adsorplama kapasitesi ve Riguetto vd. (2021) muz sapı kullanarak sanayi atıklarındaki boyar madde gideriminde %96 verim, 72,21 mg/g adsorplama kapasitesi elde etmişlerdir.

Şeker kamışı kullanan araştırmacılardan Andrade Siqueira vd. (2020) metilen mavisi gideriminde verimi %98,32 ve Bagotia vd. (2021) atık sularındaki tekstil boyalarının gideriminde verimi %90 olarak hesaplamışlardır.

İncelemeye aldığımız çalışmalardaki araştırmacılardan biri olan Flayeh (2017) ölü çamur biyokütlesini kullanarak reaktif azo boya gideriminde adsorplama kapasitesini 62,89 mg/g olarak hesaplamış ve bu çalışmaya benzer olarak rhizopus arrhizus biyokütlesini kullanarak Salvi ve Chattopadhyay (2017) hızlı kırmızı A boyar madde gideriminde 108,8 mg/g ve metanil sarısı gideriminde 128,5 mg/g adsorplama kapasitesi elde etmişlerdir.

Benabbas vd. (2021) göl dilbersaçı kullanarak direkt kırmızı 89 boyar maddesi gideriminde verimi %83 ve Vanni vd. (2017) üzüm çekirdeği kullanarak farmosötik boya gideriminde verimi %80 olarak hesaplamışlardır. Bir başka adsorbent çeşidi olarak kemik unu ve kitosanı karıştırarak kullanan Tosun Satır vd. (2021) victoria blue R boyar maddesi gideriminde %98,69 verim elde ederek büyük bir başarı elde etmişlerdir. Bu çalışmalarla beraber Dil vd. (2017) yarrowia lipolytica canlı mayasını kullanarak kristal viyole boyar maddesini gideriminde %98,823 verim ve 65,34 mg/g adsorplama kapasitesi; brillant yeşili boyar maddesinin gideriminde ise %99,93 verim ve 56,50 mg/g adsorplama kapasitesi elde

etmiştir. Farklı bir bakış olarak yabancı ot kullanarak metilen mavisi gideriminde adsorplama kapasitesini 763, 36 mg/g bulan araştırmacılar çok yüksek adsorplama kapasitesi elde etmişlerdir (Silva vd., 2019).

Yukarıda verilen çalışmalar değerlendirildiğinde boyar maddelerin giderimi için araştırmacıların çalışmalarında genellikle yosun, mantar ya da meyve kabuklarını tercih ettiği gözlenmiştir. Araştırmacılar genellikle metilen mavisi giderimi için yosun, bira tahılı, fasulye kabuklarını ve mısır püskülü kullanırken, reaktif boyaların giderimi için muz ve portakal kabuğu, deniz marulu, mercan asması yaprağı tozu, eğrelti otu, chia tohumlarının yağı, mantar, çamur, kullanılmış bira mayası ve yine yosun kullandıkları sonucuna varılmıştır. Anyonik ve katyonik boya giderimi için ise fıstık kabuğu, mantar, yosun ve meyve çekirdeği ve farklı bir çeşit olarak sarı boyar madde giderimi için mısır koçanı ve chia tohumlarının yağı kullanılmıştır.

Sucul ortamdaki boyar madde giderimindeki çalışmalar incelendiğinde yüksek verimli sonuçlardan yosun kullanan Mokhtar vd. (2020) %93,71 gibi bir verim ve yine Mokhtar vd. (2017) azo boya gideriminde 833,33 mg/g gibi çok yüksek bir adsorplama kapasitesi elde etmişlerdir. Saraf ve Vaidya (2017) reaktif boya gideriminde %99,6 verim ve Puchana – Roser vd. (2017) asit mavisi gideriminde 221,6 mg/g mantar kullanarak bu yüksek sonuçları hesaplayabilmişlerdir. Adsorbent olarak kabuk kullanmayı tercih eden Fernandez ve Murguía (2020) fıstık kabuğu ile anyonik boya gideriminde minimum %98 ve maksimum %99,7 verim, Delali vd. (2019) atık midye kabuklarını kullanarak azo boya gideriminde adsorplama kapasitesini 1000 mg/g bularak yüksek verimler elde etmişlerdir. Takabi (2021) elma sapı kullanarak kristal menekşe gideriminde verimi %96 ve adsorplama kapasitesini 153,85 mg/g ve Silva vd. (2019) yabancı ot kullanarak adsorplama kapasitesini 763,35 mg/g bularak yüksek sonuçlar başarmışlardır. Son olarak yüksek verimli çalışmalara örnek olarak Dil vd. (2017) *yarrowia lipolytica* canlı mayasını kullanarak kristal viyole boyar maddesinin gideriminde %98,82 verim ve 65,36 mg/g adsorplama kapasitesi; brillant yeşili boyar maddesinin gideriminde ise %99,93 verim ve 56,50 mg/g adsorplama kapasitesi elde etmişlerdir.

ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

ARAŞTIRMA YÖNTEMİ/MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Adsorbanın Hazırlanması

Bu çalışmada, adsorban madde olarak dört farklı gruptaki atık kahve çeşidi kullanılmıştır. Kahveler; Jacobs Monarch Coffee Company, Tchibo Professional Special Filter Coffee, Türk Kahvesi (Mehmet Efendi) ve Anisah Guatemala Coffee'dir. Kahveler, toz ve renginin gideriminin sağlanması için damıtılmış suyla yıkandı ve sabit bir tartım elde edilene kadar etüvde 24 saat boyunca 333 K'de kurutuldu.

3.2. Reaktif ve Ekipman

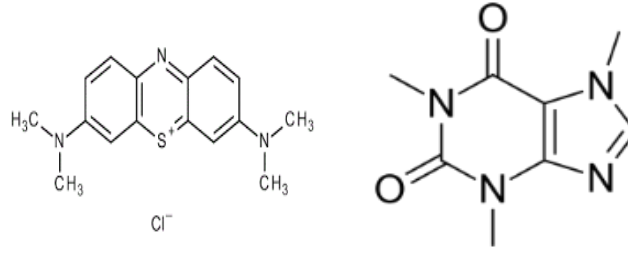
Deneyleerde kullanılan metilen mavisi (MM) boyar maddesi Merck firmasından temin edilmiştir. Adsorban olarak kullanılacak kahve ve MM ile ilgili tanımlayıcı kimyasal bilgiler Tablo 1'de verilmiştir. Adsorpsiyon deneyleri için 1000 ppm'lik MM stok çözeltisi seyreltilerek (5, 10, 20, 50, 100, 150 ve 200 ppm'lik) çözeltiler hazırlandı. Çözeltilerin pH ayarlamaları için 0.1 M HCl ve 0.1 M NaOH çözeltileri kullanıldı. Adsorpsiyon denemelerinde sıcaklık kontrollü Mikrotest MSC 30 model çalkalayıcı su banyosu kullanıldı. Adsorpsiyon denemeleri sonucunda, örnekler Millipore Millex-HV hydrophilic PVDF 0.45 µm filtre ile süzülerek Analitik Jena spektrofotometresi ile 665 nm dalga boyunda okundu.

Tablo 1

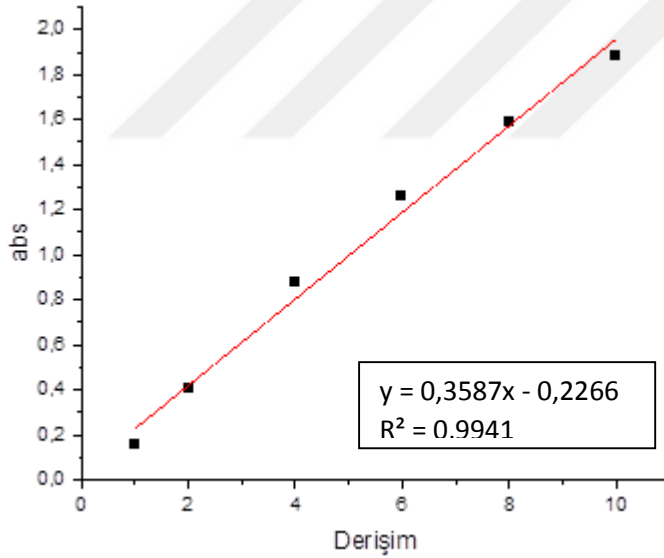
Metilen mavisi ve kahvenin kimyasal tanımlamaları

Tanımlayıcı Faktör	Metilen Mavisi	Kahve
Kimyasal Formül	$C_{16}H_{18}N_3SCl$	$C_8H_{10}N_4O_2$
Molekül Ağırlığı	319.85 $gmol^{-1}$	194.94 $gmol^{-1}$

Moleküler Yapısı



Çalışmada adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan MM konsantrasyonlarının belirlenmesi için MM'nin farklı çözeltilerinden hazırlanan kalibrasyon doğrusundan yararlanılmıştır (Şekil 11) . Kalibrasyon doğrusu için, 1, 2, 4, 6, 8 ve 10 ppm'lik konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltiler, 665 nm'de saf suya karşı okunarak, çıkan değerlerin adsorbansa karşı grafiği çizilmiştir. Kalibrasyon eğrisinin regresyon analizinden elde edilen $y=ax+b$ ($R^2=0,9941$) formülünden yararlanılarak hesaplamaları gerçekleştirilmiştir.



Şekil 11. Kalibrasyon doğrusu

3.3. Adsorpsiyon Çalışmaları

Her bir grup için % tutunma değerinin en yüksek olduğu pH değerinde adsorpsiyon denemeleri yapılmıştır. Her bir gruptan 100 mg kahve örneği, 10 mL, 10 ppm'lik metilen mavisi (MM) çözeltisine eklenerek, oda sıcaklığında 250 rpm'de 60 dakika süresince çalkalanmıştır. Tüm adsorpsiyon denemeleri üç tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir.

Adsorpsiyon işleminden sonra, örnekler şırınga filtre ile süzülerek spektrofotometrede ölçülmüştür. Sulu çözeltideki MM yüzdesi (% Tutunma değeri) aşağıdaki gibi hesaplanmıştır:

$$\% \text{ Tutunma } (R) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (3.1)$$

Denklem 3.1' de verilen C_0 ilk MM konsantrasyonu (mg / L), C_e çözeltide kalan MM konsantrasyonunu göstermektedir.

3.4. pH Denemeleri

pH deneyleri için, her bir gruptan 100 mg atık kahve beş farklı pH değerinde (2, 3, 5, 7 ve 9) 10 mL 10 ppm'lik MM çözeltilerine eklenip oda sıcaklığında 250 rpm'de 60 dakika süresince çalkalandı. Adsorpsiyondan sonra, örnekler şırınga filtre ile süzülerek spektrofotometrede ölçülmüş ve % Tutunma değeri denklem 3.1. kullanılarak hesaplanmıştır.

3.5. Süre Denemeleri

Adsorpsiyon denemeleri her bir grubun en yüksek adsorplamanın yapıldığı pH değerinde, farklı zaman aralıklarında (10, 25, 50, 100, 150, 200 ve 300 dakika) oda sıcaklığında 250 rpm'de gerçekleştirilmiştir. Her aralıktaki MM alımı, qt (mg / g), aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanmıştır:

$$qt = \frac{C_0 - C_e}{M} \times V \quad (3.2)$$

Denklem 3.2'de verilen C_0 ilk MM konsantrasyonunu (mg / L), C_e belirli bir zamanda MM konsantrasyonunu (mg / L), V, MM çözeltisinin hacmini (L) , M ise kahvenin kütlesini (g kuru ağırlık) vermektedir.

3.6. Derişim Denemeleri

Derişim denemeleri için, her bir grupta bulunan 100 mg biyokütleye farklı konsantrasyonlardaki (5, 10, 20, 50, 100, 150 ve 200 mg/L) 10 mL'lik MM çözeltileri eklenmiştir. Denemeler 250 rpm'de 3 farklı sıcaklıkta (298, 308 ve 318 K'de) gerçekleştirilmiştir.

3.7. Biyokütlenin Karakterize Edilmesi

Kahve gruplarının yüzey yapılarının incelenmesi için FTIR ve SEM analizleri tercih edildi. FTIR ve SEM analizi için, farklı markalardaki atık kahve tavelerinin her biri 24 saat boyunca 333 K'de etüvde kurutuldu. FTIR analizleri için, 1 mg biyokütle pelet haline getirildi. Biyokütleyi karakterize etmek için 400–4000 cm⁻¹ aralığında 100 mg KBr. ile FTIR analizi yapıldı. Taramalı elektron mikroskobu (Jeol JSM 7100F) 5-7 kV'a ayarlanmış voltaj aralığı, adsorpsiyondan önce ve sonra kahve yüzeyindeki değişiklikleri gözlemlemek için kullanıldı.

DÖRDÜNCÜ BÖLÜM

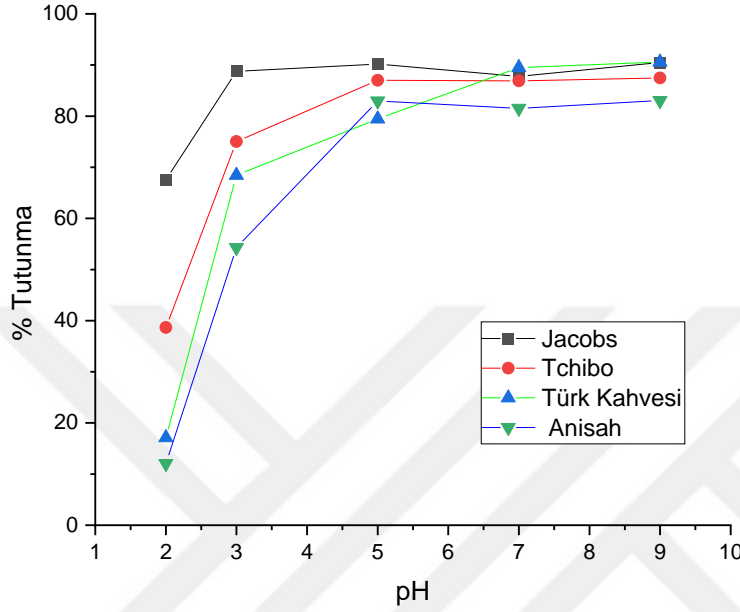
ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. pH Etkisinin Belirlenmesi

Bir boya çözeltisinin pH'ı önemlidir, çünkü adsorpsiyonun verimliliği çözelti pH'ına bağlıdır (Çiftçi ve Pagano, 2021). Bir başka ifade ile çözeltideki adsorbent ve adsorbat arasındaki yük dengesinde pH etkindir (Demir, 2014). Çözelti pH'ı yüzey yükünü ve protonasyonunu etkileyerek, deprotonasyon reaksiyonlarının meydana gelmesine neden olabilir. Bu doğrultuda, adsorpsiyon denemelerinde pH etkisi incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 12'de verilmiştir.

Şekil 12'de, pH'ın değişmesiyle birlikte, adsorpsiyon kapasitesinin de değiştiği görülmektedir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi Jacobs için pH 3'de %90, Tchibo için pH 5'de %87, Türk Kahvesi için pH 9'da %90 ve Anisah için pH 9'da % 83 olarak bulunmuştur. Benzer davranış örnekleri, diğer MM adsorpsiyon çalışmaları tarafından desteklenmiştir. Örneğin Najim ve Mohammed (2018) adsorpsiyon çalışmasında giderilmesi gereken boyar madde olarak metilen mavisini tercih etmiş ve en yüksek adsorplama kapasitesini pH 7 olarak belirlemişlerdir. Başka bir adsorpsiyon çalışmasında ise Özüdoğru vd. (2016) metilen mavisi gideriminde uygun pH değerini 5 olarak bulmuşlardır. Şimşek (2015) fındık çotanağının sülfürik asitle hazırlanan aktif karbonu kullanarak metilen mavisi adsorpsiyonunda uygun pH değerinin 7 ve yukarısının olması gerektiğini söylemiştir. Yılmaz ve Alagöz (2019) nar kabuklarının kimyasal aktivasyonu ile aktif karbon elde ederek pH 12 ortamında ilk 2 saatte gerçekleştiğini ve 12 saatte ise 36,9 mg/g adsorplama kapasitesini elde ederek en yüksek MM adsorpsiyonun pH 12 ortamında gerçekleştiği söylemişlerdir. Adsorban olarak doğal kil kullanan Bayar (2018) ve Harran Ovasında bulunan urfa taşı kullanan Dilekoğlu (2018) gerçekleştirdikleri metilen mavisi boyar maddesinin adsorpsiyonunda her ikisi de uygun pH değerinin 8 olduğunu söylemişlerdir. Bir yüksek lisans çalışması olan Özusoğlu (2022) atık biyokütleden elde ettiği aktif karbonu kullanarak metilen mavisi çözeltisinin uygun pH değerinin nötre yakın olan 6 ve 8 olduğunu belirlemiştir. Başka bir yüksek lisans çalışması metilen mavisi gideriminde Türkes (2017)

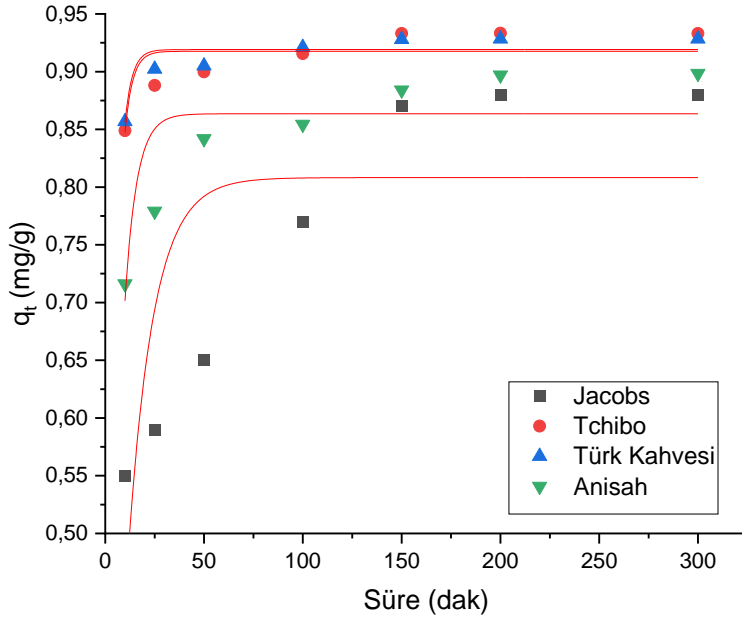
manyetik kitosan-halloysit nanokompozitlerini kullanarak uygun pH değerini 8 olarak bulmuştur.



Şekil 12. pH'in metilen mavisinin adsorpsiyonu üzerine etkisi

4.2. Süre Etkisinin Belirlenmesi

Adsorpsiyon deneylerinde, temas süresi süreç üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Uygun temas süresinin belirlenebilmesi için deneyler 10 - 300 dk aralığında optimize edilmiştir. Her kahve grubu için % tutunmasının en yüksek olduğu pH'da (Türk kahvesi için pH 7, Tchibo, Anisah ve Jacobs için pH 5) süre denemeleri yapılmış ve sonuçlar Şekil 13'de verilmiştir. Şekilde 13'de de görüldüğü gibi Türk kahvesi için 100 dakikada, Tchibo için 150 dakikada, Anisah ve Jacobs kahveleri için 200 dakika MM'nin adsorpsiyonunun dengeye geldiği görülmektedir.

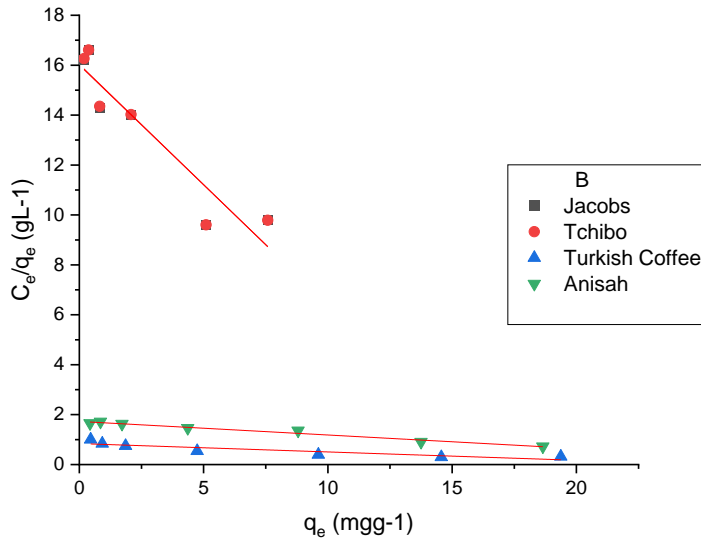
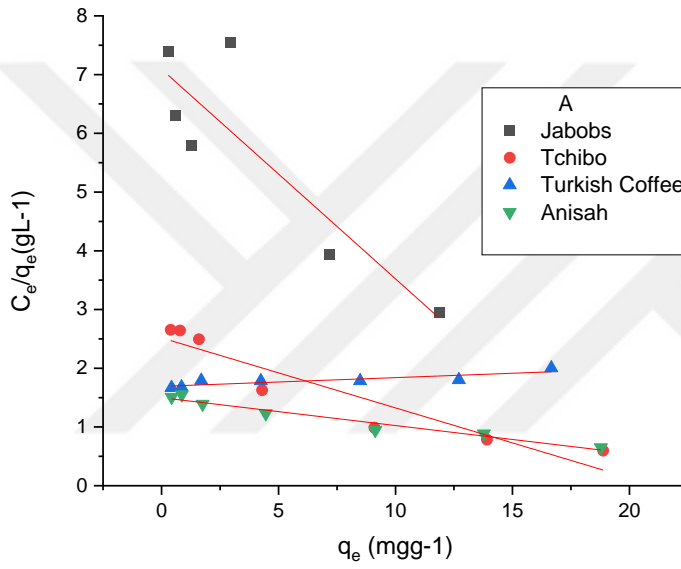


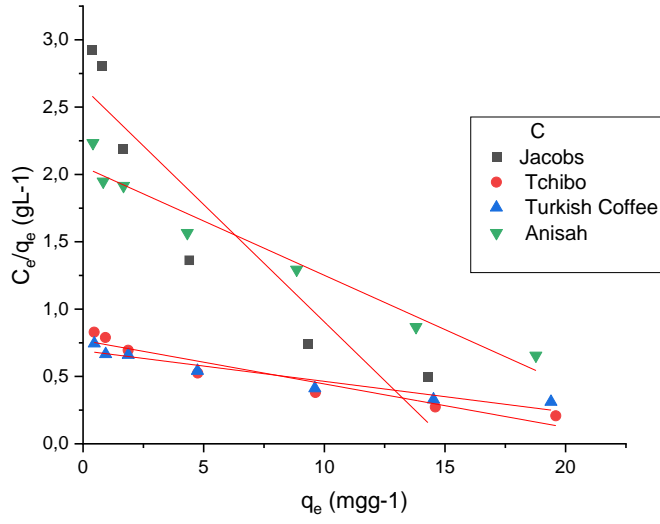
Şekil 13. Atık kahve telvelerinin süreye bağlı q_t değerleri

Metilen mavisi adsorpsiyonu ile ilgili yapılan diğer çalışmalarda da görüldüğü gibi metilen mavisinin adsorpsiyonu esas olarak adsorbantın yüzeyinde gerçekleşmektedir. Cusioli vd. (2020) yaptıkları çalışmada, sulu çözeltide bulunan metilen mavisinin adsorplanma olayını 180 dakikada tamamladığını ve Pipiška vd. (2018)'nin yaptıkları çalışmada ise, dengenin 120 dakikada sağlandığını bildirmişlerdir. Farklı bir bakış açısı olarak fındık çotanağından sülfürik asitle hazırlanan aktif karbon ile metilen mavisinin adsorpsiyonu 480 dakikada gerçekleşmiştir (Şimşek, 2015). Bayar (2018) MM adsorpsiyonunda maksimum adsorplama kapasitesine 60 dakikada geldiğini söylemiştir. İncelemeye aldığımız çalışmalardan Harran Ovasında bulunan urfa taşı kullanarak gerçekleştirilen metilen mavisi boyar maddesinin adsorpsiyonunun 120 dakikada dengeye ulaştığını söylemiştir (Dilekoğlu, 2018). Özüsoy (2022) ise atık biyokütleden elde ettiği aktif karbonu kullanarak metilen mavisi adsorpsiyonunun 30 dakikada gerçekleştiğini bulmuştur.

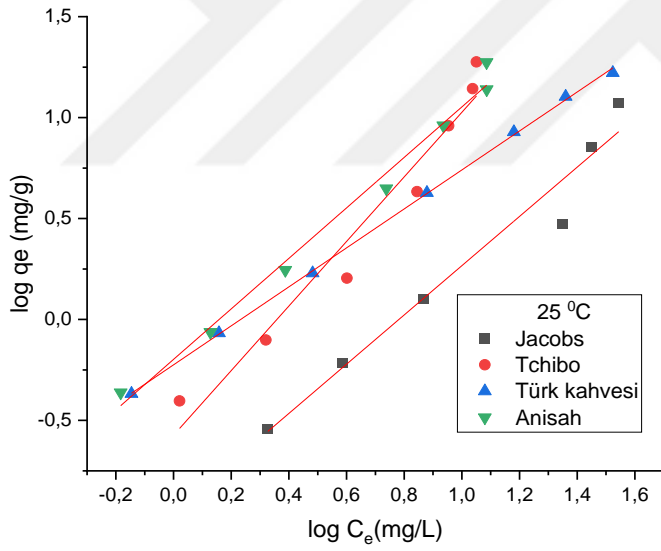
4.3. Adsorpsiyon İzotermi

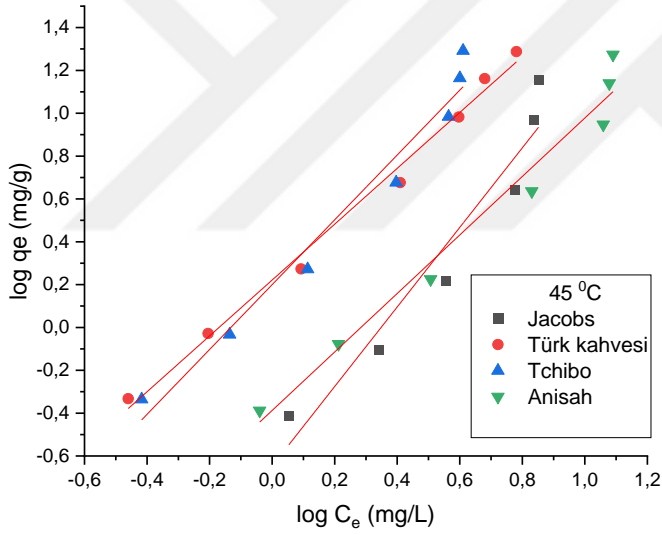
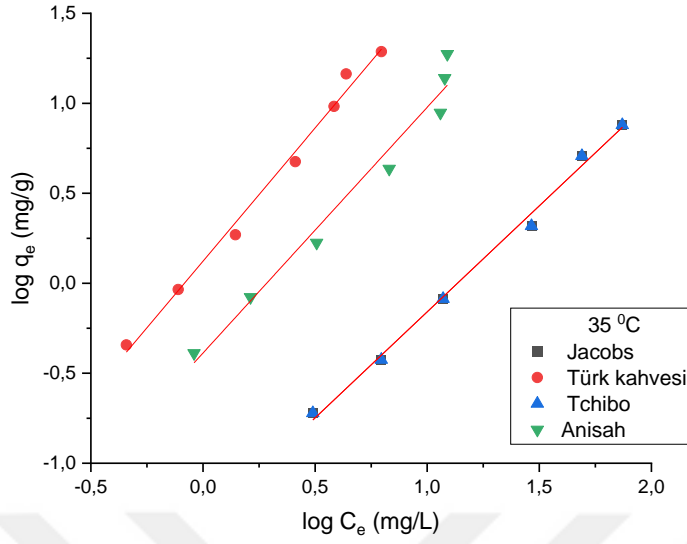
Adsorpsiyonun izoterm üzerindeki etkisinin belirlenebilmesi için farklı sıcaklıklardaki denge verileri Langmuir ve Freundlich izotermi ile analiz edildi. Denge verileri, Langmuir ve Freundlich izotermi modelleri kullanılarak farklı konsantrasyonlardaki ve üç farklı sıcaklıkta doğrusal regresyon ile özelleştirilmiş ve elde edilen veriler Şekil 14, Şekil 15 ve Tablo 2'de gösterilmiştir.





Şekil 14. Dört farklı kahve telvesinin farklı konsantrasyonlarındaki 298 K (A), 308 K (B) ve 318 K (C)'de MM'nin adsorpsiyonların Langmuir izoterm eğrileri





Şekil 15. Dört farklı kahve telvesinin farklı konsantrasyonlarındaki 298 K (A), 308 K (B) ve 318 K (C)'de MM'nin adsorpsiyonların Freundlich izoterm eğrileri

Adsorpsiyon üzerine sıcaklık etkisini incelendiğinde, adsorpsiyon mekanizmasının endotermik veya ekzotermik olma durumuna bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesinin değiştiği görülmüştür. Adsorpsiyon endotermik ise sıcaklık artışı ile birlikte adsorpsiyon kapasitesi de yükselecektir. Bunun aksine, adsorpsiyon ekzotermik ise, ortam sıcaklığı azaldıkça adsorpsiyon kapasitesi yükselecektir.

Çalışmada sıcaklığa bağlı olarak q_{max} değerleri incelenmiştir. Jacobs ve Tchibo kahveleri için en yüksek q_{max} değeri 318 K’de ve sırasıyla 5.74 mg /g ve 30.96 mg/g olarak bulunmuştur. Tchibo markalı filtre kahvenin q_{max} değerleri sırasıyla 8,34 – 1,04 – 30,96 mg/g olarak hesaplanmıştır. Aynı şekilde Türk kahvesinin adsorplama kapasitelerine bakıldığında yine sırasıyla 67,14 mg/g – 29,85 mg/g – 44,05 mg/g olarak hesaplanmıştır. Diğer kahve çeşidi olan Jacobs markalı filtre kahvenin q_{max} değerleri sırasıyla 1,83 mg/g – 1,04 mg/g – 5,74 mg/g hesaplanmıştır. . Bu sonuca göre sıcaklığa bağlı olarak bu kahve çeşitlerinin q_{max} değerleri bir azalıp bir artmıştır. Son olarak bir diğer kahve çeşidi olarak Anisah markalı filtre kahvenin q_{max} değeri sırasıyla 21,09 mg/g – 18,45 mg/g – 12,41 mg/g olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlardan, sıcaklığın her kahve türü için maksimum adsorpsiyon kapasitesini etkilediğini söyleyebiliriz. Tüm kahve çeşitleri içerisinde en düşük adsorplama kapasitesi Jacobs markalı filtre kahve için 318 K’de 5,71 mg/g ve en yüksek adsorpsiyon kapasitesi 298 K’de 67,14 mg/g ile Türk kahvesine aittir.

Yapılan benzer çalışmalara bakıldığında ise Özüdoğru vd. (2016) ‘nin metilen mavisıyla yaptığı çalışmada adsorban olarak *C. barbata* kullanarak adsorpsiyonun en fazla olduğu sıcaklığı 318 K olarak bulmuştur. Başka bir çalışmada ise Abak (2008) fındık kabuğu kullanarak metilen mavisinin en yüksek adsorplama kapasitesini 328 K’de gerçekleştiğini söylemiştir. Metilen mavisinin adsorpsiyonunda adsorban olarak nar kabuklarını kullanan Yılmaz ve Alagöz (2019) 298 K’de % 60 verim, 318 K’ de ise % 73’e verim elde edildiğini söylemiştir. Bu durumu, sıcaklık artışının viskoziteyi düşürerek adsorbe olan moleküllerin difüzyonunun artması olarak açıklamışlardır. Özüsoy (2022) atık biyokütleyi kullanarak elde ettiği aktif karbonla MM gideriminde maksimum adsorplamanın 298 K’de gerçekleştiğini söylemiştir. Bayar (2018) doğal kil kullanarak MM adsorpsiyonunda 298 K’de adsorplama kapasitesini 338,15 mg/g olarak hesaplamıştır. İncelediğimiz yüksek lisans çalışmalarından Türkeş (2017) manyetik kitosan-halloysit nanokompozitlerini kullanarak metilen mavisinin adsorpsiyonunun 298 K’de gerçekleştiğini söylemiştir.

Tablo 2

Farklı markalardaki atık kahve tavelerinin farklı sıcaklıklardaki Langmuir ve Freundlich izoterm parametreleri

Adsorbent	Sıcaklık (°K)	Langmuir İzoterm Parametreleri			Freundlich İzoterm Parametreleri		
		$q_{max}(mg/g)$	a_L	R_L^2	n_F	$K_f(mg/g)$	R_F^2
Jacobs	298	1,83	0,082	0,7012	0,89	0,128	0,9684
	308	1,04	0,059	0,8867	0,85	0,046	0,9949
	318	5,74	0,066	0,871	0,54	0,225	0,9312
Tchibo	298	8,34	0,047	0,887	0,63	0,267	0,9574
	308	1,04	0,060	0,8888	0,85	0,046	0,9949
	318	30,96	0,042	0,9248	0,66	1,584	0,9693
Türk	298	67,14	0,009	0,7375	1,04	0,596	0,9995
Kahvesi	308	29,85	0,039	0,8098	0,67	1,325	0,992
	318	44,05	0,033	0,9207	0,77	1,665	0,9917
Anisah	298	21,09	0,032	0,956	0,79	0,634	0,9889
	308	18,45	0,032	0,9761	0,82	0,556	0,9775
	318	12,41	0,039	0,958	0,73	2,44	0,9722

Her sıcaklık için, Freundlich adsorpsiyon izotermi, korelasyon katsayısı (R^2) değerine dayanan Langmuir modeline göre MM adsorpsiyonunun fiziksel ya da kimyasal olduğu anlaşılabilir Tablo 2'deki R^2 sonuçlarına bakıldığında Freundlich izoterm modelinin bu çalışmaya daha uygun olduğu görülmüştür. Bu sebeple kahvenin matilen mavisini adsorpsiyonunun fiziksel olduğu sonucuna varılmıştır.

Çeşitli adsorbanların MM adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırması Tablo 3'te yapılmıştır. Türk Kahvesi'nin MM ile adsorpsiyon kapasitesinin yapılan bazı çalışmalara göre daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Örneğin MM gideriminde Urfa taşı kullanan (Dilekoğlu, 2018) maksimum adsorplama kapasitesini 2,43 mg/g olarak hesaplamıştır. Bir diğer çalışma da ise metilen mavisi gideriminde *Cystoseira barbata* kullanarak maksimum adsorplama kapasitesini 14,97 mg/g bulmuştur (Özüdoğru vd., 2016). Bu sonuca göre bizim elde ettiğimiz sonuçlardan sadece Jacobs markalı filtre kahvenin adsorplama kapasitesi düşük kalmıştır. Ancak metilen mavisi gideriminde yabancı ot kullanan (Silva vd., 2019) maksimum adsorplama kapasitesini 763,36 mg/g bulmuşlardır. Doğal kil kullanan (Bayar, 2018) maksimum adsorplama kapasitesini ise 338,15 mg/g olarak bulmuşlardır. Bizim çalışmamıza göre çok daha yüksek sonuçlar elde etmişlerdir.

Tablo 3

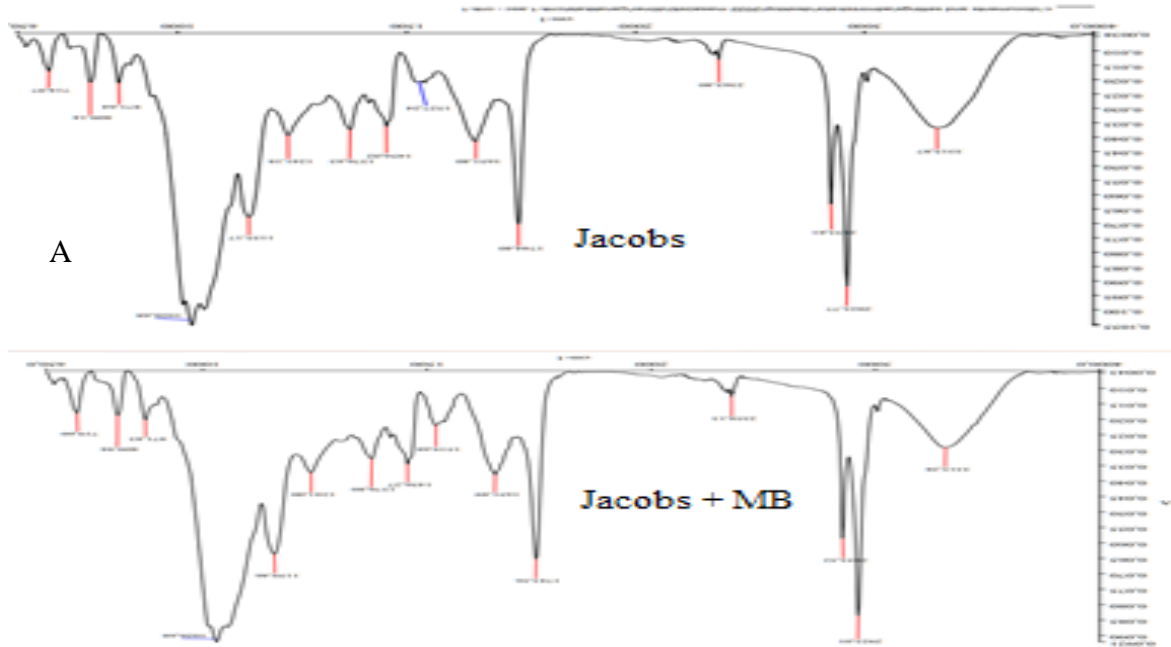
MM boyar maddesinin çeşitli adsorbanlarla yapılan adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması

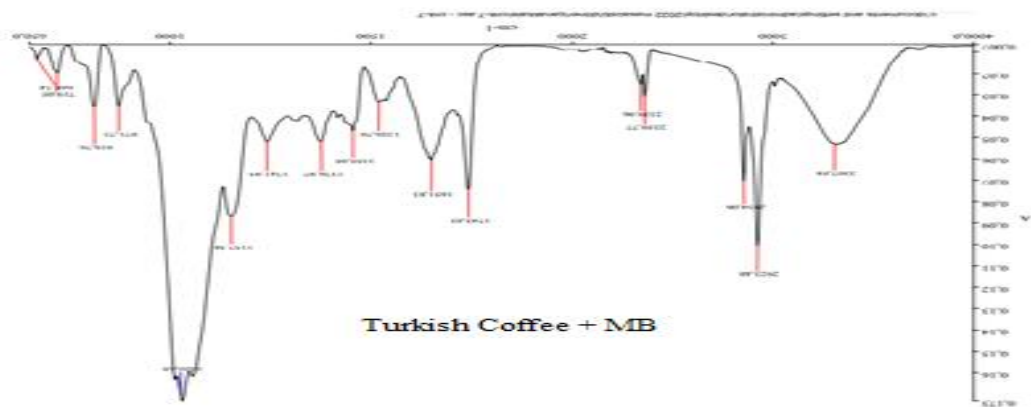
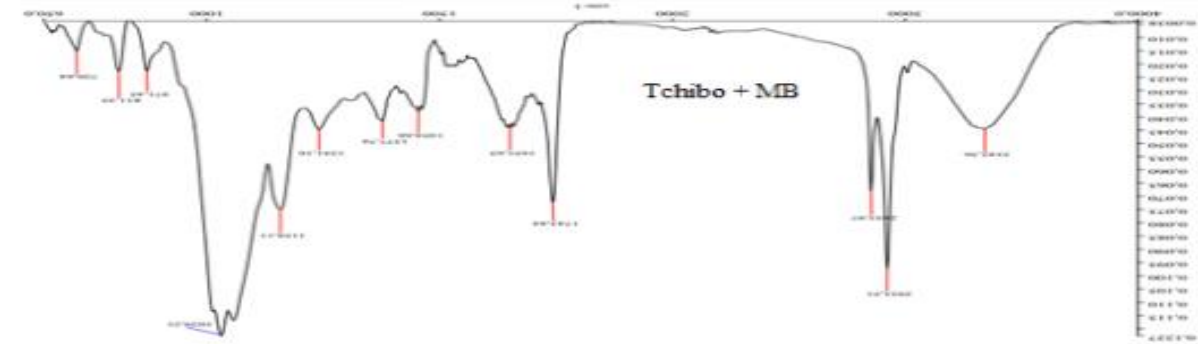
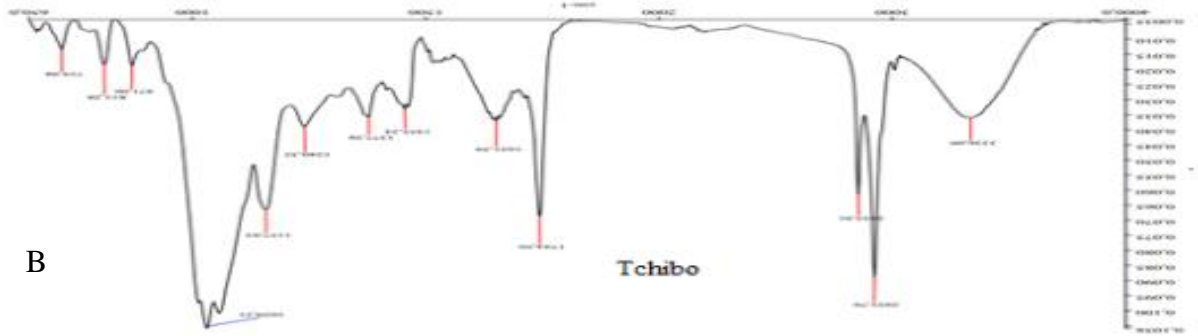
Adsorbent	q_m (mg/g)	Kaynakça
Yosun	26,65	Najim ve Mohammed, 2018
<i>Cystoseira barbata</i>	14,97	Özüdoğru vd., 2016
Modifiye edilmiş <i>Cystoseira barbata</i>	100,6	Özüdoğru ve Merdivan, 2017
Yabancı Ot	763,36	Silva vd., 2019
Şeker Kamışı Küspesi	9,41	Andrade Siqueira vd., 2020
Tatlı Su Yosunu	229	Pipíška vd., 2018
Soya Fasulyesi Kabukları	169,9	Cusioli vd., 2020
Nar Kabuklarından Elde Edilen Aktif Karbon	36,9	Yılmaz ve Alagöz, 2019
Fındık Çotanağının Sülfürik Asitle Hazırlanan Aktif Karbon	285,7	Şimşek, 2015
Doğal Kil	338,15	Bayar, 2018
Doğal Zeolit	19,92	Han vd., 2009
Urfa Taşı	2,43	Dilekoğlu, 2018

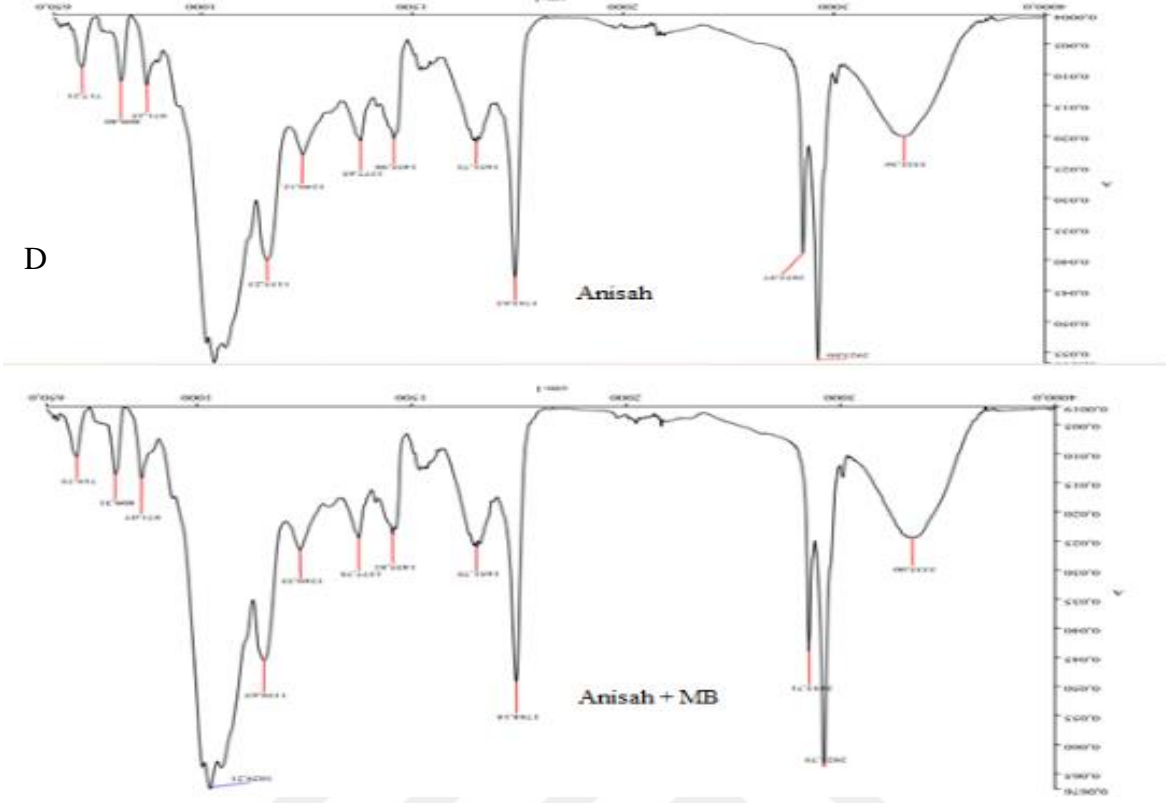
Atık Biyokütle ile Elde Edilen Aktif Karbon	43,1	Özüsoy (2022)
Manyetik Kitosan-Halloysit Nanokompozitleri	28,69	Türkeş, 2017
Filtre Kahve (Jacobs)	5,74	Bu Çalışma
Filtre Kahve (Tchibo)	30,96	Bu Çalışma
Türk Kahvesi	67,14	Bu Çalışma
Filtre Kahve (Anisah)	21,09	Bu Çalışma

4.4. FTIR Çalışmaları

Farklı markalardaki atık kahve tavelerinin fonksiyonel gruplarının dalga boyları Tablo 4 ve Şekil 15'te gösterilmiştir. 3300 cm^{-1} civarındaki pik, sudaki OH gerilme bandıdır (Yazıcı, 2018). 1744 cm^{-1} 'deki keskin pik, karbonil gruplarının gerilmesinden kaynaklanmaktadır (Atıcı, 2013). OH piki yaklaşık 2360 cm^{-1} 'de görülür. CH-OH bağı 1455 cm^{-1} 'de görülür (Gürsoy ve Olgun, 2022). Kahve türleri MM'yi adsorbe ettiğinde, bu zirvelerde pik kaymalarının yaşandığı gözlemlenmektedir. Sonuç olarak, MM'nin adsorpsiyonunda asidik ortamda bulunan adsorbent üzerinde oluşan hidrojen bağlarının etkili olduğu sonucuna varılmaktadır.







Şekil 16. (A) Jacobs markalı kahve, (B) Tchibo markalı kahve, (C) Türk kahvesi ve (D) Anisah markalı kahvenin FTIR spektrumları

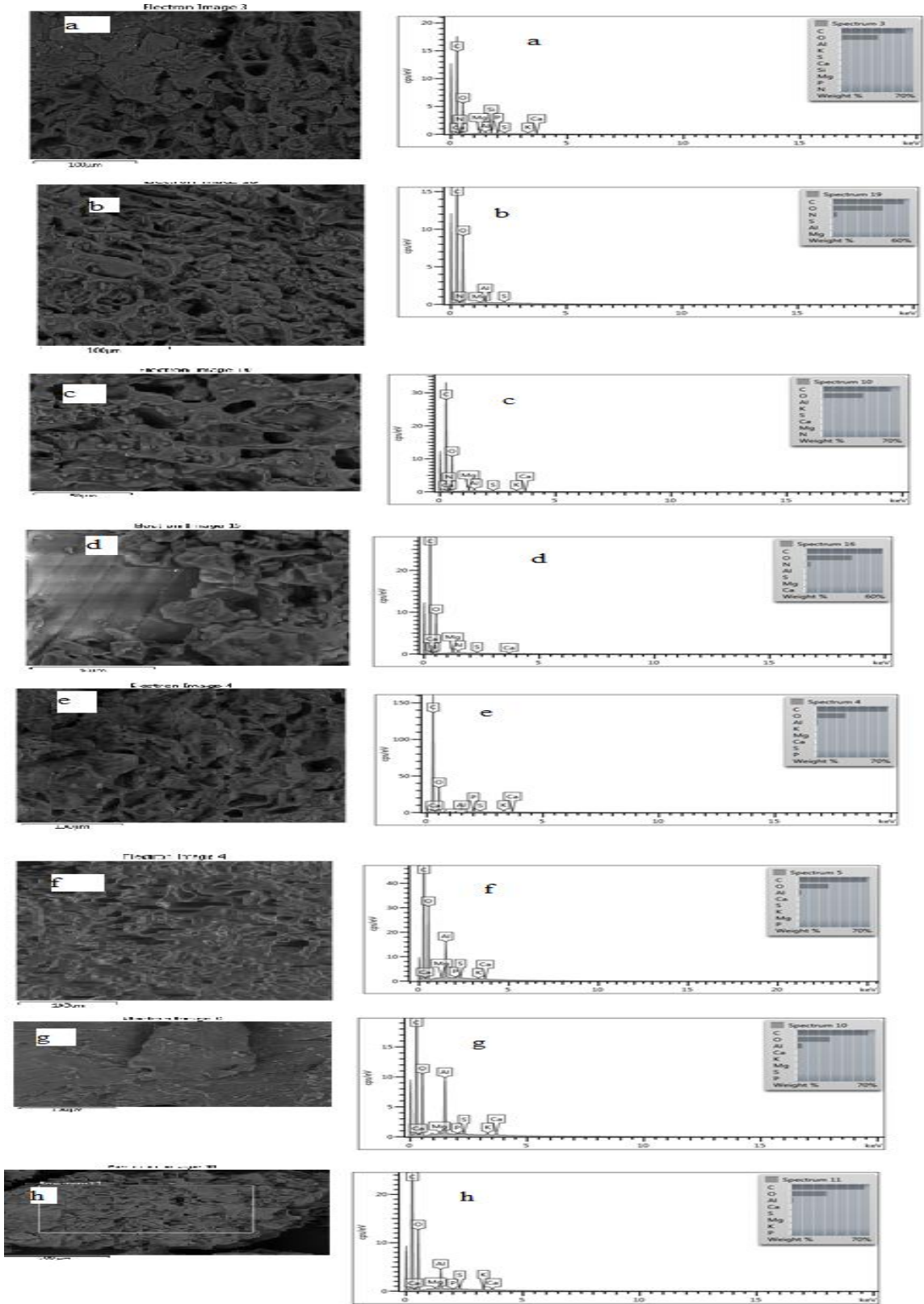
Tablo 4

Farklı türlerdeki atık kahve tavelerinin FTIR sonuçlarında gözlenen fonksiyonel grupların dalga boyları

Fonksiyonel Grup	Dalga Sayısı (cm ⁻¹)			
	Jacobs	Tchibo	Türk Kahvesi	Anisah
Su molekülündeki –OH bağı	3315	3366	3313	3332
-CH bağı	2923	2923	2923	2923
-OH bağı	2363	2358	2360	2360
C = O Karbonil Grubu	1744	1744	1744	1746
Amid C=N ve C=C bağı	1651	1651	1651	1651
CH-OH bağı	1456	1455	1455	1455
Amid C-N	1376	1377	1367	1377
C-O karbonil	1241	1240	1240	1240
Simetrik Germe Titreşimi C-O-C	1155	1157	1156	1155

4.5. SEM Çalışmaları

Dört farklı türdeki atık kahve tavelerinin, MM boyar maddesinin adsorpsiyon öncesinin ve sonrasının SEM ve EDX analizleri Şekil 17'da gösterilmiştir. Şekil 16'da (a) Jacobs markalı filtre kahvenin atık tavelerinin MM adsorpsiyonundan önceki, (b) ise sonraki durumu göstermektedir. Türk kahvesinin atık tavelerinin MM adsorpsiyonundan öncesini (c), (d) ise sonrasını, (e) Anisah markalı filtre kahvenin atık tavelerinin önceki, (f) isse sonrasını, (g) Tchibo markalı filtre kahvenin atık tavelerinin MM adsorpsiyonundan önceki ve (h) 'de sonraki şeklini göstermektedir. SEM analizlerinde, her bir kahve yüzeyinin farklı olduğu görülmüştür. EDX analizlerine bakıldığında ise kahve çeşitlerinin elemental analizleri de farklı çıkmıştır. En girintili yüzeye sahip kahve ise Türk kahvesi olduğu için adsorpsiyon kapasitesinin daha yüksek olduğu düşünülmektedir.



Şekil 17. Dört farklı çeşitteki atık kahve telveleriyle MM'sinin adsorpsiyondan önceki ve sonraki SEM ve EDX analizleri

BEŞİNCİ BÖLÜM

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında adsorban olarak dört farklı gruptaki atık kahve çeşidi kullanılarak metilen mavisi üzerindeki adsorpsiyonunun pH, süre, sıcaklık ve konsantrasyon gibi farklı faktörlere bağlı olarak gerçekleştirilebileceği maksimum adsorplama kapasiteleri incelenmiş ve izoterm analiz sonuçları aşağıda özetlenmiştir.

Adsorpsiyon denemelerinde yüksek adsorplama kapasitesine sahip olabilmek için ortamın uygun pH değerinde olması gerekmektedir. pH denemelerinin sonuçlarına bakıldığında örneğin Türk kahvesinin pH 2’de adsorplama yüzdesi 17,13 iken pH bir birim yükseltildiğinde (pH 3’te) adsorplama yüzdesi 68,43’lere kadar çıkmaktadır. Yapılan pH denemelerinde, Türk kahvesi için en yüksek adsorplama yüzdesi pH 7’de %89,5 olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlara göre pH ile beraber adsorplama yüzdesinin de arttığı görülmüştür. Benzer sonuçlar diğer kahve çeşitlerinde de görülmüştür. Diğer kahve çeşitlerine bakıldığında Tchibo, Anisah ve Jacobs marka filtre kahvelerinde en yüksek adsorplama yüzdelerinin (sırası ile; %87,01 – % 82,95 – %90,16) pH 5’te gerçekleştiği görülmektedir. Bu kahve gruplarında pH 5’den sonra % tutunma değerlerinin pek değişmediği görülmüştür.

Adsorpsiyonu etkileyen bir diğer faktör olan süre incelendiğinde, belirli bir süreyi geçtikten yani maksimum adsorplama kapasitesine ulaşıldıktan sonra adsorplamanın dengeye geldiği görülmektedir. Elde edilen sonuçlara göre Türk kahvesinin 100 dakikada adsorplayabildiği sonucuna varılmıştır. Adsorban olarak kullandığımız diğer kahve çeşitleriyle yaptığımız MM adsorpsiyon deneylerinin Tchibo markalı filtre kahvesinin 150 dakikada Anisah ve Jacobs markalı filtre kahvelerinin 200 dakikada dengeye ulaşıldığı sonucuna varılmıştır.

Adsorpsiyon deneylerindeki uygun ortam şartları belirlendikten sonra sıcaklığa bağlı değişimlerde incelenip, Langmuir ve Freundlich izoterm modelleriyle analiz edilmiştir. Langmuir izoterm modeli kullanılarak hesaplanan adsorplama kapasitelerine bakıldığında

Türk kahvesinin adsorban olarak kullanıldığı adsorpsiyon deneyinde en yüksek adsorplama kapasitesinin olduğu sıcaklık 298 K'de 67,14 mg/g olarak hesaplanmıştır. Adsorban olarak kullandığımız diğer kahve çeşitlerinin sonuçlarına bakıldığında Tchibo markalı filtre kahvenin 298 K'de 8,34 mg/g, 308 K'de 1,04 mg/g ve 318 K'de 30,96 mg/g; diğer kahve çeşidi olan Anisah markalı filtre kahvenin sonuçlarına bakıldığında ise 298 K'de 21,09 mg/g, 308 K'de 18,45 mg/g ve 318 K'de 12,41 mg/g adsorplama kapasitesi elde ederek belli bir sıcaklıktan sonra kapasitenin pek bir değişmediği sonucuna varılabilir. Son olarak Jacobs markalı filtre kahvenin sonuçlarında ise sıcaklık denemelerinde sıcaklık arttıkça verimin azaldığı görülerek en düşük sıcaklık olan 318 K'de adsorplama kapasitesi 5,74 mg/g olarak hesaplanmıştır. Langmuir izoterm modelinin kullanıldığı sonuçlara bakıldığında ise adsorpsiyon deneylerinde maksimum adsorplama kapasitesinin sıcaklıkla beraber bir artış bir azaldığı sonucuna varılabilir. Türk kahvesi telvelerinin adsorban olarak kullanıldığı deneylerin Freundlich izoterm modelinin sonuçlarına bakıldığında ise n ve K_f değerlerine göre, n değerinin azalıp arttığı ve buna karşın K_f değerlerinin ise arttığı görülmektedir. Bu sonuçlara göre; adsorpsiyon veriminde artışın yaşanması için sıcaklığın artışı sonucu adsorban yüzeyindeki fonksiyonel grup sayısının artması gerektiği gözlenmiştir. Başka bir adsorban çeşidi olan Tchibo markalı filtre kahvenin izoterm parametlerine bakıldığında ise Langmuir izoterm modeline göre adsorplama kapasitesinin sıcaklıkla beraber azalıp artarak en son 318 K'de adsorplama kapasitesi 30,96 mg/g olarak hesaplanmıştır. Kullandığımız diğer izoterm modeli olan Freundlich sonuçlarında da Türk kahvesinde olduğu gibi n değeri ile K_f değeri ters orantıda ilerlemektedir. Anisah markalı filtre kahvenin Langmuir ve Freundlich izoterm modellerini kullanarak yaptığımız izoterm sonuçlarında ise Langmuire göre adsorplama kapasitelerinin 298 K'de 21,09 mg/g, 308 K'de 18,45 mg/g ve 318 K'de 12,41 mg/g hesaplanarak sıcaklık arttıkça adsorplama kapasitesi azaldığı görülmüştür. Freundlich'e göre ise diğer kahve çeşitlerine benzer olarak n değeri arttıkça K_f değeri azalmaktadır. Son olarak Jacobs markalı filtre kahvenin izoterm parametlerine bakıldığında ise diğer kahve türlerinde görülen sonuçlar burada da gözlenmiştir. Bütün izoterm parametlerin R^2 değerlerine bakıldığında Freundlich izotermine ait kolerasyon katsayılarınının 1' e daha yakın sayılar olduğu görülmüştür. Elde edilen parametlere bağlı olarak bu tez çalışmasının Freundlich izoterm modeline daha uyumlu olduğu söylenebilir.

Elde edilen sonuçların analiz edilebilmesi için FTIR ve SEM kullanılmıştır. FTIR analizi sonucunda farklı markalardaki atık kahve tavelerinin farklı kimyasal fonksiyonel gruplarının olduğunu ve bazı dalga boylarında piklerin ve gerilmelerin yaşandığı gözlemlenmiştir. Özellikle kahve türlerinin MM'yi adsorbe ettiği anda pik kaymalarının yaşandığı gözlemlenmektedir. SEM analizlerinde her kahvenin yüzeyinin farklı olduğu görülmüştür. En girintili yüzeye sahip kahve Türk kahvesidir. Bununla EDX analizlerine bakıldığında, her kahve çeşidinin elemental analizinde farklılıklar olduğu gözlenmiştir. Türk kahvesinin adsorpsiyon kapasitesinin daha yüksek olmasının yapı ve yüzey veriminin yüksek olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Elde edilen bulguların tamamına bir bütün olarak bakıldığında dört kahve çeşidinin içerisinde toplumumuzun bir parçası olan Türk kahvesinin yüksek adsorplama kapasitesine sahip bir adsorbent olduğu sonucuna varılmıştır. Türk kahvesi tavelerinin metilen mavisi gideriminde pH 7 değerinde 318 K'de 100 dakikada %95,3 verim ve Langmuir izoterm modeline göre 298 K'de 67,14 mg/g maksimum adsorplama kapasitesi elde ederek oldukça etkili olduğu tespit edilmiştir. Diğer adsorbanlarla karşılaştırıldığında pahalı olmaması, aksine ucuz, basit ve kullanılmış bir ürünün geri dönüşüme katkı sağlıyor olması gibi birçok avantaja sahiptir. Bu avantajlar doğrultusunda atık kahve tavelerinin, canlıya ve çevreye pek çok zararları bulunan metilen mavisi boyar maddesinin sucul ortamdan uzaklaştırılmasında alternatif ve ucuz bir adsorbant olarak kullanılması sonucuna varılmıştır.

Günlük hayatta farklı çeşitlerini farklı uygulamalarıyla sıkça tükettiğimiz kahvelerin atık tavelerini boyar maddelerin uzaklaştırılmasında adsorbant materyal olarak kullanarak adsorpsiyon yeteneklerinin ortaya çıkararak bu çalışmaya benzer çalışmalara bir temel oluşturabileceği düşünülmektedir. Bununla birlikte, özellikle türk kahvesinin, farklı maddelerle önderiştirme işlemi yapılarak adsorplama kapasitesinin artabileceği düşünülmektedir. Sadece metilen mavisi değil, sulu ortamda bulunan diğer boyar maddeleri ya da ağır metal gibi elementlerin giderimi için de denenebilir. Sonuç itibari ile, özellikle bugüne kadar adsorpsiyon denemelerinde hiç kullanılmamış olan Türk kahvesinin ucuz maliyetli ve tekrardan kullanılabilir olması sucul ortamda bulunan metilen mavisinin giderilmesi açısından da kullanılabilirliği bu tez çalışmasının önemini vurgulamaktadır.

KAYNAKÇA

- Abak, H. (2008). Sulu çözeltilerden metilen mavisinin fındık kabuğu yüzeyine adsorpsiyon ve adsorpsiyon kinetiği. YL Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- Abu Shmeis, R. M. (2018). “Water chemistry and microbiology”. *Compr. Anal. Chem.*, 81, 1-56.
- Alkan, A. (2015). “Bitlis Şehrinin Çevre Sorunlari ve Alinmasi Gereken Önlemler”. *Doğu Coğrafya Dergisi*, 20 (33), 11-36.
- Alward, A. I., Al-Musawi, T. J., Muhaisn, L. F. Ve Mohammed, A. A. (2021). “The biosorption of reactive red dye onto orange peel waste: a study on the isotherm and kinetic processes and sensitivity analysis using the artificial neural network approach”. *Environmental Science and Pollution Research*, 28 (3), 2848-2859.
- Ammar, M. (2021). Metal içerikli katalizörler ile atık su arıtımı. YL Tezi, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Eskişehir.
- Andrade Siqueira, T. C., Zanette da Silva, I., Rubio, A. J., Bergamasco, R., Gasparotto, F., Aparecida de Souza Paccola, E. ve Ueda Yamaguchi, N. (2020). “Sugarcane bagasse as an efficient biosorbent for methylene blue removal: kinetics, isotherms and thermodynamics”. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17 (2), 526.
- Anlı, E. A. ve Şanlı, T. (2019). “Süt Endüstrisi Atık Sularının Arıtılmasında Aktif Çamur Prosesinin Kullanımı”. *Akademik Gıda*, 17 (2), 252-259.
- Artan, S., Hayaloğlu, P., ve Seyhan, B. (2015). “Türkiye’de çevre kirliliği, dışa açıklık ve ekonomik büyüme ilişkisi”. *Journal of Management and Economics Research*, 13 (1), 308-325.
- Atıcı, S. (2013). Bazı Schiff bazlarının sentezi ve geçiş metalleri ile kompleks oluşumlarının çözelti ortamında FT-IR ile incelenmesi. YL Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.

- Ayar, E. (2009). Bentonit kili kullanılarak su ortamından fosforun adsorbsiyon ile giderimi. YL Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Isparta.
- Aydınlar, B., Güven, H. ve Kırksekiz, S. (2009). Hava Kirliliği Nedir, Ölçüm ve Hava Kalite Modelleme Yöntemleri Nelerdir. *Hava Kirliliği ve Modellemesi Dergisi*, Sakarya Üniversitesi. Sakarya.
- Bagotia, N., Sharma, A. K. ve Kumar, S. (2021). “A review on modified sugarcane bagasse biosorbent for removal of dyes”. *Chemosphere*, 268, 129309.
- Balcı, A. (2018). Astrazon kırmızısı ve astrazon mavisinin ticari aktif karbon üzerine adsorpsiyonu ve adsorpsiyon prosesinin optimizasyonu / The adsorption of astrazon red and astrazon blue onto commercial activated carbon and optimization of adsorption process. YL Tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kilis.
- Barrow, G.M. (1996). Physical Chemistry, McGraw-Hill Inc, Boston.
- Bayar, S. (2018). “Metilen mavisinin doğal kil üzerine adsorpsiyonu”. *Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 8 (2), 264-272.
- Benabbas, K., Zabat, N. ve Hocini, I. (2021). “Study of the chemical pretreatment of a nonconventional low-cost biosorbent (*Callitriche obtusangula*) for removing an anionic dye from aqueous solution”. *Euro-Mediterranean Journal for Environmental Integration*, 6 (2), 1-17.
- Bensenane Dhina, F. K., Nassrallah, N., Choukchou-Braham, A. ve Maachi, R. (2021). “Use of *Pistacia lentiscus* leaves, after extraction of their oil, as a new biosorbent for the removal of dyes from water”. *Euro-Mediterranean Journal for Environmental Integration*, 6 (2), 1-18.
- Budak, M., Günal, H., Çelik, İ., Nurullah, A. ve Sirri, M. (2018). “Dicle havzası toprak özelliklerinin yersel değişimlerinin jeostatistik ve coğrafi bilgi sistemleri ile belirlenmesi ve haritalanması”. *Türkiye Tarımsal Araştırmalar Dergisi*, 5 (2), 103-115.

- Budak, T. (2011). Atık Su Arıtma Parametrelerinden Bazılarının Elektrokimyasal Yöntemle İncelenmesi. 25. Uluslararası Katılımlı Ulusal Kimya Kongresi (pp.164). Erzurum, Türkiye.
- City Makine, (2021). Tambur Elek. Erişim: https://www.citymakine.com/tambur-elek_ekipmani.php.
- Cusioli, L. F., Quesada, H. B., Baptista, A. T., Gomes, R. G. ve Bergamasco, R. (2020). “Soybean hulls as a low- cost biosorbent for removal of methylene blue contaminant”. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 39 (2), e13328.
- Çalışır, M. (2010). Ardışık kesikli aktif çamur sisteminde arıtılmış sentetik tekstil terbiyesi atık sularında renk giderimi ve ekonomik analizi. YL Tezi, Namık Kemal Üniversitesi, Tekirdağ.
- Çekim, M., Yıldız, S. ve Dere, T. (2014). “Adıyaman’da Çevre Yönetimi Eksikliği ve Buna Bağlı Olarak Oluşan Çevre Sorunlarına Çözüm Önerileri”. Adıyaman Üniversitesi Bilim, Kültür ve Sanat Sempozyumu.
- Çelik, T. (2017). Süt ve süt endüstrisi atıksularının membran prosesler ile geri kazanımı. YL Tezi, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Niğde.
- Çiftçi, D. İ. ve Pagano, S. M. (2021). “Pomza-bazlı adsorbanların sentetik su numunelerinden lityum adsorpsiyonu verimliliğinin karşılaştırılması”. *Fırat Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 33 (1), 185-192.
- Çiftçi, H. ve Ersoy, B. (2016). Adsorption of Cr (VI) Ions on Magnetite Nano-Particles (Fe₃O₄): *Kinetic and Thermodynamic Studies*. El-Cezeri, 3 (3).
- Çoban, A. (2009). Tekstil atık sularının anaerobik arıtımı (renk ve KOİ giderimi). YL Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Delali, H., Merouani, D. R., Aguedal, H., Belhakem, M., Iddou, A. ve Ouddane, B. (2019). “Valorisation of Waste Mussel Shells as Biosorbent for an Azo Dye Elimination”. In *Key Engineering Materials* (Vol. 800, pp. 187-192). Trans Tech Publications Ltd.
- Demir, E. ve Yalçın, H. (2014). “Adsorbentler: sınıflandırma, özellikler, kullanım ve öngörüler”. *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, (2), 70-79.

- Demir, M. (2014). Deniz ve tatlı su makrofitleri üzerine etidyum bromür'ün adsorpsiyonu ve adsorpsiyon kinetiğinin belirlenmesi. YL Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Dil, E. A., Ghaedi, M., Ghezelbash, G. R. ve Asfaram, A. (2017). "Multi-responses optimization of simultaneous biosorption of cationic dyes by live yeast *Yarrowia lipolytica* 70562 from binary solution: Application of first order derivative spectrophotometry". *Ecotoxicology and environmental safety*, 139, 158-164.
- Dilekoğlu, M. F. (2018). "Harran Ovası tarım arazileri etrafında bulunan urfa taşı'nın metilen mavisi boyar maddesi adsorpsiyonu". *Türkiye Tarımsal Araştırmalar Dergisi*, 5 (1), 19-30.
- Doğan, A. (1989). Bir pamuklu tekstil fabrikası atıksuyunun adsorpsiyon yöntemiyle arıtılabilirliğinin incelenmesi. YL Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Edik, E. (2016). Sulardan arsenik gideriminin incelenmesi. YL Tezi, Aksaray Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Aksaray.
- Ekici H. (2007). Kayısı çekirdeğinden elde edilen aktif karbonla sulardan fosfat ve bakır (II) giderimi. YL Tezi Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Elmas, A. (2014). Çinkonun perlit ve kitosan modifiye perlit ile adsorpsiyonu ve adsorpsiyon özelliklerinin karşılaştırılması. YL Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Fernandez, M. E. ve Murguía, M. C. (2020). "Biosorption of an anionic dye by peanut shell modified with gemini surfactants: A study on the stability of the modification and the removal efficiency". *Journal of Molecular Liquids*, 317, 114262.
- Fındık, M. S. (2007). Türkiye'de çevre kirliliğine Yol açan unsurların önlenmesi çerçevesinde yeşil Vergi. Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi, İstanbul.
- Fırat B. (2007). Atık sulardan kurşun (II) ve bakır (II) iyonlarının yumurta kabuğu ile uzaklaştırılması ve optimum koşulların belirlenmesi. YL Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

- Flayeh, H. M. (2017). "Biosorption of Reactive Azo Dye from synthetic wastewater using low cost Dead Sludge Biomass". *Association of Arab Universities Journal of Engineering Sciences*, 24 (1), 61-76.
- Freundlich, H. M. F. (1906). "Over The Adsorption In Solution". *Z. Physik. Chem.A.*, 57, 385-471.
- GASKİ (2017). İleri Biyolojik Arıtma Tesisi Erişim: 03 Mayıs 2017, <https://gaski.gov.tr/project/ileri-biyolojik-aritma-tesisi/>.
- Güler, Ç. ve Çobanoğlu, Z. (1997). Toprak kirliliği. T.C. Sağlık Bakanlığı Çevre Sağlığı Temel Kaynak Dizisi, 40.
- Gümrükçüoğlu, M., Baştürk, O. ve Müh, Y. (2008). "Sürdürülebilir su yönetiminde nehir kirliliği üzerine bir çalışma". Ankara. TMMOB, 2.
- Gündüz Balpetek, F. ve Gülümser, T. (2016). "Ev tipi deterjan yapılarındaki bazı bileşenlerin tekstil malzemelerinin beyazlığı üzerine etkileri". *Pamukkale University Journal of Engineering Sciences*, 22 (7).
- Gürsoy, R. Ş., ve Olgun, U. (2022). "Bazı Karbonil Bileşikleri ile Kitosan Aşı Kopolimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu". *Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 34 (1), 1-10.
- Gürtekin, E. ve Şekerdağ, N. (2008). "Bir ileri oksidasyon prosesi: Fenton Prosesi". *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 14 (3), 229-236.
- Gürten, İ. I. (2008). Çay atığından adsorbent üretimi ve üretilen adsorbentin adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi. YL Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Güven, S. (2010). Sürdürülebilir kalkınma açısından aile, tüketim ve çevre. Tüketici Yazıları (II), 117.
- Habeeb Mohamed, V. B., Arunprasath, R. ve Purusothaman, G. (2020). "Biological treatment of azo dyes on effluent by *Neurospora sp* isolated and adopted from dye contaminated site". *The Journal of the Textile Institute*, 111 (9), 1239-1245.

- 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
- Hayret, T. (2018). Suyun Arıtılması Nasıl Olur. Erişim: 22/09/2018 <https://www.muhandisbeyinler.net/suyun-aritilmasi-nasil-olur/>.
- Jaeger, L. ve Erdoes, E. (1959). “A General Formula of Multicomponent Adsorption”. *Collect. Czech. Chem. Commun*, 24, 2851.
- Karaer, Y. (2007). Atık suların elektrokimyasal yöntemle arıtılması. YL Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Karakoca, S. ve Topçu, A. (2014). “Su ürünleri havuzlarında atık yönetimi”. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 4 (2), 79-82.
- Karaoğlu, M. H. (2007). Sulu çözeltilerden bazı boyar maddelerin fizikokimyasal yöntemlerle giderimi. Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- Kaygusuz, T. (2013). Elektrokimyasal oksidasyon yönteminin tekstil atıksularının arıtılabilirliğine etkilerinin tamölçekli araştırılması. YL Tezi, Namık Kemal Üniversitesi, Tekirdağ.
- Kaypak, Ş. (2012). “Çevre hukukunun ulusal ve uluslararası boyutları”. *Adıyaman Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi*, (10), 205-242.
- Kerem Çevre. Fiziksel Arıtma. Erişim: <http://www.keremcevre.com/atiksu-fiziksel-aritma.html>.
- Khataee, A. R., Vafaei, F. ve Jannatkah, M. (2013). “Biosorption of three textile dyes from contaminated water by filamentous green algal *Spirogyra* sp.: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies”. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 83, 33-40.
- Kılıç, M. (2009). *Euphorbia rigida*'dan elde edilen aktif karbonun sulu çözeltilerdeki adsorpsiyon özelliklerinin ve kinetiğinin incelenmesi. Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.

- Kırl Mert, B. (2015). Çevre Mühendisliğine Giriş. Erişim: <https://slideplayer.biz.tr/slide/9185669/>.
- Kocaer, F. O. ve Alkan, U. (2002). “Boyarmadde içeren tekstil atıksularının aritim alternatifleri”. *Uludag Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 7, 47-55.
- Kutluay, S., Baytar, O. ve Şahin, Ö. (2019). “Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies for dynamic adsorption of benzene in gas phase onto activated carbon produced from elaeagnus angustifolia seeds”. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7 (2), 102947.
- Lagergren, S. K. (1898). About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Sven. Vetenskapsakad. Handlingar*, 24, 1-39.
- Langmuir, I. (1916). “The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Journal of the American Chemical Society”. *Journal of the American chemical society*, 38, 2221–2295.
- Manav, E. (2014). Ürolitik karışık mikroorganizma kültürü ile reaktif boyar maddelerin biyosorpsiyonu. YL Tezi, Aksaray Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Aksaray.
- Marrakchi, F., Zafar, F. F., Wei, M. ve Wang, S. (2021). “Cross-linked FeCl₃-activated seaweed carbon/MCM-41/alginate hydrogel composite for effective biosorption of bisphenol A plasticizer and basic dye from aqueous solution”. *Bioresource Technology*, 331, 125046.
- Mayers, D. (1999). *Surfaces, Interfaces and Colloids- Principles and Applications*, Wiley-VCH, New York.
- Merdun, H. ve Çınar, Ö., (2008). “Su Kirliliği ve Kontrolü”. Çınar Ö., (ed). İçin de Çevre Kirliliği ve Kontrolü (s. 2-31). Nobel Yayınevi: Ankara
- Mokhtar, N., Aziz, E. A., Aris, A., Ishak, W. F. W. ve Ali, N. S. M. (2017). “Biosorption of azo-dye using marine macro-alga of *Euchema Spinosum*”. *Journal of environmental chemical engineering*, 5 (6), 5721-5731.
- Mokhtar, N., Aziz, F. A., Aziz, E. A., Halim, H. A. ve Aris, A. (2020, December). “The feasibility of macro alga *E. spinosum* for colour removal from real textile

wastewater". In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, (Vol. 991, No. 1, p. 012098), IOP Publishing.

Najim, A. A. ve Mohammed, A. A. (2018). "Biosorption of methylene blue from aqueous solution using mixed algae". *Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering*, 19 (4), 1-11.

Naushad, M., Alqadami, A. A., AlOthman, Z. A., Alsohaimi, I. H., Algamdi, M. S. ve Aldawsari, A. M. (2019). "Adsorption kinetics, isotherm and reusability studies for the removal of cationic dye from aqueous medium using arginine modified activated carbon". *Journal of Molecular Liquids*, 293, 111442.

Oktav, E., Çatalakaya, E. Ç. ve Şengül, F. (2003). "Zeytinyağı endüstrisi atık sularının kimyasal yöntemlerle arıtımı". *Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 5 (3), 11-21.

Othmer, K. (2008). *Separation Technology*, Second Edition, Vol.1, John Wiley&Sons, USA. pp. 85-156.

Ozudogru, Y., Merdivan, M. ve Göksan, T. (2016). "Biosorption of methylene blue from an aqueous solution by iron oxide-coated *Cystoseira barbata*". *Journal of the Turkish Chemical Society Section A: Chemistry*, 3(3), 551-564.

Özdemir, Y. (2005). Katyonik boyar maddelerin sepiyolit yüzeyinde adsorpsiyonu ve adsorpsiyon kinetiği. YL Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.

Özmetin, E. (2007). İllitin elektro kinetik özellikleri ve sulu çözeltilerinden metilen mavisi giderimi. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.

Özudogru, Y., Merdivan, M. ve Goksan, T. (2017). "Removal of methylene blue from aqueous solutions by brown alga *Cystoseira barbata*". *Desalination and Water Treatment*, 1 (6).

Özudoğru, Y. ve Merdivan, M. (2017). "Metilen mavisinin modifiye edilmiş *cystoseira barbata* (stackhouse) C. Agardh kullanılarak biyosorpsiyonu". *Trakya University Journal of Natural Sciences*, 18 (2), 81-87. DOI: 10.23902/trkjnat.300344

- Özüsoy, M. (2022). Atık biyokütleden elde edilen aktif karbonun metilen mavisi adsorpsiyonunda kullanımı / The use of activated carbon obtained from waste biomass in methylene blue adsorption. YL Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon.
- Özyonar, F. ve Karagözoğlu, B. (2012). “İçme sularından elektrokoagülasyon ve kimyasal koagülasyon ile bulanıklığın giderimi”. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 27 (1).
- Palabıyık, B. B. (2019). Gıda endüstrisi şekerleme atıksularının iki aşamalı anaerobik biyolojik arıtımının araştırılması / Investigation of two-stage anaerobic biological treatment of food industry confectionary wastewater. YL Tezi, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, İstanbul.
- Pallavi, P., King, P. ve Kumar, P. Y. (2017). “Experimental and Statistical Modeling on the Biosorption of Methylene blue from an Aqueous Solution using *Raphanus raphanistrum* Leaves”. *Journal of Pharmaceutical Sciences and Research*, 9 (12), 2319-2328.
- Panchal, V. ve Ghosh, A. (2020). “Biosorption of Safranin-O Dye by Shell of *Arachis Hypogaea*”. In *Advances in Water Pollution Monitoring and Control* (pp. 141-149). Springer, Singapore.
- Pipíška, M., Valica, M., Partelová, D., Horník, M., Lesný, J. ve Hostin, S. (2018). “Removal of synthetic dyes by dried biomass of freshwater moss *Vesicularia dubyana*: a batch biosorption study”. *Environments*, 5 (1), 10.
- Platin, S. (2004). Beyaz çürükçül funguslar ile tekstil boyarmaddelerin renginin giderimi. Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Puchana-Rosero, M. J., Lima, E. C., Ortiz-Monsalve, S., Mella, B., Da Costa, D., Poll, E. ve Gutterres, M. (2017). “Fungal biomass as biosorbent for the removal of Acid Blue 161 dye in aqueous solution”. *Environmental Science and Pollution Research*, 24 (4), 4200-4209.
- Rigueto, C. V. T., Alessandretti, I., da Silva, D. H., Rosseto, M., Loss, R. A. ve Geraldi, C. (2021). “Agroindustrial Wastes of banana pseudo-stem as adsorbent of textile dye:

- characterization, kinetic, and equilibrium studies”. *Chemistry Africa*, 4 (4), 1069-1078.
- Ruthven, M.D. (1984). *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, John
- Salvi, N. A. ve Chattopadhyay, S. (2017). “Biosorption of Azo dyes by spent *Rhizopus arrhizus* biomass”. *Applied Water Science*, 7 (6), 3041-3054.
- Saraf, S. ve Vaidya, V. K. (2017). “Application of Response Surface Methodology for Biosorption of Reactive Dyes from Textile Effluent Using Dead Fungal Biomass of *Rhizopus Arrhizus* NCIM 997”. *International Journal of Latest Technology in Engineering, Management & Applied Science (IJLTEMAS)*, Volume VI, Issue IV.
- Sarıkaya Y. (2003) "Fizikokimya", Gazi Kitabevi, 633-637, Eylül.
- Sarıkaya, Y. (2000). *Fizikokimya*, Gazi Kitabevi, Ankara.
- Sarıkaya, Y. (2005). *Fizikokimya*, Gazi Kitabevi, Ankara, 6.baskı, 1151s.
- Savcı, S. (2019). Boyar madde arıtım alternatiflerine genel bir bakış. Türkiye’de Mühendislik Alanında Yeni Yaklaşımlar, Bölüm 1, İksad Yayınevi.
- Sencar, P. (2008). Türkiye’de çevre koruma ve ekonomik büyüme ilişkisi. YL Tezi, Trakya Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Trakya.
- Shakoor, S. ve Nasar, A. (2019). “Utilization of *Cucumis sativus* peel as an eco-friendly biosorbent for the confiscation of crystal violet dye from artificially contaminated wastewater”. *Analytical Chemistry Letters*, 9 (1), 1-19.
- Shiklomanov, I. A. (1991). “The world’s water resources”. *In Proceedings of the international symposium to commemorate* (Vol. 25, pp. 93-126).
- Silva, F., Nascimento, L., Brito, M., da Silva, K., Paschoal Jr, W. Ve Fujiyama, R. (2019). “Biosorption of methylene blue dye using natural biosorbents made from weeds”. *Materials*, 12 (15), 2486.
- Skoog, D. A. ve West, D. M. (1982). “Fundamentals of Analytical Chemistry”. *HolSaunders International Editions*. Forth Edition .
- Slokar, Y. M. ve Marechal, A.M.L. (1998) “Methods of Decoloration of Textile Wastewaters”. *Dyes and Pigments*, 37 (4), 335-356.

- Srimurali, M., Pragathi, A. ve Karthikeyan, J. (1998). "A study on removal of fluorides from drinking water by adsorption onto low-cost materials". *Environmental pollution*, 99 (2), 285-289.
- Sudarni, D. H. A., Aigbe, U. O., Ukhurebor, K. E., Onyancha, R. B., Kusuma, H. S., Darmokoesoemo, H., ... ve Widyaningrum, B. A. (2021). "Malachite green removal by activated potassium hydroxide clove leaf agrowaste biosorbent: Characterization, Kinetic, Isotherm, and Thermodynamic Studies". *Adsorption Science & Technology*, 2021.
- Şimşek, G. (2015). Fındık çotanağından sülfürik asitle hazırlanan aktif karbon üzerinde metilen mavisinin adsorpsiyonu. YL Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Şimşek, M. Y. (2010). Kimyasal aktivasyonla iki farklı biyokütleden elde edilen aktif karbonların karakterizasyonu ve adsorpsiyon özelliklerinin belirlenmesi. Doktora Tezi Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.
- Takabi, A. S., Shirani, M. ve Semnani, A. (2021). "Apple stem as a high performance cellulose based biosorbent for low cost and eco-friendly adsorption of crystal violet from aqueous solutions using experimental design: Mechanism, kinetic and thermodynamics". *Environmental Technology & Innovation*, 24, 101947.
- Tanyol, M. ve Gülşad, U. (2013). "Tunceli evsel atıksu arıtma tesisinin arıtma etkinliğinin değerlendirilmesi". Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 4 (2), 24-29.
- Tomar, A. (2009). Toprak ve su kirliliği ve su havzalarının korunması. *TMMOB İzmir Kent Sempozyumu*, 333(345), 8-10.
- Topçu, E. (2008). Bir insan hakkı olarak su hakkı. *İnsan Hakları Yıllığı*, 26, 15-40.
- Tosun Satir, I., Ozdemir, N. ve Donmez Gungunes, C. (2022). "Bone meal and chitosan biocomposite: a new biosorbent for the removal of Victoria Blue R from wastewater". *Chemical Engineering Communications*, 209 (9), 1231-1245.

- TRT HABER (2021). Biyolojik Arıtma Tesisleri Nasıl Çalışır? Erişim: 7 Haziran 2021, <https://www.trthaber.com/haber/cevre/biyolojik-aritma-tesisleri-nasil-calisir-586709.html>.
- Türkeş, E. (2017). Manyetik kitosan-halloysit nanokompozitlerin üretilmesi ve karakterizasyonu: Cr ve metilen mavisi adsorpsiyonunun incelenmesi / Production and characterization of magnetic chitosan-halloysite nanocomposites: Investigation of adsorption of Cr and methylene blue. YL Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Türkiye İstatistik Kurumu. (t.y.). Atık Bertaraf ve Geri Kazanım Tesisleri İstatistikleri Erişim: <https://data.tuik.gov.tr/Bulten/Index?p=Atik-Bertaraf-ve-Geri-Kazanim-Tesisleri-Istatistikleri-2018->
- Vanni, G., Escudero, L. B. ve Dotto, G. L. (2017). “Powdered grape seeds (PGS) as an alternative biosorbent to remove pharmaceutical dyes from aqueous solutions”. *Water Science and Technology*, 76 (5), 1177-1187.
- Yazıcı, M., Ömer, Ö., ve Konuş, O. (2018). Graphene Katkılı Sıvılaştırılmış Fındık Kabuğu Polyvinyl pyrrolidone (PVP) Nanoyüzeylerin Elektrosinning Tekniği İle Elde Edilmesi Ve Karakterizasyonu. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 21 (3), 184-194.
- Yetiş, Ü., Yenigün, A., Kitis, M., Kerestecioğlu, M., Dilek, B. F., İlhan, R. A., ... ve Tok, E. (2008). Tekstil sektöründe Avrupa Birliği IPPC direktifi ile uyum çalışmaları: BAT uygulamaları.
- Yıldız, A. (2008). Reaktif azo boyanın kitosan ile adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi. YL Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.
- Yıldız, A. (2014). Aktive edilmiş ceviz kabuğuna boyar madde adsorpsiyonu. YL Tezi, Bozok Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yozgat.
- Yılmaz, D. (2017). Edirne ilinde tarımsal kaynaklı çevre kirliliğine çeltik üreticilerinin yaklaşımı. YL Tezi, Namık Kemal Üniversitesi, Tekirdağ.
- Yılmaz, E. ve Çiftçi, S. (2011). “Kentlerin ortaya çıkışı ve sosyo-politik açıdan Türkiye’de kentleşme dönemleri”. *Elektronik Sosyal Bilimler Dergisi*, 10 (35), 252-267.

- Yılmaz, N. ve Alagöz, O. (2019). “Nar kabuklarından kimyasal aktivasyon ile hazırlanan aktif karbon üzerinde metilen mavisinin adsorpsiyonu”. *El-Cezeri*, 6 (3), 817-829.
- Yılmaz, Z. ve Karagözoğlu, M. B. (2019). “Atık suların Arıtılmasında Elektrokoagülasyon Uygulamaları”. *Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 8 (1), 319-334.
- Yörük, Ö., Uysal Zıraman, D., Doğan, Ö. M. ve Uysal, B. Z. (2019). “Çan linyitinden elektroliz yöntemi ile hidrojen üretiminde çeşitli parametrelerin etkisinin incelenmesi”. *Gazi University Journal of Science Part C: Design and Technology*, 7 (4), 957-968.
- Zaporozec, A. (1981). “Ground-water pollution and its sources”. *GeoJournal*, 5 (5), 457-471.
- Zeytinbaş, G. (2014). Tekstil boyalarının adsorpsiyonunda killerin kullanılması. Dok. Tezi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.