



## DOĞAL VE AKTİFLEŞTİRİLMİŞ ANAEROBİK ÇAMUR KULLANILARAK METİLEN MAVİ BOYASININ BİYOSORPSİYONU: DENGE, KİNETİK VE TERMODİNAMİK ÇALIŞMALAR

*(THE BIOSORPTION OF METHYLENE BLUE BY USING NATURAL  
AND PRETREATED ANAEROBIC SLUDGE: EQUILIBRIUM, KINETIC  
AND THERMODYNAMIC STUDIES)*

Meltem Sarioğlu CEBECİ<sup>1</sup>, Ülker Aşlı GÜLER<sup>1</sup>

### ÖZET/ABSTRACT

Bu çalışmada, doğal ve % 1'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi ile aktifleştirilmiş anaerobik çamur biyosorbent olarak kullanılarak, kesikli deneylerle metilen mavi boyasının biyosorpsiyonu incelenmiştir. Biyosorbentin partikül büyüklüğü 0.125-0.063 mm arasında seçilmiştir. Boya konsantrasyonu, temas süresi, biyosorbent miktarı, çözelti pH'ı ve sıcaklık gibi biyosorpsiyon prosesini etkileyen deneysel parametreler çalışılmış, Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) adsorpsiyon izoterm modelleri uygulanmıştır. Metilen mavi boyasının biyosorpsiyonu için doğal ve aktifleştirilmiş anaerobik çamur biyosorbentlerinin adsorpsiyon kapasitesi (Q<sub>0</sub>) sırasıyla 22.27 ve 4.70 mg/g olarak hesaplanmıştır. Her iki biyosorpsiyon çalışmasında da biyosorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci derece kinetiğine uyum sağladığı bulunmuştur. 25-45 °C sıcaklık aralığında yapılan termodinamik parametrelerin hesaplamalarından (ΔH, ΔG ve ΔS) her iki çalışmanın da ekzotermik olduğu, doğal anaerobik çamur kullanılarak yapılan biyosorpsiyonun spontane olduğu belirlenmiştir. Sonuç olarak; atıksu arıtma tesisinden temin edilen bu materyalin bu çalışmada olduğu gibi sulu ortamlardan renk gideriminde başarıyla kullanılabilmesi, atıkların yeniden kullanımı açısından oldukça önemlidir.

*In this study biosorption of Methylene Blue dye on to natural and activated with 1% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution anaerobic sludge as biosorbent was investigated in batch experiments. Particule size of biosorbent was chosen between 0.125-0.063 mm. Experimental parameters affected biosorption process such as concentration of dye, contact time, amount of biosorbent, solution pH and temperature were studied. Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich (D-R) adsorption isotherm models fitted to experimental data. Adsorption capacity (Q<sub>0</sub>) of natural and activated anaerobic sludge as biosorbent for Methylene Blue dye biosorption was found to be 22.27 and 4.70 mg/g, respectively. For both biosorption studies, biosorption kinetic was pseudo-second order. Both studies were exothermic based on calculation of thermodynamic parameters (ΔH, ΔG ve ΔS) and first biosorption (natural anaerobic sludge) study was found to be spontone. As a conclusion; the ose of anaerobic sludge for color removal from aqueous solutions taken from wastewater treatment plant is important for reuse of them.*

### ANAHTAR KELİMELELER/KEYWORDS

Biyosorpsiyon, Anaerobik çamur, Metilen mavi boyası, Aktifleştirme, Kinetik  
*Biosorption, Anaerobic sludge, Methylene blue dye, Pretreated, Kinetic*

<sup>1</sup> Cumhuriyet Ün., Çevre Müh. Bölümü, 58140, SİVAS

## 1. GİRİŞ

Boyalar; tekstil, deri, gıda, kozmetik, kağıt ve boya imalatı yapan endüstrilerin çıkış sularında bulunan önemli kirlleticilerdir. Boyalı atıksular sucul yaşama toksik etkiye bulunmaları ve ışık geçirgenliğini azaltarak sucul yaşamdaki fotosentetik aktiviteyi azaltmaları nedeniyle önemli çevresel sorunlara yol açmaktadırlar (Fu ve Viraraghavan, 2001; Robinson vd., 2001).

Bu tür atıksuların arıtımında adsorpsiyon, biyosorpsiyon, iyon değişimi, kimyasal koagülasyon/flokülasyon, ozonlama, kimyasal ve foto-oksidasyon gibi ileri arıtma teknikleri kullanılmaktadır. Özellikle boyalı atıksuların arıtımında arıtma verimi yüksek olan yöntemlerden biri de adsorpsiyondur (Kanan ve Sundaram, 2001; Aksu, 2005). Atıksularda bulunan bu boyar maddelerin mikrobiyal hücreler üzerine biyosorpsiyonu da son yıllarda oldukça sık araştırılan konular arasındadır. Biyosorpsiyon olarak adlandırılan bu teknik, biyolojik olarak parçalanmadan farklı olarak hücre duvarında gerçekleşen bağımsız proseslerin sayısını göstermek için kullanılmaktadır (Aksu, 2005).

Son yıllarda bu konu ile ilgili olarak oldukça fazla çalışmaya rastlanılmaktadır. Örneğin; aktif karbon ile piroliz ve kimyasal aktivasyon işleminden geçirilmiş aktif çamur kullanılarak metilen mavi ve safranin boyalarının kesikli ve dolgulu kolon sisteminde renk giderimi incelenmiş ve metilen mavi boyasının, safranin boyasına göre daha hızlı adsorbe olduğu bulunmuştur (Chu ve Chen, 2002; Rozada vd., 2003). Otero ve ark. (2003) ise evsel atıksu ve endüstriyel zirai atık arıtma tesislerinden temin edilen arıtma çamurlarını biyosorbent olarak kullanarak metilen mavi boyasının giderimini incelemişlerdir (Otero vd., 2003). Sonuç olarak, evsel atıksu arıtma tesisinden elde edilen arıtma çamurunun daha iyi verim gösterdiğini belirlemişlerdir (Otero vd., 2003). Kargı ve Özmihçi 2004 yılında yaptıkları çalışmada, % 1'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi ile yıkanmış toz aktif çamurun renk giderim etkinliğini belirlemek için 6 farklı boya (levofix brilliant Mavi, direct yellow 12, levofix rot, levofix brilliant red, everzol orange, direct red) ile çalışmışlardır. Bu boyalar içinde en iyi sonuçlar Direct yellow 12 ile bulunurken en düşük verim ise Levofix rot ile elde edilmiştir (Kargı ve Özmihçi, 2004).

Yapılan bu çalışmalar doğrultusunda, bu çalışmanın amacı, doğal ve % 1'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi ile aktifleştirilmiş olan anaerobik çamuru kullanarak, sulu çözeltilerden metilen mavi boyasının biyosorpsiyonunu araştırmaktır. Metilen mavi boyasının konsantrasyonu, temas süresi, biyosorbent miktarı, çözelti pH'ı ve sıcaklık gibi biyosorpsiyonu etkileyen deneysel parametreler çalışılmıştır. Denge verileri, Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) adsorpsiyon izoterm modellerine uygulanmıştır. Ayrıca, biyosorpsiyon mekanizmasını belirlemek amacıyla termodinamik hesaplamalardan ve kinetiklerden yararlanılmıştır.

## 2. YÖNTEM

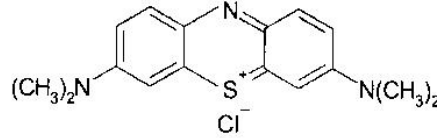
### 2.1. Anaerobik Çamurun Hazırlanması

Anaerobik çamur, İZMİT Pakmaya Fabrikası atıksu arıtma tesisinin anaerobik çürütücü ünitesinden temin edilmiştir. Temin edilen anaerobik çamur (biyosorbent) kesikli biyosorpsiyon deneylerinde, doğal olarak ve çamurun kimyasal aktivitesini arttırmak amacıyla % 1'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi ile yıkanarak kullanılmıştır. Anaerobik çamur, % 1'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi ile çalkalamalı inkübatörde 150 rpm'de 24 saat temas ettirilmiştir. Daha sonra saf su ile yıkanmış ve 103 °C'de 24 saat etüvde kurutulmuştur. Doğal anaerobik çamur ise kirliliklerin giderilmesi için birkaç kez saf su ile yıkanmış ve 103 °C'de 24 saat etüvde kurutulmuştur.

Doğal ve aktifleştirilmiş anaerobik çamur kurutulduktan sonra parçacık çapı 0.125–0.063 mm arasında olacak şekilde elenmiştir.

## 2.2. Metilen Mavi Boyasının Özellikleri

Metilen Mavi; kimyasal formülü  $C_{16}H_{18}N_3SCl \cdot 3H_2O$  ve molekül ağırlığı  $373.9 \text{ g mol}^{-1}$  olan kationik bir boyadır. Güçlü adsorplanma yeteneğine sahip olduğundan dolayı bu çalışma için tercih edilmiştir. Şekil 1’de Metilen Mavi boyasının kimyasal yapısı verilmiştir.



Şekil 1. Metilen mavi boyasının kimyasal yapısı

## 2.3. Kullanılan Ekipmanlar

Numuneler 5000 rpm’de santrifüjlenerek katı kısım atılmış ve sıvı kısımdaki renk giderimine CHEBIOS Model UV-spektrofotometre ile 663 nm dalga boyunda (Metilen mavinin  $\lambda_{max}$  değeri) bakılmıştır. Renk konsantrasyonları spektrofotometrede çıkarılan kalibrasyon eğrisiyle hesaplanmıştır. Numunelerin pH ölçümleri ise WTW (Inolab) marka pH metre kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

## 2.4. Kesikli Biyosorpsiyon Deneyleri

Kesikli biyosorpsiyon deneyleri 150 rpm’de çalkalamalı inkübatör kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Metilen mavi boyası, 1000 ml saf suda çözülmüş ve 1000 mg/L konsantrasyonunda stok çözelti hazırlanmıştır. Deneyler süresince kullanılan boya çözeltileri bu stok çözülden hazırlanmıştır. Tüm deneysel çalışmalarda, 250 ml’lik erlenmayerlere toplam hacim 100 ml olacak şekilde bu boya çözeltilerinden konulmuştur. pH ayarlamaları, 0.1 M HCl ve 0.1 M NaOH çözeltisi ile yapılmıştır. Kesikli sistemde yapılan bu çalışmada; başlangıç boya konsantrasyonun (50-1000 mg/L), temas süresinin (5-1440 dk), biyosorbent miktarının (1-10 g/L), çözelti pH’nın (3-11) ve sıcaklığın (25-45 °C) giderim verimi üzerine etkisi incelenmiş ve adsorpsiyon izotermi araştırılmıştır. Yapılan tüm deneysel çalışmalarda biyosorbent olarak; doğal ve % 1’lik  $H_2SO_4$  çözeltisi ile kimyasal işlem görmüş (aktifleştirilmiş) anaerobik çamur (biyosorbent) kullanılmıştır.

Biyosorbentlerin adsorpsiyon kapasiteleri ( $q_e$ ), aşağıdaki Eşitlik 1 ile bulunmuştur.

$$q_e \text{ (mg/g)} = V (C_o - C_e) / m \quad (1)$$

Burada;  $C_o$  başlangıçtaki boya konsantrasyonu (mg/L),  $C_e$  adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan boya konsantrasyonu (mg/L),  $V$  boya çözeltisinin hacmi (L) ve  $m$  ise biyosorbentin kütlesidir (g).

Giderim verimi ise aşağıdaki eşitlik (2) ile bulunmuştur.

$$\text{Giderim Verimi (\%)} = (C_o - C_e / C_o) * 100 \quad (2)$$

$C_0$  başlangıçtaki boya konsantrasyonu (mg/L),  $C_e$  adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan boya konsantrasyonu (mg/L)'dir.

#### 2.4.1. Başlangıç Boya Konsantrasyonunun Etkisi

50, 100, 250, 500, 750 ve 1000 mg/L boya konsantrasyonuna sahip 100 ml'lik boya çözeltilerinin içerisine 1g (10 g/L) anaerobik çamur konulmuştur. pH 7'de, 25 °C, 150 rpm, 24 sa metilen mavi ile biyosorbent çalkalamalı inkübatörde temas ettirilmiştir. Aynı işlemler aktifleştirilmiş biyosorbent kullanılarak tekrarlanmıştır. Her iki biyosorbent için başlangıç boya konsantrasyonu belirlenmiştir. Belirlenen bu konsantrasyonlarda temas süresi, biyosorbent miktarı, pH ve sıcaklık parametreleri çalışılmıştır.

#### 2.4.2. Temas Süresinin Etkisi

Belirlenen başlangıç boya konsantrasyonlarında, pH 7'de, 10 g/L biyosorbent kullanılarak, 25 °C, 150 rpm'de 5-10-15-20-25-30-35-40-45-60-90-120-240 ve 1440 dk temas sürelerinin biyosorpsiyona etkisi incelenmiştir.

#### 2.4.3. Biyosorbent Miktarının Etkisi

Belirlenen başlangıç boya konsantrasyonlarında ve temas sürelerinde, pH 7'de, 25 °C ve 150 rpm'de, 1-3-5-7-10 g/L aralığındaki biyosorbent miktarının biyosorpsiyona etkisi incelenmiştir.

#### 2.4.4. Sıcaklığın Etkisi

Belirlenen başlangıç boya konsantrasyonları, temas süreleri ve biyosorbent miktarları sabit tutularak 150 rpm'de 25-35 ve 45 °C'de deneyler yürütülmüş ve sıcaklığın biyosorpsiyona etkisi belirlenmiştir.

#### 2.4.5. pH'nın Etkisi

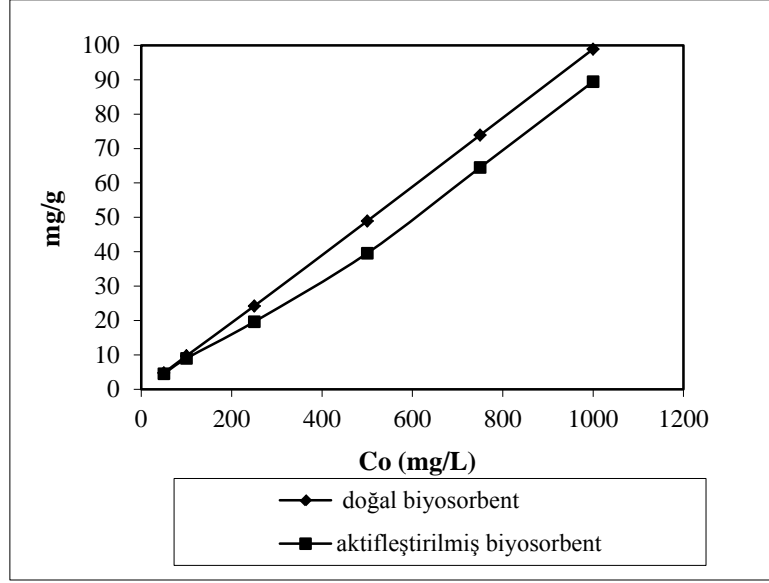
Belirlenen başlangıç boya konsantrasyonları, temas süreleri ve biyosorbent miktarları kullanılarak pH 3-5-7-9 ve 11'in biyosorpsiyona etkisini belirlemek için çalışılmıştır.

### 3. BULGULAR

#### 3.1. Başlangıç Boya Konsantrasyonunun Etkisi

50-1000 mg/L başlangıç Metilen Mavi boya konsantrasyonuna sahip, 100 ml'lik boya çözeltilerine 1 g (10 g/L) biyosorbent konulmuş, 25 °C'de, pH 7'de, 24 saatlik temas süresinde çalışılmıştır. Şekil 2'de doğal ve aktifleştirilmiş biyosorbent kullanılarak yapılan her iki çalışmanın grafiği birlikte verilmiştir. Her iki çalışmada da, başlangıç boya konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon kapasitesi ( $q_e$ ) (mg/g) artmıştır. Doğal biyosorbentin kullanıldığı çalışmada adsorpsiyon kapasitesindeki en önemli artışın görüldüğü 250 mg/L boya konsantrasyonu başlangıç boya konsantrasyonu olarak seçilmiştir (giderim verimi % 97). Bu noktadan sonra boyanın giderim veriminde önemli bir değişim olmamıştır. Aktifleştirilmiş biyosorbent kullanılarak yapılan çalışmada ise başlangıç boya konsantrasyonu

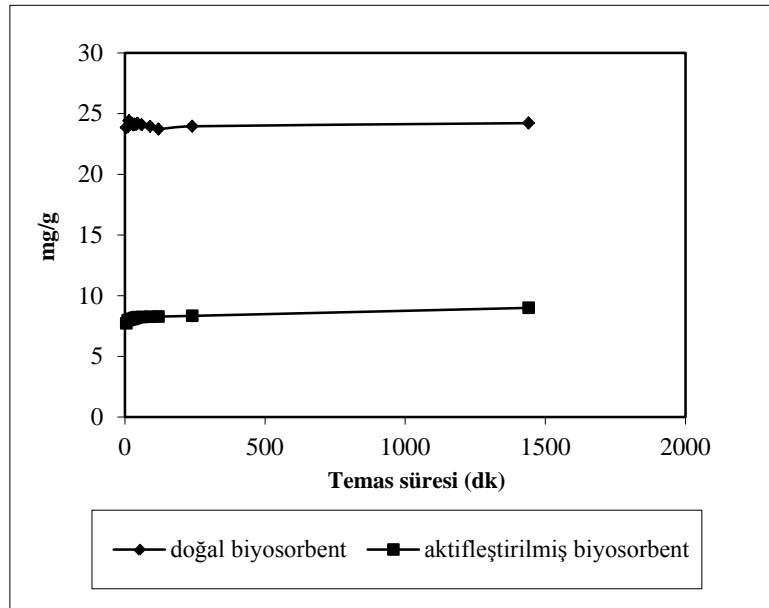
100 mg/L olarak seçilmiştir (giderim verimi % 90). Bu noktadan sonra da adsorpsiyon kapasitesi artmaya devam etmiştir ancak boyanın giderim veriminde azalma gözlenmiştir.



Şekil 2. Metilen mavi boyasının başlangıç konsantrasyonunun biyosorpsiyona etkisi (Her iki çalışma için çalışma koşulları; pH 7, T 25 °C, biyosorbent miktarı 10 g/L, temas süresi 24 sa)

### 3.2. Temas Süresinin Etkisi

Seçilen başlangıç boya konsantrasyonunda boyanın giderim verimine temas süresinin etkisi (5-1440 dk) incelenmiştir. Şekil 3'de görüldüğü gibi doğal ve aktifleştirilmiş biyosorbent kullanılarak yapılan çalışmaların her ikisinde de temas süresinin artmasıyla adsorpsiyon kapasitelerinde önemli bir artış görülmemiştir. Giderim verimleri göz önüne alınarak doğal biyosorbent ile yapılan çalışma için optimum temas süresi 60 dk (giderim verimi %96) ve diğer çalışma için temas süresi 240 dk (giderim verimi % 82) olarak seçilmiştir.

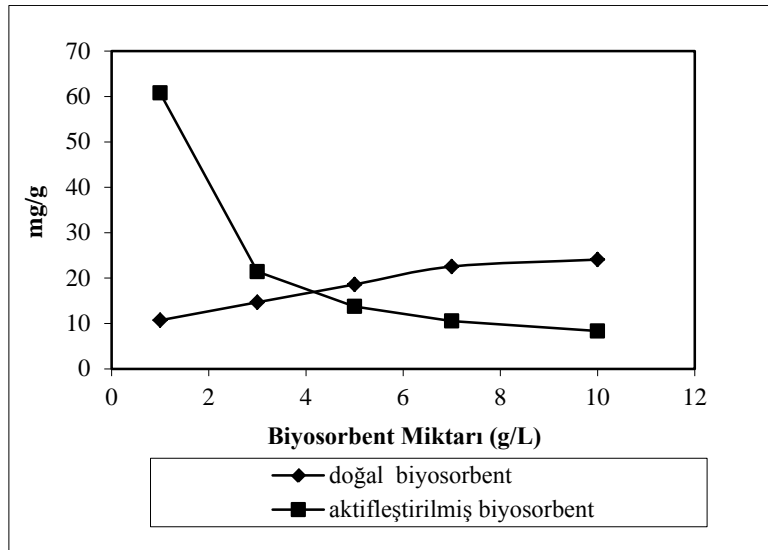


Şekil 3. Temas süresinin etkisi (pH 7, T 25 °C, biyosorbent miktarı 10 g/L, başlangıçtaki metilen mavisi boya konsantrasyonu doğal biyosorbent için 250 mg/L, aktifleştirilmiş biyosorbent için 100 mg/L)

### 3.3. Biyosorbent Miktarının Etkisi

Seçilen başlangıç boya konsantrasyonları ve temas sürelerinde farklı biyosorbent miktarlarının (3-5-7-10 g/L) etkisi çalışılmıştır. Şekil 4’de doğal ve aktifleştirilmiş biyosorbent kullanılarak yapılan çalışmanın grafikleri verilmiştir. Doğal biyosorbent kullanılarak yapılan çalışmada biyosorbent miktarı arttıkça, birim biyosorbent başına tutulan boya miktarı da artış göstermiştir ve en iyi giderim verimi 10 g/L biyosorbent miktarında sağlanmıştır (giderim verimi % 97).

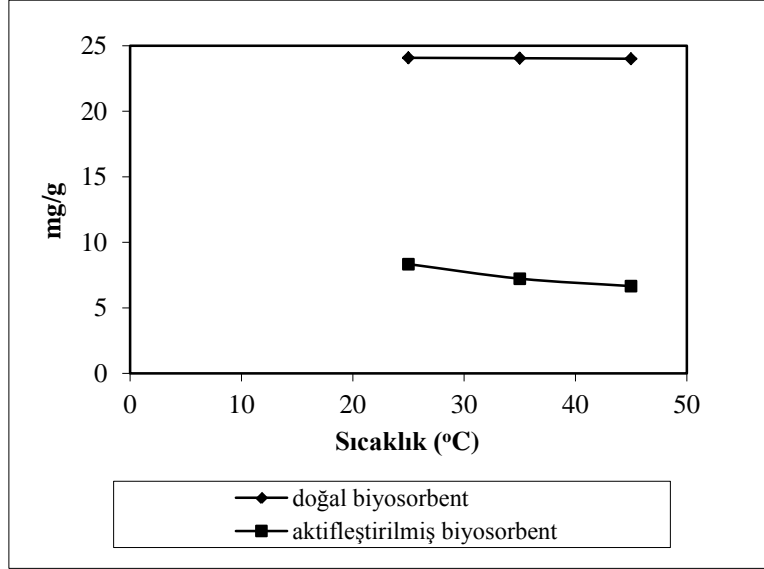
Aktifleştirilmiş biyosorbent kullanılarak yapılan çalışmada ise biyosorbent miktarı arttıkça birim biyosorbent başına tutulan boya miktarı azalmıştır. En iyi giderim verimi ise 10 g/L biyosorbent miktarında sağlanmıştır (giderim verimi %84). Her iki çalışma için de biyosorbent miktarı 10 g/L olarak seçilmiştir.



Şekil 4. Biyosorbent miktarının etkisi (pH 7, T 25 °C, başlangıçtaki metilen mavisi boya konsantrasyonu doğal biyosorbent için başlangıç konsantrasyonu 250 mg/L, temas süresi 60 dk; aktifleştirilmiş biyosorbent için 100 mg/L, temas süresi 240 dk)

### 3.4. Sıcaklık Etkisi

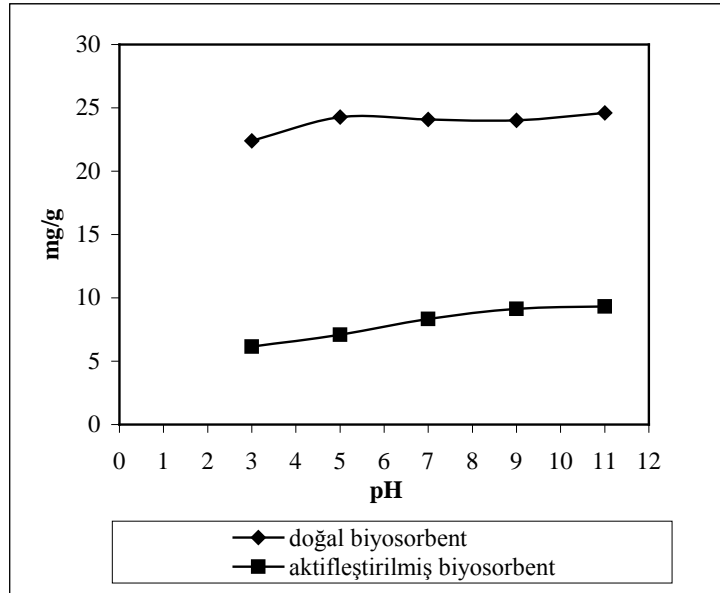
Yapılan çalışmalar sonucunda bulunan başlangıç boya konsantrasyonu, temas süresi ve biyosorbent miktarı sabit tutularak farklı sıcaklıkların (25-35-45 °C) biyosorpsiyona olan etkisi araştırılmıştır. Şekil 5’de verilen grafikte doğal biyosorbent ile yapılan çalışmada sıcaklığın etkisinin çok fazla olmadığı görülmektedir. Aktifleştirilmiş biyosorbent kullanılarak yapılan çalışmada ise; sıcaklık arttıkça verimin düştüğü gözlenmiştir (% 84’den % 67’ye).



Şekil 5. Sıcaklığın etkisi (pH 7, başlangıçtaki metilen mavisi boya konsantrasyonu doğal biyosorbent için başlangıç konsantrasyonu 250 mg/L, temas süresi 60 dk, biyosorbent miktarı 10 g/L; aktifleştirilmiş biyosorbent için 100 mg/L, temas süresi 240 dk, biyosorbent miktarı 10 g/L)

### 3.5. pH'ın Etkisi

Boyanın biyosorpsiyonunda pH önemli bir parametredir. pH hem biyosorpsiyon kapasitesini hem de boya çözeltisinin rengini ve bazı boyaların çözülebilirliğini etkilemektedir (Fu ve Viraraghavan, 2001). Bu nedenle bulunan optimum koşullarda farklı pH aralıklarında (3-5-7-9-11) yapılan çalışma sonucunda her iki çalışmada da pH arttıkça biyosorpsiyon kapasitesinde artış gözlenmiştir (Şekil 6).



Şekil 6. pH'ın etkisi (başlangıçtaki metilen mavisi boya konsantrasyonu doğal biyosorbent için başlangıç konsantrasyonu 250 mg/L, temas süresi 60 dk, biyosorbent miktarı 10 g/L; aktifleştirilmiş biyosorbent için 100 mg/L, temas süresi 240 dk, biyosorbent miktarı 10 g/L, T 25 °C)

### 3.5. Biyosorpsiyon İzoterm Modelleri

Denge verileri, Freundlich, Langmuir ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modelleri kullanılarak araştırılmıştır. Çizelge 1’de her iki çalışmaya ait Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm sabitleri ve korelasyon sabitleri verilmiştir. Freundlich izotermi aşağıdaki Eşitlik 3 ile ifade edilmektedir .

$$q_e = k_f C_e^{1/n} \quad (3)$$

Burada;  $k_f$  Freundlich adsorpsiyon kapasitesi sabiti,  $n$  adsorpsiyon kuvveti,  $q_e$  birim adsorbent üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g),  $C_e$  adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)’dur. Çizelge 1’den de görüldüğü üzere doğal biyosorbent için  $k_f$  ve  $1/n$  değerleri 1.08 ve 1.72 ve aktifleştirilmiş biyosorbent için  $k_f$  ve  $1/n$  değerleri ise 1.48 ve 0.73’dür.  $1/n$  heterojenite faktörüdür. Yüzey ne kadar heterojense  $1/n$  değeri o kadar sıfıra yakın olur. Ayrıca  $1/n$  değeri adsorbent/adsorbat sisteminin uygunluğu ve kapasitesi hakkında bilgi verir. Pek çok durumda  $1 < n < 10$  arasındaki değerler adsorpsiyonun verimli olduğunu ifade etmektedir (Bhattacharyya ve Sharma, 2005; Shahwan ve Erten, 2002).

Çizelge 1 incelendiğinde Freundlich izotermine her iki çalışma için de Langmuir izotermine göre daha uygun olduğu görülmektedir.

Langmuir izotermi ise tek tabakalı homojen adsorpsiyonu açıklamak için kullanılmaktadır. Langmuir izoterm denklemini aşağıdaki Eşitlik 4 ile belirlenmiştir.

$$q_e = \frac{Q^0 b C_e}{1 + b C_e} \quad (4)$$

Burada;  $q_e$  birim adsorbent üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g),  $C_e$  adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L),  $Q^0$  adsorbatın adsorptivitesine bağlı olan sabit (mg/g),  $b$  adsorpsiyon enerjisine bağlı olan sabit (L/mg)’dır. Doğal ve aktifleştirilmiş biyosorbent için  $Q^0$  ve  $b$  değerleri sırasıyla 22.27; 0.07 ve 4.70; 0.34 olarak bulunmuştur. Ancak bu izoterm özellikle tek tabakalı adsorpsiyonun meydana geldiği heterojen adsorpsiyon sistemlerinde denge durumunu net olarak açıklayamaz. Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için boyutsuz  $R_L$  (denge parametresi) hesaplanır (Eşitlik 5).

$$R_L = \frac{1}{1 + b C_0} \quad (5)$$

Burada;  $C_0$  boyanın çözeltideki başlangıç derişimi,  $b$  ( $Q^0$ ) Langmuir sabitidir (Aksu ve Yener, 2001; Başbüyük ve Forster, 2003; Bayat, 2002).

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

Doğal ve aktifleştirilmiş biyosorbent için hesaplanan  $R_L$  değerleri 0 ila 1 arasında bulunmaktadır.



Karakteristik sorpsiyon eğrisinin, sorbentin gözenekli yüzeyine bağlı olduğu sistemler için Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. D-R izoterm modeli ile biyosorpsiyon mekanizmasının fiziksel ya da kimyasal olup olmadığı belirlenebilir. D-R izoterm modelinin eşitliği aşağıdaki gibidir (Eşitlik 6) (Dubinin vd., 1947).

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (6)$$

Burada;  $q_e$  dsorbe edilen boyanın mol/g cinsinden ifadesi,  $q_m$  maksimum biyosorpsiyon kapasitesi (mol/g),  $\beta$  biyosorpsiyon enerjisine bağlı katsayı ( $\text{mol}^2/\text{J}^2$ ),  $\varepsilon$  Polanyi potansiyeli [ $\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e)$ ]’dir.

$\ln q_e$ ’ye karşı  $\varepsilon^2$ ’nin grafiği çizilerek  $q_m$  değerleri doğal ve aktifleştirilmiş anaerobik çamur için sırasıyla 0.15 ve 0.00147 mol/g olarak bulunmuştur.

Biyosorpsiyon mekanizmasının fiziksel ya da kimyasal olup olmadığını belirlemek için biyosorpsiyon enerjisi hesaplanmıştır. Biyosorpsiyon enerjisinin eşitliği ise aşağıda verilmiştir (Eşitlik 7).

$$E = 1/(-2 \beta)^{1/2} \quad (7)$$

E değeri 8 ve 16 kJ/mol arasında ise biyosorpsiyon mekanizması kimyasaldır. Eğer  $E < 8$  kJ/mol ise biyosorpsiyon mekanizması fizikseldir denilebilir (Lodeiro vd., 2006; Çabuk vd., 2007). Doğal ve aktifleştirilmiş biyosorbent için E değerleri sırasıyla 7.07 kJ/mol ve 9.128 kJ/mol olarak bulunmuştur.

Çizelge 1. Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm ve korelasyon sabitleri

İzoterm	Doğal anaerobik çamur	Aktifleştirilmiş anaerobik çamur
<b>Freundlich</b>		
$k_f$ (mg/g)	1.08	1.48
$1/n$	1.72	0.73
$R^2$	0.96	0.94
<b>Langmuir</b>		
$Q^o$ (mg/g)	22.27	4.70
$b$ (L/mg)	0.07	0.34
$R_L^a$	0.014	0.00293
$R^2$	0.94	0.89
<b>Dubinin-Radushkevich</b>		
$q_m$ (mol/g)	0.15	0.00147
$E$ (kJ/mol)	7.07	9.13
$R^2$	0.91	0.94

<sup>a</sup> 1000 mg/L başlangıç boya konsantrasyonunda hesaplanan  $R_L$  değeridir.

Çizelge 2’de bu çalışma ve bu çalışmayla ilgili çalışmaların boya biyosorpsiyonlarının karşılaştırılması verilmiştir.

Çizelge 2. Bu çalışma ve ilgili çalışmaların boya biyosorpsiyonlarının karşılaştırılması

Boyalar	Biyosorbentler	Denge Modelleri	Q <sup>o</sup> (mg/g)	1/n	Referans
Metilen Mavisi	Kurutulmuş doğal anaerobik çamur	Langmuir ve Freundlich	22.27	1.72	Bu çalışma
Metilen Mavisi	Kurutulmuş aktifleştirilmiş anaerobik çamur	Langmuir ve Freundlich	4.70	0.73	Bu çalışma
Metilen Mavisi	Kurutulmuş anaerobik çamur	Freundlich	-	0.48	Otero vd., 2003
Metilen Mavisi	Ön işlem görmüş aktif çamur	Freundlich	-	0.54	Otero vd., 2003
Rhodamine B	Anaerobik Çamur	Langmuir ve Freundlich	19.52	0.54	Wang vd., 2006
Reaktive Black 5	Kurutulmuş aktif çamur	Langmuir	116	-	Gülnaz vd., 2006

### 3.6. Biyosorpsiyon Kinetiği

Biyosorpsiyon kinetiği; adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemlidir. Bu çalışmada denge verileri birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden reaksiyon hız eşitliği kullanılarak analiz edilmiştir. Birinci dereceden hız eşitliği aşağıda verilmiştir (Eşitlik 8) (Yavuz vd., 2003).

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - (k_1/2.303) * t \quad (8)$$

Burada;  $k_1$  birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dakika),  $q_t$  herhangi bir zamandaki adsorbe edilmiş olan madde miktarı (mg/g),  $q_e$  denge meydana geldiği andaki adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)’dir.  $\log (q_e - q_t)$  değerlerinin  $t$  değerine karşı grafiğe geçirilmesi ile  $k_1$  değerleri hesaplanmıştır. Bu model birçok durumda tüm biyosorpsiyon süresine değil yalnızca ilk 20-30 dakikasında uygulanabilmektedir. Ayrıca doğru deneysel  $q_e$  değerinin tayini  $t \rightarrow \infty$ ’da mümkün olacağından dolayı birinci derece kinetik model iyi uyum göstermemektedir.

Ayrıca veriler yalancı ikinci dereceden reaksiyon hız eşitliğine uygulanmıştır. Yalancı ikinci dereceden hız eşitliği aşağıda verilmiştir (Eşitlik 9) (Aksu, 2001; Başbüyük ve Forster, 2003).

$$t/q_t = [1/k_2 q_e^2] + t/ q_e \quad (9)$$

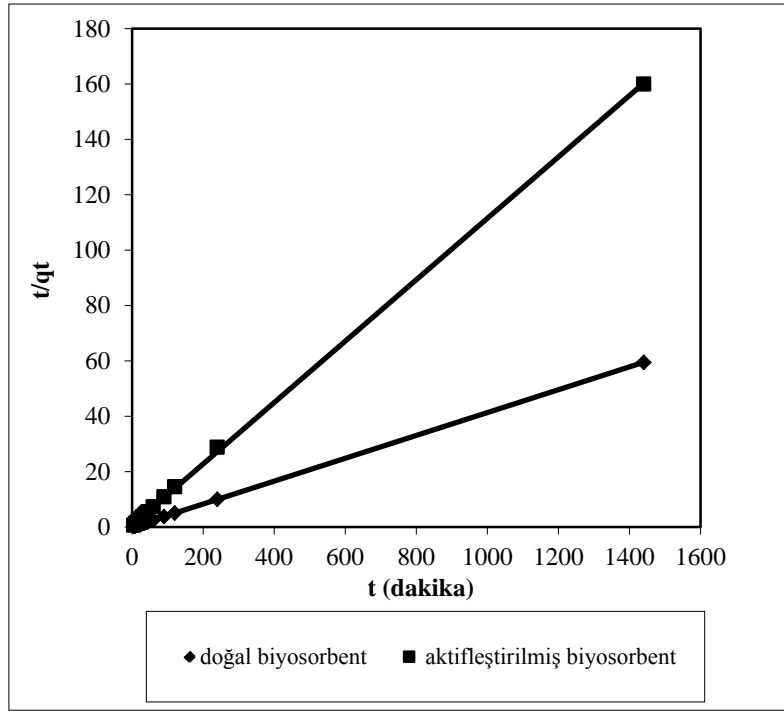
Burada;  $k_2$  yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dakika),  $q_t$  herhangi bir zamandaki adsorbe edilmiş olan madde miktarı (mg/g),  $q_e$  denge meydana geldiği andaki adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)’dir.  $t/q_t$  değerlerinin  $t$  değerine karşı grafiğe geçirilmesi ile  $k_2$  değerleri hesaplanmıştır. Başlangıç sorpsiyon hızı  $h$  (mg/g.dakika) ise aşağıdaki şekilde Eşitlik 10 ile ifade edilmektedir.

$$h = k_2 q_e^2 \quad (10)$$

Çizelge 3’de birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden biyosorpsiyon hız katsayıları,  $q_e$  ve  $h$  değerleri verilmiştir. Şekil 7’de ise doğal ve aktifleştirilmiş biyosorbentin yalancı ikinci dereceden kinetik grafiği verilmiştir.

Çizelge 3. Birinci ve yalancı ikinci dereceden biyosorpsiyon hız katsayıları,  $q_e$  ve  $h$  değerleri

Biyosorbentler	$q_e$ (mg/g) (deneysel)	Birinci Derece			Yalancı İkinci Derece			
		$q_e$ (mg/g) (hesaplanan)	$k_1$ (g/mg.dk.)	$R^2$	$q_e$ (mg/g) (hesaplanan)	$k_2$ (g/mg.dk.)	$h$ (mg/g.dk.)	$R^2$
Doğal anaerobik çamur	24.22	0.31	0.0285	0.45	24.21	2.31	1354	1
Aktifleştirilmiş anaerobik çamur	9.00	0.90	0.00138	0.76	9.02	0.02	1.63	0.99



Şekil 7. Doğal ve aktifleştirilmiş biyosorbentin yalancı ikinci dereceden kinetik grafiği

### 3.7. Biyosorpsiyon Termodinamiği

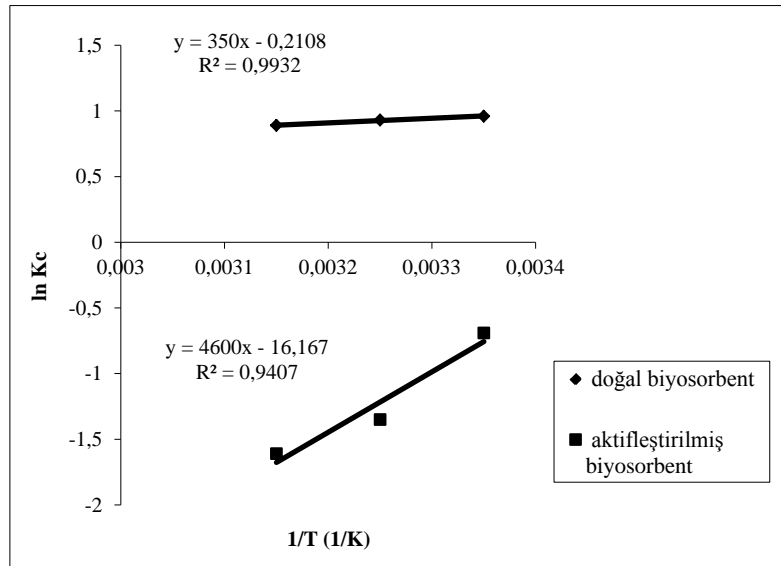
Serbest enerji ( $\Delta G$ ), entalpi ( $\Delta H$ ) ve entropi ( $\Delta S$ ) değişimini içeren termodinamik parametreler, doğal ve aktifleştirilmiş biyosorbent ile metilen mavi boyasının biyosorpsiyonunun termodinamik davranışını tanımlamak için kullanılmıştır. Bu parametreler aşağıdaki eşitlikler ile hesaplanmıştır (Eşitlik 11 ve Eşitlik 12) (Dakiky vd., 2002).

$$\Delta G = -RT \ln Kc \quad (11)$$

Burada;  $R$  gaz sabiti (8.314 j/mol K),  $T$  mutlak sıcaklık (Kelvin),  $Kc$  denge sabitidir (Nollet vd., 2003).

$$\ln K_c = (\Delta S - \Delta H) / R * 1/T \text{ ile ifade edilir.} \quad (12)$$

$\ln K_c$ 'ye değerinin  $1/T$  değerine karşı grafiğe geçirilmesi ile oluşan doğrunun eğiminden  $\Delta H$ , kesim noktasından ise  $\Delta S$  bulunur (Şekil 8).  $\Delta H$ 'ın negatif değerleri adsorpsiyonun ekzotermik olduğunu,  $\Delta G$ 'nin negatif değerleri adsorpsiyonun spontane olduğunu ve  $\Delta S$ 'in pozitif değerleri ise katı/çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışı göstermektedir. Ayrıca biyosorpsiyonun entalpi ( $\Delta H$ ) değerleri biyosorpsiyonun tipi hakkında da bilgi verir. Biyosorpsiyonun entalpi değeri 0.5 ile 5 kcal/mol (2.1-20.9 kJ/mol) arasında ise fiziksel sorpsiyon, entalpi değeri 20.9-418.4 kJ/mol aralığında ise kimyasal sorpsiyon meydana gelmektedir. (Smith, 1981). Doğal biyosorbent kullanılarak yapılan biyosorpsiyon çalışmasında  $\Delta H$  değeri -2.91 kJ/mol, aktifleştirilmiş biyosorbent kullanılarak yapılan biyosorpsiyon çalışmasında ise  $\Delta H$  değeri -38.24 kJ/mol olarak bulunmuştur. Bu durumda doğal biyosorbent ile yapılan biyosorpsiyonun mekanizması fiziksel, aktifleştirilmiş biyosorbent kullanılarak yapılan biyosorpsiyonun mekanizması ise kimyasal olabileceği düşünülmektedir. Ayrıca bu sonuçlar D-R modelinde ortaya konulan sonuçlarla doğrulanmaktadır. Çizelge 4'de doğal ve aktifleştirilmiş biyosorbent ile metilen mavi boyasının biyosorpsiyonunda farklı sıcaklık aralıkları için termodinamik parametreler verilmiştir.



Şekil 8. Doğal ve aktifleştirilmiş biyosorbent kullanılarak yapılan biyosorpsiyon çalışmasında 25-45 °C sıcaklık aralığı için Van't-Hoff grafiği

Çizelge 4. Doğal ve aktifleştirilmiş biyosorbent ile metilen mavi boyasının biyosorpsiyonunda farklı sıcaklık aralıkları için termodinamik parametreler

T (K)	Doğal anaerobik çamur				Aktifleştirilmiş anaerobik çamur			
	Kc	$\Delta G$ (kJ/mol)	T $\Delta S$	$\Delta H$ (kJ/mol)	Kc	$\Delta G$ (kJ/mol)	T $\Delta S$	$\Delta H$ (kJ/mol)
298	2.62	-2.38	-0.53	-2.91	0.50	1.71	-36.53	-38.24
308	2.53	-2.38	-0.53	-2.91	0.26	3.46	-34.78	-38.24
318	2.43	-2.35	-0.56	-2.91	0.20	4.26	-33.98	-38.24

#### 4. SONUÇ

Bu çalışmada; doğal ve % 1'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi ile kimyasal işlem görmüş anaerobik çamur biyosorbent olarak kullanılarak katyonik bir boya olan metilen mavi'nin giderimi sağlanmıştır.

Biyosorbent olarak doğal anaerobik çamurdan 10 g/L kullanıldığında 100 ml hacmindeki 250 mg/L konsantrasyondaki Metilen Mavi boyası, 60 dk temas süresinde optimum şekilde uzaklaştırılabilmektedir. Aktifleştirilmiş anaerobik çamur biyosorbent olarak 10 g/L kullanıldığında ise; 100 ml hacmindeki 100 mg/L konsantrasyonundaki Metilen Mavi boyası 240 dk temas süresinde optimum şekilde uzaklaştırılabilmektedir.

Her iki çalışmada da; renk gideriminde etkili olan başlangıç boya konsantrasyonu ve temas süresi arttıkça adsorpsiyon kapasitesi artmıştır. Bustard ve ark.(1998), yaptıkları K.marxianus IMB3 ile Remazol Golden Yellow'un biyosorpsiyonu ile ilgili çalışmada boyanın artan konsantrasyonu ile biyosorpsiyon kapasitesinin arttığını görmüşlerdir (Bustard vd., 1998). Bunun nedenini de; boya ile adsorbent arasındaki işbirliği olduğunu öne sürmüşlerdir. Aynı şekilde yapılan diğer benzer çalışmalarda da; boya konsantrasyonu arttıkça adsorbent kapasitesi de artmıştır (Bustard vd., 1998; Aksu, 2001; O'Mahony vd., 2002).

Biyosorbent miktarının etkisine bakıldığında; doğal anaerobik çamur kullanılarak yapılan çalışmada biyosorbent miktarı arttıkça, adsorpsiyon kapasitesi artmış ve maksimum giderim 10 g/L adsorbent miktarında sağlanmıştır (Giderim verimi % 97). Bu adsorpsiyon kapasitesindeki artış; biyosorbent dışsal yüzey alanındaki artışa dayandırılabilir. Bu boyanın tutunması için yeterli sayıda bölgenin bulunduğu anlamına gelebilir. Biyosorbentin artan dış yüzey alanı, daha çok adsorpsiyon bölgesi oluşturarak adsorpsiyon kapasitesini arttırmış olabilir (Hamadi vd., 2004).

Aktifleştirilmiş anaerobik çamur kullanılarak yapılan çalışmada ise biyosorbent miktarı arttıkça adsorpsiyon kapasitesi azalmıştır. Bunun nedeni de boyanın bağlanacağı adsorpsiyon alanlarının artması olabilir.

Doğal anaerobik çamurun biyosorbent olarak kullanıldığı çalışmada sıcaklık değişimi adsorpsiyon verimini çok etkilememiştir. Buna benzer sonuçlar, Hu'nun gram (-) ölü bakteri ile 6 reaktif boyanın giderimi konulu çalışmasında da bulunmuştur (Hu, 1996).

İşlem görmüş olan anaerobik çamur biyosorbent olarak kullanıldığında ise, sıcaklık arttıkça giderim verimi azalmıştır. Yani ekzotermik bir olay gerçekleşmiştir. Chu ve Chen de, Basic Violet 3 ve Basic Yellow 24 boyaalarının kurutulmuş aktif çamurla biyosorpsiyonunda sıcaklığın etkisini araştırmışlar ve 20 °C'den 40 °C'ye kadar olan sıcaklık artışıyla, adsorpsiyon kapasitesinin düştüğünü gözlemlemişlerdir. Bu durumun da ekzotermik bir proses için geçerli olabileceği belirtmişlerdir (Chu ve Chen, 2002; Chu ve Chen, 2002). Aynı şekilde Zhou ve Banks yaptıkları R. Arrhizus ile humik asitin adsorpsiyonu çalışmalarında sıcaklığın azalmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin arttığını gözlemlemişlerdir. R. Arrhizus ile humik asit ekzotermik bir proses olduğunu öne sürmüşlerdir (Zhou ve Banks, 1993).

Yapılan her iki çalışmada da; pH arttıkça adsorpsiyon kapasitesi de artmıştır. Bu artışın nedeni (-) yüklü yüzeyler ile katyonik boyaların elektrostatik etkileşimi olarak açıklanabilir. Biyosorbent yüzeyi ile boya bileşiklerinin elektrostatik çekim gücü pH değeri arttıkça muhtemelen artmaktadır (Liu vd., 2001). Aktifleştirilmiş anaerobik çamurun yüzeyinin (+) yükü kaplanmış olmasına rağmen pH arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin artması ise şu şekilde açıklanmaktadır. Yüksek pH'da OH<sup>-</sup>'in yüksek konsantrasyonu aktifleştirilmiş biyosorbentin (+) yüklü yüzeylerini nötralmekte ve tekrar yüzey (-) yüke dönmektedir. Bu nedenle; Metilen Mavi'nin katyonları ve (-) yüklü biyosorbent arasındaki çekme kuvveti artarak pH arttıkça verim artmaktadır (Fu ve Viraraghavan, 2002).

Yapılan çalışma sonunda; denge verilerini Freundlich izoterminin Langmuir izoterminde daha iyi ifade ettiği anlaşılmıştır. D-R modelinden doğal anaerobik çamur ve aktifleştirilmiş anaerobik çamur ile yapılan biyosorpsiyon için enerji sırasıyla 7.07 kJ/mol ve 9.13 kJ/mol olarak bulunmuştur. Bu durumda, doğal anaerobik çamur kullanılan biyosorpsiyonun mekanizmasının fiziksel, aktifleştirilmiş anaerobik çamur kullanılarak yapılan biyosorpsiyonun mekanizmasının ise kimyasal olduğu söylenebilir.

Her iki biyosorpsiyon çalışmasında biyosorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci derece kinetiğine uyum sağladığı belirlenmiştir. Tüm parametreler için deneysel  $q_e$  ile model sonucu hesaplanan  $q_e$  değerleri arasındaki yakınlık bu modelin uygulanabilirliğini göstermektedir.

Termodinamik hesaplamalarda ise her iki çalışmanın da 25-45 °C sıcaklık aralığında ekzotermik olduğu, doğal anaerobik çamur kullanılarak yapılan biyosorpsiyonun spontane olduğu belirlenmiştir.

Sonuçları değerlendirdiğimizde Metilen Mavi boyasının her iki biyosorbentle de sulu çözeltilerden giderilebileceği gözlenmiştir. Ancak; aktifleştirme işlemi göz önüne alındığında bu işlem; biyosorpsiyon verimini arttırmamış aksine temas süresini uzatarak biyosorpsiyon kapasitesini azaltmıştır (doğal ve aktifleştirilmiş anaerobik çamur kullanarak yapılan çalışmaların optimum koşullardaki  $q_e$  değerleri sırasıyla 24.59 ve 9.33 mg/g'dır). Bu azalmanın nedeni; genellikle (-) yüklü olan biyosorbent yüzeyinin  $H_2SO_4$  ile ön işlem ile (+) yüzeye dönüşmesi ve metilen mavi boyasının katyonik yani (+) yüklü bir boya olması ve aynı yüklerin birbirini itmesi şeklinde açıklanabilir. Buna dayanak oluşturabilecek bir çalışma Fu ve Viraraghavan tarafından yapılmıştır. Yaptıkları bir çalışmada NaOH ile ön işlemden geçirilmiş A.nigerle anyonik bir boya olan Congo Red giderilmeye çalışılmıştır. Ancak NaOH ile yüzey (-) yükü kaplandığından, Congo Red boyası da anyonik bir boya olduğundan aynı yükler birbirini itmiş ve adsorpsiyon kapasitesi azalmıştır (Fu vd., 2002). Bu çalışmada da; aynı mekanizmanın işlediği tahmin edilmektedir.

Sonuç olarak; doğal anaerobik çamurun eldesinin kolay ve ekonomik olması ayrıca boya giderim veriminin yüksek olmasından dolayı biyosorbent olarak kullanılabilirliği uygun bir materyal olabileceği sonucuna ulaşılmıştır.

## KAYNAKLAR

- Aksu Z. (2001): "Biosorpsiyon of Reactive Dyes by Dried Activated Sludge: Equilibrium and Kinetic Modelling", *Biochem Eng Journal*, Cilt 7, s.79-84.
- Aksu Z., Yener J. (2001): "A Comparative Adsorption/Biosorption Study of Mono-Chlorinated Phenols Onto Various Sorbents", *Waste Management*, Cilt 21, s.695-702.
- Aksu Z. (2005): "Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review", *Process Biochemistry*, 40, 997-1026.
- Başbüyük M., Forster C. F. (2003): "An Examination of Adsorption Characteristic of a Basic Dye (Maxilon Red BL-N) and Live Activated Sludge System", *Process Biochemistry*, Cilt 38, s.1311-1316.
- Bayat B. (2002): "Comparative Study of Adsorption Properties of Turkish Fly Ashes: I. The Case of Nickel (II), Copper (II) and Zinc (II)", *Journal of Hazardous Materials*, Cilt 95, No. 3, s.251-273.
- Bhattacharyya K. G., Sharma A. (2005): "Kinetics and Thermodynamics of Methylene Blue Adsorption on Neem (*Azadirachta Indica*) Leaf Powder", *Dyes and Pigments*, Cilt 65, s.51-59.
- Bustard M., McMullan G., McHale A. P. (1998): "Biosorption of Textile Dyes by Biomass Derived from *Kluyveroyces Marxianus* IMB3", *Bioprocess Eng.*, Cilt 19, s.427-430.

- Çabuk A., Akar T., Tunali S., Gedikli S. (2007): "Biosorption of Pb (II) by Industrial Strain of *Saccharomyces Cerevisiae* Immobilized on the Biomatrix of Cone Biomass *Pinus Nigra*: Equilibrium and Mechanism Analysis", *Chem. Eng. J.*, Cilt 131, s.293-300.
- Chu H. C., Chen K. M. (2002): "Reuse of Activated Sludge Biomass: I. The Rate Processes for the Adsorption of Basic Dyes", *Process Biochemistry*, Cilt 37, s.595-600.
- Chu H. C., Chen K. M. (2002): "Reuse of Activated Sludge Biomass: II. The Rate Processes for the Adsorption of Basic Dyes", *Process Biochemical*, Cilt 37, s.1129-34.
- Dakiky M., Khamis M., Manassra A., Mer'eb M. (2002): "Selective Adsorption of Chromium (VI) In industrial Wastewater Using Low-Cost Abundantly Available Adsorbents", *Advances in Environ. Res.*, Cilt 6, s.533-540.
- Dubin M. M., Zaverina E. D., Radushkevich L. V. (1947): "Sorption and Structure of Active Carbons. I. Adsorption of Organic Vapors", *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, Cilt 21, s.1351-1362.
- Fu Y., Viraraghavan T. (2001): "Fungal Decolorization of Dye Wastewaters: A Review", *Bioresource Technology*, Cilt 79, s.251-262.
- Fu Y., Viraraghavan T. (2002): "Removal of Congo Red from an Aqueous Solution by Fungus *Aspergillus Niger*", *Advances environ. Res.* Cilt 7, s.239-47.
- Gülnaz O., Kaya A., Dincer S. (2006): "The Reused of Dried Activated Sludge for Adsorption of Reactive Dye", *Journal of Hazardous Materials*, Cilt B134, s.190-196.
- Hamadi N. K., Swaminathani S., Chen X. D. (2004): "Adsorption of Paraquat Dichloride from Aqueous Solution by Activated Carbon Derived from Used Tires", *Journal of Hazardous Materials*, Cilt B112, s.133-141.
- Hu T. L. (1996): "Removal of Reactive Dyes from Aqueous Solution by Different Bacterial Genera", *Water Sci. Technology*, Cilt 34, s.89-95.
- Kannan N., Sundaram M. M. (2001): "Kinetics and Mechanism of Removal of Methylene Mavi by Adsorption on Various Carbons a Comparative Study", *Dyes and Pigments*, Cilt 51, s.25-40.
- Kargı F., Özmişçi S. (2004): "Biosorption Performance of Powdered Activated Sludge for Removal of Different Dyestuffs", *Enzyme and Microbial Technology*, Cilt 35, s.267-271.
- Liu R., Liu X., Tang H., Su Y. (2001): "Sorption Behavior of Dye Compounds onto Natural Sediment of Oinghe River", *J. Coll. Interf. Science*, Cilt 239, s.475-482.
- Lodeiro P., Barriada J. L., Herrero R., Sastre de Vicente M. E. (2006): "The Marine Macroalga *Cystoseria Baccata* as Biosorbent for Cadmium (II) and Lead (II) Removal: Kinetic and Equilibrium Studies", *Environ. Pollut.*, Cilt 142, s.264-273.
- Nollet H., Roels M., Lutgen P., Van Der Meeren P., Verstraete W. (2003): "Removal of PCBs from Wastewater Using Fly Ash", *Chemosphere*, Cilt 53, s.655-665.
- O'Mahony T., Guibal E., Tobin J. M. (2002): "Reactive Dye Biosorption by *Rhizopus Arrhizus* Biomass", *Enzyme Microbial Technol.*, Cilt 31, s.456-463.
- Otero M., Rozada F., Calvo L.F., Garcial Al., Moran A. (2003): "Kinetic and Equilibrium Modeling of Methlene Mavi Removal form Solution by Adsorbent Materials Produced Form Sewage Sludges", *Biochemical Engineering Journal*, Cilt 15, s.59-68.
- Robinson T., McMullan G., Marchant R., Nigam P. (2001): "Remediation of Dyes in Textile Effluent: A Critical Review on Current Treatment Technologies with a Proposed Alternative", *Bioresour Technol.*, Cilt 79, s.62-251.
- Rozada F., Calvo L. F., Garcia A. I., Martin V. J., Otero M. (2003): "Dye Adsorption by Sewage Sludge-Based Activated Carbons in Batch and Fixed-Bed Systems", *Bioresource Technology*, Cilt 87, s.221-30.
- Shahwan T., Erten H. N. (2002): "Thermodynamic Parameters of Cs<sup>+</sup> Sorption on Natural Clays", *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Cilt 253, No. 1, s.115-120.

- Smith J. M. (1981): "Chemical Engineering Kinetics", Third ed., McGraw-Hill, New York, s.310-322.
- Yavuz Ö., Altunkaynak Y., Güzel F. (2003): "Removal of Copper, Nickel, Cobalt and Manganese from Aqueous Solution by Kaolinite", Water research, Cilt 37, s.948-952.
- Wang Y., Mu Y., Zhao Q. B., Yu H. Q. (2006): "Isotherms, Kinetics and Thermodynamics of Dye Biosorption by Anaerobic Sludge", Separation and Purification Tech., Cilt 50, s.1-7.
- Zhou J. L., Banks C .J. (1993): "Mechanism of Humic Acid Colour Removal from Natural Waters by Fungal Biomass Biosorption", Chemosphere, Cilt 27, s.607-620.