

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**DERİ ENDÜSTRİSİ ATIKSULARINDA BİYOSORPSİYON
YÖNTEMİYLE RENK GİDERİMİNİN ARAŞTIRILMASI**

Ayşe KILIÇ

Yüksek Lisans Tezi

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Çevre Teknolojisi

HAZİRAN 2022

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

**DERİ ENDÜSTRİSİ ATIKSULARINDA BİYOSORPSİYON
YÖNTEMİYLE RENK GİDERİMİNİN ARAŞTIRILMASI**

Tez Yazarı
Ayşe KILIÇ

Danışman
Dr. Öğr. Üyesi Nilüfer NACAR KOÇER

HAZİRAN 2022
ELAZIĞ

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Başlığı:	Deri Endüstrisi Atıksularında Biyosorpsiyon Yöntemiyle Renk Gideriminin Araştırılması
Yazarı:	Ayşe KILIÇ
İlk Teslim Tarihi:	18.04.2022
Savunma Tarihi:	03.06.2022

TEZ ONAYI

Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına göre hazırlanan bu tez aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından değerlendirilmiş ve akademik dinleyicilere açık yapılan savunma sonucunda OYBİRLİĞİ ile kabul edilmiştir.

Danışman:	Dr. Öğr. Üyesi Nilüfer NACAR KOÇER Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi	<i>İmza</i> Onayladım
Başkan:	Prof. Dr. Gülşad USLU ŞENEL Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi	Onayladım
Üye:	Dr. Öğr. Üyesi Hilal ARSLANOĞLU IŞIK Munzur Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi	Onayladım

Bu tez, Enstitü Yönetim Kurulunun/...../20..... tarihli toplantısında tescillenmiştir.

İmza
Prof. Dr. Kürşat Esat ALYAMAÇ
Enstitü Müdürü

BEYAN

Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım “ Deri Endüstrisi Atıksularında Biyosorpsiyon Yöntemiyle Renk Gideriminin Araştırılması” başlıklı Yüksek Lisans Tezimin içindeki bütün bilgilerin doğru olduğunu, bilgilerin üretilmesi ve sunulmasında bilimsel etik kurallarına uygun davrandığımı, kullandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi, maddi ve manevi desteği olan tüm kurum/kuruluş ve kişileri belirttiğimi, burada sunduğum veri ve bilgileri unvan almak amacıyla daha önce hiçbir şekilde kullanmadığımı beyan ederim.

03.06.2022

Ayşe KILIÇ



ÖNSÖZ

Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Bölümü Çevre Teknolojileri Anabilim Dalı için Yüksek Lisans Tezi olarak bu çalışma hazırlanmıştır. Yüksek Lisans eğitimim boyunca ve çalışmalarımın tamamında her türlü yardımını, destek ve ilgisini esirgemeyen, deneyim ve bilgisiyle çalışmalarına yön veren, bu süreçte Danışman Hocam Dr. Öğr. Üyesi Nilüfer NACAR KOÇER'e ayrıca öğrenim süresi boyunca her türlü bilgisini, yardımını, desteğini ve hoşgörüsünü esirgemeyen saygıdeğer hocalarım Prof. Dr. Gülşad Uslu ŞENEL ve Prof. Dr. Mehmet ERDEM'e, hayatımın başlangıcından bu yana hiçbir fedakârlıktan kaçınmayarak benim bu günlere gelmemi sağlayan, sonsuz hoşgörü ve özveriyle her zaman beni destekleyen annem, babam, kardeşim ve yüksek lisans sürecinin başından sonuna kadar desteklerini esirgemeyen değerli arkadaşım Şuayip ŞUCA'ya, Teşekkürü borç bilirim.

Ayşe KILIÇ
ELAZIĞ, 2022

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖNSÖZ.....	iv
İÇİNDEKİLER	v
ÖZET	viii
ABSTRACT	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ	x
TABLolar LİSTESİ	xi
EKLER LİSTESİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. DERİ ENDÜSTRİSİ	3
2.1. Türkiye’de Deri Endüstrisi.....	5
2.2. Avrupa’daki Deri Endüstrisi	6
2.3. Dünya Deri Endüstrisi.....	6
2.4. Deri Üretim Prosesi.....	7
2.4.1. Koruma.....	9
2.4.2. Islatma	9
2.4.3. Sıyırma	10
2.4.4. Kıl Giderme, Kireçleme	10
2.4.5. Kireç Giderme ve Sama.....	11
2.4.6. Yağ Giderme	11
2.4.7. Piklaj.....	12
2.4.8. Tabaklama, Tıraş	12
2.4.9. Retenaj.....	13
2.4.10. Boyama ve Boyar Maddeler.....	14
2.4.11. Yağlama	15
2.4.12. Kurutma.....	16
2.4.13. Finisaj	16
2.5. Deri Endüstrisi Atıklarının Genel Özellikleri.....	17
2.5.1. Ham Deri ve Deri Atığı	17
2.5.2. Tabaklanmış Deri Atıkları.....	18
2.5.3. Deri Endüstrisi ve Tabaklama Atık Suyu	18
2.5.4. Gaz ve Koku.....	19
2.6. Deri Endüstrisinin Çevreye Etkileri	20
2.7. Deri Endüstrisi Atık Arıtma Metotları	21
2.7.1. Fiziksel Arıtma Yöntemleri	22
2.7.2. Kimyasal Arıtma Yöntemleri	22

2.7.3. Biyolojik Arıtma Yöntemleri	23
2.7.4. İleri Arıtma Yöntemleri.....	24
2.7.5. Kombine Prosesler	25
3. BIYOSORPSİYON	26
3.1. Biyosorpsiyon Kinetiği	28
3.2. I. Derece Yalancı (Pseudo) Kinetik Model	29
3.3. II. Derece Yalancı (Pseudo) Kinetik Model	30
3.4. Biyosorpsiyon İzotermi.....	30
3.4.1. Langmuir İzotermi.....	31
3.4.2. Freundlich İzotermi	32
3.4.3. Temkin İzotermi	33
3.5. Biyosorpsiyon Termodinamiği.....	34
4. MATERYAL VE METOT.....	36
4.1. Kullanılan Boyar Madde	36
4.2. <i>Aspergillus niger</i> ' in Genel Özelliği.....	37
4.3. <i>Aspergillus niger</i> Biyosorbentinin Hazırlanması	37
4.4. Kullanılan Cihazlar	38
4.5. AB 210 Çözeltilisinin DeneySEL Çalışmalar İçin Hazırlanması.....	40
4.6. AB 210 Boyasının Analizi	40
4.7. AB 210'un Standart Grafiğinin Çıkarılması	40
4.8. Kesikli Sistemde Biyosorpsiyon Çalışmaları	41
4.9. Biyosorpsiyonu Etkileyen Denge Süresinin Belirlenmesi.....	41
4.9.1. Biyosorpsiyonu etkileyen parametrelerin belirlenmesi	42
4.9.2. AB 210 biyosorpsiyonunun uygun olduğu adsorpsiyon izotermi belirlenmesi	43
4.9.3. AB 210 biyosorpsiyonunun uygun olduğu kinetik modelin belirlenmesi	43
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	44
5.1. Biyosorpsiyonu Etkileyen Denge Süresinin Belirlenmesi.....	44
5.1.1. AB 210 biyosorpsiyonu üzerine başlangıç pH'ının etkisi	45
5.1.2. Biyosorban Dozunun Etkisi.....	46
5.1.3. Karıştırma hızının etkisi	46
5.1.4. Sıcaklığın AB 210 biyosorpsiyonu üzerine etkisi.....	47
5.2. Farklı sıcaklıklarda biyosorpsiyon izotermi	48
5.2.1. Langmuir Biyosorpsiyon İzotermi.....	48
5.2.2. Freundlich Biyosorpsiyon İzotermi	50
5.2.3. Temkin Biyosorpsiyon İzotermi.....	51
5.3. Termodinamik Parametreler.....	52
5.4. Biyosorpsiyon Kinetiği	54

6. SONUÇ VE ÖNERİLER	59
KAYNAKLAR.....	62
EKLER	66
ÖZGEÇMİŞ	



ÖZET

Deri Endüstrisi Atıksularında Biyosorpsiyon Yöntemiyle Renk Gideriminin Araştırılması

Ayşe KILIÇ

Yüksek Lisans Tezi

FIRAT ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
Haziran 2022, Sayfa: 69

Bu çalışmada, *Aspergillus niger* tarafından Acid Black 210 boyasının biyosorpsiyon yöntemiyle renk gideriminin etkinlik dereceleri tayin edilmiştir. Kesikli karıştırılmalı sistemdeki çalışmanın ilk aşamasında; optimum koşulları belirlemek amacıyla sırasıyla optimum pH'ı belirlemek için pH 4 - 6,5 aralığında altı farklı pH aralığında çalışmalar yürütülmüş ve optimum pH= 4.0 olarak belirlenmiştir. 1 - 10 g/L arasında değişiklik gösteren dört farklı biyosorban dozu incelenerek, optimum biyosorban madde miktarı tayin 1.0 g/L olarak tespit edilmiştir. Optimum sıcaklığı belirleyebilmek için 20 - 40 °C arasındaki üç farklı sıcaklıkta çalışma yürütülerek, optimum sıcaklık 40°C olarak belirlenmiştir. Son olarak da, karıştırma hızının etkisini belirlemek amacıyla 100 - 150 rpm arasında üç farklı karıştırma hızıyla çalışmalar yapılarak, optimum karıştırma hızı 130 rpm olarak tespit edilmiştir. Bütün çalışmalara belirlenen optimum koşullarda devam edilmiştir.

Çalışmanın ikinci aşamasında; Temkin, Freundlich ve Langmuir İzoterm Modelleri uygulanmıştır. Buna göre biyosorpsiyon çalışmasının Langmuir İzotermine uyumlu olduğu belirlenmiştir.

Çalışmanın üçüncü aşamasında ise, termodinamik ve kinetik parametreler hesaplanmış ve reaksiyonun endotermik olduğu sonucuna varılmıştır.

Yapılan tez çalışmasında; optimum şartlarda gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda AB 210 boyar maddesinin *A. niger* tarafından biyosorpsiyonunda boyar madde giderim verimi % 58,96 olarak hesaplanmıştır.

Bu çalışmanın sonucunda; AB 210 boyar maddesinin, filamentli küf mantarı özelliğine sahip *A. niger* tarafından biyosorpsiyonunda giderim veriminin düşük olması nedeniyle *A. niger* biyosorbentinin uygun bir biyosorbent olmadığı sonucuna varılmıştır. Bu nedenle; aynı biyosorbentin farklı boyar madde giderimi için kullanılabilirliğinin araştırılması gerektiği ya da AB 210 boyar maddesi giderimi için farklı biyosorbent kullanılması gerektiği sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Acid Black 210, *Aspergillus niger*, Biyosorpsiyon, Biyosorpsiyon İzotermi, Biyosorpsiyon Kinetiği

ABSTRACT

Investigation of Decolorization in Leather Industry Wastewaters by Biosorption Method

Ayşe KILIÇ

Master's Thesis

FIRAT UNIVERSITY
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Environmental Engineering
June 2022, Pages: 69

In this study, the efficacy of decolorization of Acid Black 210 dye, by *Aspergillus niger*, by biosorption method was designated. In the first stage of the work in the batch mixing system; In order to determine the optimum conditions, studies were carried out in six different pH ranges between pH 4 - 6.5 to determine the optimum pH, respectively, and the optimum pH = 4.0 was determined. By examining four different biosorbent doses varying between 1 and 10 g/L, the optimum amount of biosorbent substance was determined as 1.0 g/L. In order to determine the optimum temperature, the study was carried out at three different temperatures between 20 - 40 °C and the optimum temperature was determined as 40°C. Finally, in order to determine the effect of the mixing speed, studies were carried out with three different mixing speeds between 100 and 150 rpm and the optimum mixing speed was determined as 130 rpm. All studies were continued under the determined optimum conditions.

In the second stage of the study; Temkin, Freundlich and Langmuir Isotherm Models were applied. Accordingly, it was determined that the biosorption study was compatible with the Langmuir Isotherm.

In the third stage of the study, thermodynamic and kinetic parameters were calculated and it was concluded that the reaction was endothermic.

In the thesis study; In the experimental studies carried out under optimum conditions, the decolorization efficiency was calculated as 58.96% in the biosorption of AB 210 dyestuff by *A. niger*.

As a result of this study; It was concluded that *A. niger* biosorbent is not a suitable biosorbent due to its low removal efficiency in the biosorption of AB 210 dyestuff by *A. niger*, which has filamentous mold fungus properties. Because; It was concluded that the usability of the same biosorbent for different dyestuff removal should be investigated or that different biosorbent should be used for AB 210 dyestuff removal.

Keywords: Acid Black 210, *Aspergillus niger*, Biosorption, Biosorption Isotherms, Biosorption Kinetics

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1. Deri üretimi işlem basamakları (Ç.Ş.B., 2016; Karabay, 2008; Sundar vd., 2011).....	8
Şekil 2.2. Ham ve tuzlanmış deri (Ç.Ş.B., 2017).....	9
Şekil 2.3. Islatma dolapları (Ç.Ş.B., 2016, Karabuğa, 2012).....	10
Şekil 2.4. Kireçlikten çıkan deri (Ç.Ş.B.,2017).....	11
Şekil 2.5. Islak mavi deri ve tabaklama dolabı (Ç.Ş.B., 2017).....	13
Şekil 2.6. Sıkma ve tıraşlama (Ç.Ş.B., 2017).	13
Şekil 2.7. Kurutma (Ç.Ş.B., 2017).	16
Şekil 4.1. Acid Black boyası kimyasal yapıları.....	36
Şekil 4.2. <i>A. niger</i> çoğaltma aşamaları.....	38
Şekil 4.3. Deneylerde kullanılan UV-VIS spektrofotometresi.....	39
Şekil 4.4. Deneylerde kullanılan pH metre.....	39
Şekil 4.5. Deneylerde kullanılan Gallen Kamp Marka (termostat ve karıştırma hızı ayarlı) manyetik karıştırıcı.....	39
Şekil 4.6. Hazırlanan AB 210 çözeltileri.....	40
Şekil 4.7. AB 210 için kalibrasyon eğrisi (λ max =613 nm).....	41
Şekil 5.1. Farklı başlangıç AB 210 konsantrasyonunda biyosorpsiyon değerinin zamana karşı değişimi (pH=4; T= 40 °C; X_0 =1 g/L; KH=130 rpm).....	44
Şekil 5.2. <i>A. niger</i> üzerine AB 210 biyosorpsiyonuna başlangıç pH'nın etkileri (T= 40 °C; C_0 = 100 mg/L; X_0 =1 g/L; KH=130 rpm).....	45
Şekil 5.3. <i>A. niger</i> üzerine AB 210 biyosorpsiyonunda, biyosorban dozunun biyosorpsiyon hızı üzerindeki etki (C_0 = 100 mg/L; pH=4.0; T=40°C; KH=130 rpm).....	46
Şekil 5.4. Farklı sıcaklıkta başlangıç AB 210 derişimindeki değişiminin biyosorpsiyon kapasitesi üzerine etkileri (pH=4; X_0 =1 g/L; KH=130 rpm).....	47
Şekil 5.5. <i>A. niger</i> ile AB 210 biyosorpsiyonunda Langmuir izotermi (X_0 =1 g/L; pH=4.0; KH=130rpm).....	49
Şekil 5.6. <i>A. niger</i> 'le AB 210'un biyosorpsiyonuna bağlı Freundlich izotermi (X_0 = 1 g/L; pH=4.0; KH=130rpm).....	51
Şekil 5.7. <i>A. niger</i> 'le AB 210 biyosorpsiyondaki Temkin izotermi (X_0 =1g/L; pH=4.0; KH=130rpm).....	52
Şekil 5.8. <i>A. niger</i> ile AB 210 biyosorpsiyonu için hesaplanan In K değerlerinin sıcaklıkla değişimi.....	53
Şekil 5.9. <i>A. niger</i> 'le AB 210 biyosorpsiyonuyla ilgili Pseudo I.mertebe kinetik modeli (X_0 =1 g/L; pH=4.0; KH=130 rpm T=40°C).....	54
Şekil 5.10. <i>A. niger</i> 'le AB 210'un biyosorpsiyonuyla ilgili Pseudo II. mertebe kinetik modeli (X_0 =1g/L; pH=4.0; KH=130rpm T=40°C).....	55
Şekil 5.11. <i>A. niger</i> 'le AB 210 biyosorpsiyonuyla ilgili sınır tabaka difüzyonu (X_0 =1 g/L; pH=4.0; KH=130 rpm T=40°C).....	56
Şekil 5.12. <i>A. niger</i> ile AB 210 biyosorpsiyonuna ilişkin tanecik içi difüzyonu (X_0 =1 g/L; pH= 4.0; KH=130 rpm T= 40°C).....	57
Şekil E1.1. Zamana karşı q_t grafiği örneği.....	66
Şekil E2.1. Langmuir İzoterm grafik örneği.....	66
Şekil E3.1. Freundlich grafik örneği.....	67
Şekil E4.1. Temkin İzotermi grafiği örneği.....	67
Şekil E5.1. In K değerleri sıcaklık ile değişimi.....	68
Şekil E6.1. I. Pseudo Kinetik Model grafiği.....	68
Şekil E7.1. II. Derece Pseudo Kinetik Model grafiği.....	69

TABLÖLER LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 2.1. Konvansiyonel deri üretimi sırasında her bir proseste kullanılan su miktarları.....	18
Tablo 3.1. R_L (Dağılma) Sabiti Değerleri ve İzoterm Tipleri.....	32
Tablo 5.1. Farklı başlangıç AB 210 derişim ve sıcaklıklardan elde edilen denge anındaki birim biyosorban tarafından biyosorplanmış madde miktarları ve % biyosorpsiyon verimi (pH=4; $X_0=1$ g/L; KH=130 rpm).....	48
Tablo 5.2. <i>A. niger</i> ile AB 210 biyosorpsiyonunda Langmuir İzotermine göre hesaplanan biyosorpsiyon sabitleri	49
Tablo 5.3. <i>A. niger</i> 'le AB 210 biyosorpsiyonundaki sıcaklık ve konsantrasyon değerleri için R_L uyumluluk değeri.....	50
Tablo 5.4. <i>A. niger</i> 'le AB 210'un biyosorpsiyonuna bağlı Freundlich sabiti	51
Tablo 5.5. <i>A. niger</i> 'le AB 210 biyosorpsiyonundaki Temkin Sabitleri.....	52
Tablo 5.6. AB 210'un <i>A. niger</i> ile biyosorpsiyonuna ait termodinamik sabitler	53
Tablo 5.7. <i>A. niger</i> 'le AB 210 biyosorpsiyonuyla ilgili Pseudo I. Mertebe kinetik model sabiti	55
Tablo 5.8. <i>A. niger</i> 'le AB 210'un biyosorpsiyonuyla ilgili Pseudo II. mertebe kinetik model sabiti	55
Tablo 5.9. <i>A. niger</i> 'le AB 210 biyosorpsiyonuyla ilgili sınır tabaka difüzyon model sabiti	57
Tablo 5.10. <i>A. niger</i> 'le AB 210 biyosorpsiyonuyla ilgili tanecik içi difüzyon model sabiti	58

EKLER LİSTESİ

	Sayfa
Ek- 1:	66
Ek- 2:	66
Ek- 3:	67
Ek- 4:	67
Ek- 5:	68
Ek- 6:	68
Ek- 7:	69



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

A_t	: Toth sabiti (L/g)
$b (K)$	: Langmuir izoterm sabiti (l/mg)
$C_d(C_{eq})$	: Denge halinde çözeltide kalan çözünen derişimi (mg/L)
C_o	: Başlangıç çözünen derişimi (mg/L)
C_t	: Her bir temas zamanında çözeltide kalan adsorbat derişimi (mg/L) çözünen miktarı (mg/g)
ΔG^0	: Serbest enerji değışimi, Gibbs serbest enerjisi (kJ/mol)
ΔH^0	: Entalpi değışimi (kJ/mol)
ΔS^0	: Entropi değışimi (kJ/mol K)
k_1	: Lagergren adsorpsiyon hız sabiti (dk^{-1}),
k_2	: Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti, (g/mg.min)
K_f	: adsorbanın adsorplama kapasitesi ile ilgili Freundlich sabiti (mg/g) (L/mg) $1/n$
K_p	: Parçacık içi difüzyon hız sabiti (mg/g $dk^{0.5}$)
K_T	: Temkin hız sabiti
K_t	: Sınır tabakası difüzyonu sabiti (zaman-1)
N	: Adsorpsiyon yoğunluğu, $1/n$ ise adsorpsiyon kuvveti
Q_o	: Yüzeyde tek bir tabaka oluşturmak için adsorbanın birim ağırlığında adsorplanan çözünen miktarı (mg/g)
$q_d (q_e)$	: Denge anında birim adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı (mg/g)
q_t	: t zamanında birim adsorban üzerine adsorplanan adsorbat miktarı (mg/g)
R	: Evrensel gaz sabiti (8,314 J/molK)
RL	: Lagmuir İzoterminin boyutsuz sabit ayırma faktörü
T	: Zaman (dk)
T	: Mutlak sıcaklık (K)

Kısaltmalar

AB 210	: Acid Black 210 Deri Boyar Maddesi
--------	-------------------------------------

1. GİRİŞ

Deri Sanayi Türkiye'deki en yaygın sektörlerden biri olup, su tüketimi oldukça yüksektir. Türkiye'de deri fabrikaları günlük olarak ortalama 600 ton deri işlemektedir ve bir ton ham derinin işlenmesi için 20-80 m³ su tüketilmektedir. Deri endüstrisi tesislerinde su; ham derilerin ıslanması ve yıkanması, kimyasal maddelerin derilerle temasını sağlayacak bir ortam oluşturması, boyama-yağlama kademelerinde kullanılan kimyasal maddelerin taşınması, uygulanan proseslerin sonucu sistemde istenmeyen kalıntıların deriden uzaklaştırılması, üretim alanlarının ve donanımın temizliği gibi amaçlarla kullanılmaktadır. Su tüketimi ise uygulanan proseslere göre değişiklik göstermektedir. Genellikle bitkisel tabaklayıcı maddelerin kullanılması halinde daha az su, krom (krom (III)) gibi tabaklayıcıların kullanılması halinde daha çok su sarf edilmektedir. Türkiye'de deri endüstrisinde ham deriden mamul üretmek için gerekli su miktarı ortalama olarak 50-65 ton'dur (Öztürk, 2016). Deri endüstrisi atıksularında çok miktarda saç, deri parçaları, yün, dübel artıkları, krom bileşikler, erimiş proteinler, sodyum sülfat, kireç, sodyum hidroksit ve fenolik maddeler bulunmaktadır. (Küçükpelvan vd.,2017). Ayrıca deri endüstrisinde asitler, alkaliler, krom tuzları, tanenler, çözücüler, sülfidler, boyalar ve yardımcı kimyasallar gibi birçok madde de kullanılmaktadır (Deghles, 2016). Deri endüstrisinde, bitirilmiş ürüne uygulanan boyama işlemi sonucunda renk açığa çıkmaktadır. Deri endüstrisi atıksularında renk giderimi; biyolojik oksijen ihtiyacının büyük kısmına katkıda bulunan renksiz, eriyebilir, organik maddelerin gideriminden daha önemlidir. Kirlilik parametreleri katı, sıvı ve gaz olarak sınıflandırılmaktadır. Deri sektöründe renk giderimi amacıyla bir proses tek başına yeterli olmayıp proses arıtım kombinasyonları birlikte kullanılmaktadır (Kimyasal-biyolojik, kimyasal-kimyasal, kimyasal-fiziksel vb.).

Renk oluşmasına neden olan boyar madde giderimi için uygulanan yöntemler çoğunlukla; ters osmoz, nanofiltrasyon, koagülasyon, ultrafiltrasyon, klorinasyon, ileri oksidasyon, adsorpsiyon vb.'dir. Renk giderim yöntemlerinden kimyasal ve fiziksel yöntemlerin yüksek maliyetli olması ve zararlı yan ürünlerin oluşması gibi nedenlerden dolayı daha az maliyetli olan biyoteknolojik metotların önemi son yıllarda artmıştır. Biyolojik arıtma metodları, fiziksel ve kimyasal arıtma metodlarına göre maliyetinin düşük olması, daha düşük çamur açığa çıkarması veya alıcı ortam için zararlı yan ürünler açığa çıkarmaması nedeniyle atıksuların arıtılması için ideal çözüm olarak düşünülmektedir. Bakteri, fungus, alg gibi geniş bir mikroorganizma grubu hem canlı hem de inaktif formlarıyla azo boyanın rengini gidermede etkili olabilmektedir. Bu mikrobiyal renk gideriminde; absorpsiyon, adsorpsiyon, biyokoagülasyon, biyosorpsiyon, biyoakümüülasyon, boyanın indirgenmesi ve boyanın parçalanması gibi mekanizmalar rol oynamaktadır (Pazarbaşı, 2009:Ege, 2009).

Deri endüstrisinde yaygın olarak kullanılan boyar maddeler ciddi çevre sorunlarına neden olmaktadır ve arıtımı zor olduğu için bu sektör üzerine çalışma gerekliliği duyulmuştur. Deri

endüstrisi ile ilgili yapılan literatür çalışmalarda *Aspergillus niger* (*A. niger*) ile Acid Black 210 (AB 210) renk giderimine dair bir araştırmaya henüz rastlanmamıştır. Deri endüstrisi boyar maddeleri arasında yaygın olarak kullanılan boyalardan biri olan AB 210 ve laboratuvar şartlarında kolaylıkla üretimi gerçekleştirileceği düşünülen, gerekirse seri üretim kısmında zorluk çıkmayacağı düşünülen ve yaygın olarak bulunan fungus *A. niger* biyosorpsiyon çalışmalarında kullanılmak üzere tercih edilmiştir..

Bu tez çalışmasından elde edilen veriler, boyar madde gideriminde yeni alternatif mikroorganizma kullanımını destekleyerek bilime katkı sağlayacağı düşünülmektedir.



2. DERİ ENDÜSTRİSİ

Deri endüstrisi, ülkemizdeki en yaygın endüstrilerden birisidir. Deri işleme endüstrisinde esas hammadde, ham veya yarı işlenmiş derilerdir. Deri sanayi, kesimhanelerden ve diğer et kesiminin yapıldığı yerlerden gelen ham derilerin kullanma şekillerine ve kullanım amaçlarına göre yüzülerek yağ, et ve yapısındaki yabancı maddelerinden arındırılarak çeşitli kimyasal prosesler sonucu kullanmaya hazır hale getirilip kategorize edilerek işlenmesinin yapıldığı sanayi kuruluşlarıdır. Dana derisi en çok kullanılanlar arasında olsa bile diğer derilerde kullanılmaktadır. Ana faaliyet alanı, derileri birçok kimyasal işlem uygulayarak istenilen kalitede nihai ürünlere dönüştürmektir. Deri kullanım alanları; hammadde olarak ayakkabı, giyim, çanta, mobilya ve dekorasyon gibi birçok sektörde kullanılmaktadır. Deri endüstrisinde; nihai ürün oluncaya kadar genellikle ön tabaklama, tabaklama, ıslak bitirme ve son işlem olmak üzere dört farklı işlem uygulanmaktadır

Tabaklama yöntemi ve kullanılan kimyasallara göre her bir proses basamağında oldukça çok kirlilik oluşmaktadır (Karabay, 2008; Küçükpelvan vd.,2017). Arıtma işlemi sırasında oluşan bu kirlilikler aşağıdaki belirtilen çevre dostu teknoloji ve yöntemler uygulanarak azaltılabilmektedir:

- **Yüksek Tüketim:** Tabaklama işleminde kullanılan fazla kromun tutunmasını ve daha düşük miktarda atık oluşmasını sağlayabilmek için özel uygulamalar bulunmaktadır. Bu metod pahalı olan kromun (kendi kendini temizleme) ve daha fazla ıslatma süresine ihtiyaç olmasına rağmen genel olarak krom israfını azaltmaktadır.
- **Kirletici Banyodaki Enzimler:** Kirletici banyoda sodyum sülfür ve kireç yerine bozunabilen biyolojik enzimler kullanılabilir.
- **Krom Çöktürme:** Tabaklamada, kromu çöktürmek için alkaliler kullanılarak, sülfürik asit ile işlenerek, çökelen madde toplanıp krom yeniden elde edilmektedir.
- **Geri Dönüşümü Saç Temizleme Banyosunun:** Saç temizleme banyosuna geri dönen su kullanımdan sonra kanalizasyona dökülmek yerine tekrar kullanılabilir. Bu temel teknoloji, bir tutma tankına, bir pompaya ve bir filtreleme sistemine sabit bir yatırım gerektirmektedir. Askıdaki katı maddeler genellikle basit bir tel örgü elek vasıtasıyla ortamdan uzaklaştırılmaktadır. Yıkayıcı banyoda kullanılan kimyasallar ucuz olduğu için küçük maliyetlerle çevresel faydalar sağlanmaktadır.

• **Krom Tabaklama Banyosunun Geri Dönüşümü:** Tabaklama işleminde kullanılan kimyasallar kanalizasyona atılmak yerine tekrar kullanılabilir. Yıkama banyosunun geri dönüşümü, bu temel teknolojiye bir tutma tankı, bir pompa ve basit bir filtre yatırımı yapılarak sağlanmaktadır. Bu yöntemle krom kullanımı % 20'ye kadar azaltılabilmektedir (Blackman, 2005).

Deri endüstrisi, her türlü deri ve deri mamulleri içermektedir. Deri endüstrisi, deri işleme, tabaklama ve ayakkabıdan deri giyim eşyası sektörüne kadar çok yaygın üretim aşamasında faaliyet göstermektedir. Kaliteli hammadde bulmak sektör gereklerinden olup ve hammadde ihtiyacının büyük çoğunluğu koyun, keçi ve sığır derilerinden temin edilmektedir. Deri ve deri mamulleri endüstrisinin; yoğun emek gerektirmesi, işçilik maliyetlerinin yüksek olması ve çevrede olumsuz etkiler göstermesi nedeniyle gelişmiş ülkeler deri endüstrisini büyük ölçüde azaltmak zorunda kalmıştır.

Binlerce yıl boyunca insanoğlu derinin birçok özelliğini kullanarak, mevcut olan hammaddeyi farklı amaçlarla kullanmıştır. Tabaklama işlemi deri endüstrisinin, ilk basamağı olarak bilinmektedir. Deri kökenli ürünleri bu kadar önemli yapan çeşitli özellikleri bulunmaktadır. Deri; parça alanının, onlarca santimetrekare ile yedi veya daha fazla metrekare arasında üretildiği hayvana bağlı olarak değişiklik gösteren tabaka malzemesidir. Dokuma tekstillerinin çeşitlenmesine kadar, bu boyutlarda kullanılan yegâne hammaddedir.

Deriden üretilen malzemeler karmaşık bir fiziksel yapıya sahiptir. Deri parçası detaylı olarak incelendiğinde, temelde jöle benzeri bir "temel madde" içinde üç boyutlu olarak iç içe geçmiş uzun kalın lifler ve lif demetlerinden oluştuğu görülmektedir. Deri kısmında kıl kökleri, kıllar, kan damarları, kaslar ve yağ hücreleri bulunmaktadır. Deri esaslı malzemelerde hâkim olan ve kendine has fiziksel niteliklerinin çoğunluğunu veren bu üç boyutlu ve karmaşık dokuma yapı, deri esaslı ürünleri benzersiz olmasını sağlamaktadır.

Bu benzersiz nitelikler arasında ani yüklere karşı özel dayanım, aşınma, esneklik, delinme ve yırtılmaya karşı direnç, iyi ısı yalıtımı, düşük kütle yoğunluğu ve su buharı iletimi sayılabilir. Ayrıca kalıplanabilirlik su ve rüzgâr direnci ve yüzeye zarar vermeden sıkıştırılıp esnetilme özelliklerini de içermektedir.

Bu özelliklerin çoğu deri ve diğer deri ürünlerinde ortak bir özelliktir. Thomson ve Kite'nin 2006 yılındaki yaptıkları çalışmada deriyi; yağla tabaklanmış deriler, ham deri, şap bantlı deri ve bitkisel tabaklanmış deriler olarak ayırmıştır (Thomson ve Kite, 2006).

Ham hayvan derisinden; ayakkabı, giysi veya diğer deri ürünlerinin işlenmesi, uygun bir hammaddenin üretilmesi veya elde edilmesi için büyük dikkat ve çaba isteyen zor ve uzun bir süreçtir.

Deri üretim aşamaları kullanım alanlarına ve deri cinsine göre farklılık göstermektedir. Öncelikle işlenecek deriden elde edilmek istenen ürünün belirlenmesine ihtiyaç bulunmaktadır. Bu

adım ham deriye yapılacak alt işlemlerin belirlenmesini kolaylaştırmaktadır (Küçükpelvan vd., 2017).

2.1. Türkiye’de Deri Endüstrisi

Türkiye, deri işleme geleneğine sahip bir ülkedir. Deri endüstrisi, 1970’li yıllarda önemi artmış, dış politikaların da etkisi ile 1980’li yıllarda ise yüksek artış oranına sahip bir ilerleme gösteren endüstri dalı haline gelmiştir. 1990’lı dönemlerde ise doğu blok ülkelerinden gelen yüksek talebin etkisi ile deri endüstrisine yapılan yatırımlar sayesinde iyice gelişmiştir. 1997 yılında Asya ve 1998 yılında Rusya’da ekonomik krizlerinin etkisiyle ihracat ve ithalatta bir düşüş olması nedeniyle deri endüstrisi zarara uğramıştır. 2000 yılında üretim artmış olsa bile 2001 yılında Türkiye’deki ekonomik krizden dolayı bu artış devam etmemiştir. Türkiye’deki bu olumsuz koşullara rağmen deri sektörü ciddi bir ekonomik orana sahiptir. Türkiye yüksek kalitede deri üretiminde oldukça iddialı ülkelerden biridir. Türkiye, özellikle keçi/koyun derisi işlemede İtalya ve İspanya’dan sonra Avrupa’da üçüncü, Çin, Hindistan ve İtalya’dan sonra dünyada dördüncü sırada yer almaktadır. Türkiye’nin deri sektöründeki en büyük avantajlarından biri, asırlar boyunca biriktirilen teknik bilgiye dayanmaktadır.

Ayrıca yüksek potansiyele ve güçlü bir üretim kültürüne sahip olmasına rağmen bu durum ihracata yansımamaktadır.

Bitmiş derinin ülke pazar paylarında; Hong Kong, Beyaz Rusya, Rusya, Romanya ve İtalya yer almaktadır. İhracat açısından Çin en büyük deri ihracatçısı konumundadır.

Diğer taraftan, son dönemlerde ihracata daha fazla odaklanmaya başlanmış olup ihracat performansındaki önemli başarılar başta Vietnam, Endonezya ve Çin gibi Uzakdoğu ülkelerinde olmak üzere çeşitli pazarlarda gerçekleşmiştir. Türk deri ürünleri uluslararası pazarda uygun fiyatlı ve kaliteli ürünler olarak bilinmektedir (Ç.Ş.B., 2016; Karabay, 2008; Küçükpelvan vd., 2017).

Büyük ölçekli kullanımda faaliyet gösteren tabakhaneler; Menemen (İzmir), Çorlu (Tekirdağ), Tuzla (İstanbul), Manisa, Gönen (Balıkesir Bursa, Uşak,) İlleri’nde bulunmaktadır. Ayrıca Isparta, Çanakkale, Denizli ve Niğde’de orta veya küçük ölçekli firmalar mevcuttur.

Bugün bu kadar çok sayıda tabakhanelerin bulunmasının nedeni, 1990’lı yıllarda gerçekleşen ihracattaki ani yükselmeden kaynaklanmaktadır. Sovyetler Birliği’nin siyasi çöküşünden sonra serbest piyasa ekonomisini benimseyen Rusya ve diğer komşu ülkelerden gelen deri ürünleri ve deriye olan istek, Türkiye’ye lider tedarikçisi olarak üretim ve yatırım konusunda inanılmaz bir hareketlilik sağlamıştır. Bu dönemde, mevcut tabakhaneler kapasitelerini üç, dört ve hatta beş kat arttırırken, birçok yeni tabakhane de açılarak çalışmaya başlamıştır.

Türkiye’deki deri işleme endüstrisinin diğer bir önemli özelliği modern ve çevre dostu üretim altyapısının bulunmasıdır.

Günümüzde, Avrupa standartlarındaki üretim kalitesi çevre dostu ve teknolojik metodlarla uygulanmaktadır. Türkiye'de üretim oranlarının % 70'i civarında çevre dostu üretim yöntemleri uygulanmaktadır (Karabay, 2008).

2.2. Avrupa'daki Deri Endüstrisi

Avrupa'da deri endüstrisinde iş gücü ve üretim anlamıyla İtalya birinci sırada yer almaktadır. Fransa ve İspanya ikinci sıradayken, İngiltere ve Almanya deri sektöründe önemli ülkeler arasında yer almaktadır. Avrupa Birliği'nin diğer ülkeleri de hareketli bir sektör olup ve Portekiz ise umut verici konumda yer almaktadır. Deri üretiminde 1997 yılından beri sadece İtalya, Avrupa Birliği ülkeleri arasında % 65'ini ve dünya çapında ise % 15'ini oluşturmuştur. İtalya 2.400, İspanya yaklaşık olarak 255, Portekiz 100 ve Almanya 40 civarında tesise sahiptir. İtalya'daki tesisler diğer ülkelere göre daha küçük ölçekli tesislerdir. Avusturya'da sanayi bazında 7 büyük tesis bulunurken 60 tane de küçük ölçekli tesis faaliyet göstermektedir. Avrupa Birliği ülkelerinde deri üretim tesislerini gittikçe azalmaya devam etmektedir. Son dönemde işgücünde üçte bir oranında, deri sanayi kapasitesinde ise dörtte bir oranında azalma meydana gelmiştir (Küçükpelvan vd., 2017).

2.3. Dünya Deri Endüstrisi

Deri sektörünün yarattığı çevre kirliliği ile birlikte 1990'lı yılların ikinci yarısından itibaren ham deri işleme ve üretim faaliyetleri gelişmekte olan ülkelere taşınarak, bu eğilim çeşitlenerek devam etmiştir. Çin, Pakistan ve Hindistan geleneksel üreticiler için yeni rakip üreticiler haline gelmiştir. Bu ülkeler, uluslararası üretim koşulları ve ucuz işgücü ile normlarda üretim yaparak haksız rekabete giren ülkeler arasında yer almıştır. Öncelikle asi, kalitesiz ve çevre normlarına uymayan üretim yapıları için küresel müşterilerin sessiz kalması sonucunda oldukça yaygın bir üretim yelpazesi oluşturulmuştur.

Çin, Pakistan ve Hindistan, çevreye uyum zorunluluğu olmaksızın, ucuz hammadde, ucuz işgücü ve oluşturdukları yarış imkânlarıyla dünya pazarlarında ciddi söz hakkına ulaşmıştır. Çin, Pakistan, Hindistan, Rusya ve Orta Doğu pazarı orta ve alt gelir grubuna yönelik üretimlerine devam etmektedir. Hindistan ve Çin'in son dönemde üretim maliyetlerinin artması, bu ülkelerin üretim miktarı yatırımları yerine moda, marka ve kalite yatırımlarına yönlendirmeye başlamıştır.

Başta Avrupa ülkeleri olmak üzere gelişmiş ülkelerdeki pazarlarda çevre normlarına uygun olarak üretilen katma değeri yüksek, kaliteli marka ve moda ürünlerine talep devam etmektedir. Dünyada deri sektöründe Hindistan, Çin, Pakistan, İtalya, Güney Kore ve İspanya gibi ülkeler yer alırken kürk süet sektöründe ise, Türkiye, Uruguay, İtalya, Çin, Güney Kore ve Arjantin, Hong Kong, Almanya, Çin, Yunanistan, ABD, Kanada ve Finlandiya önemli ülkeler arasında yer almaktadır.

Ham deri üretimde, başta İspanya ve İtalya'daki işleme kapasitesi ve tabaklama, işletmenin çevre şartları ve yükselen üretim fiyatları, deri üretiminde ülke dışına özellikle de Bulgaristan, Türkiye ve Romanya gibi yakın ülkelere kaymaktadır.

Hindistan, Asya-Pasifik bölgesi ve Çin'de artan üretim maliyetleri ile Endonezya ve Vietnam gibi yeni üretim sahaları, Moğolistan ve İran gibi alternatifleriyle, Afrika'da ise Sudan, Tunus gibi yeni bölgesel ihracat ve üretim merkezleri ile Nijerya ve Güney Afrika 'ya kadar genişlemiştir.

Küresel iklim değişikliğinin etkisiyle deri ürünlere olan talep azalırken, moda sektörünün deri giyim ürünlerine ağırlık vermesi ve deri aksesuarların yeniden kullanılmasıyla talepler artmaktadır. Deri aksesuar ve giyim dışında saraçlık ürünler ve deri ayakkabıya olan talep de artmaya devam etmektedir.

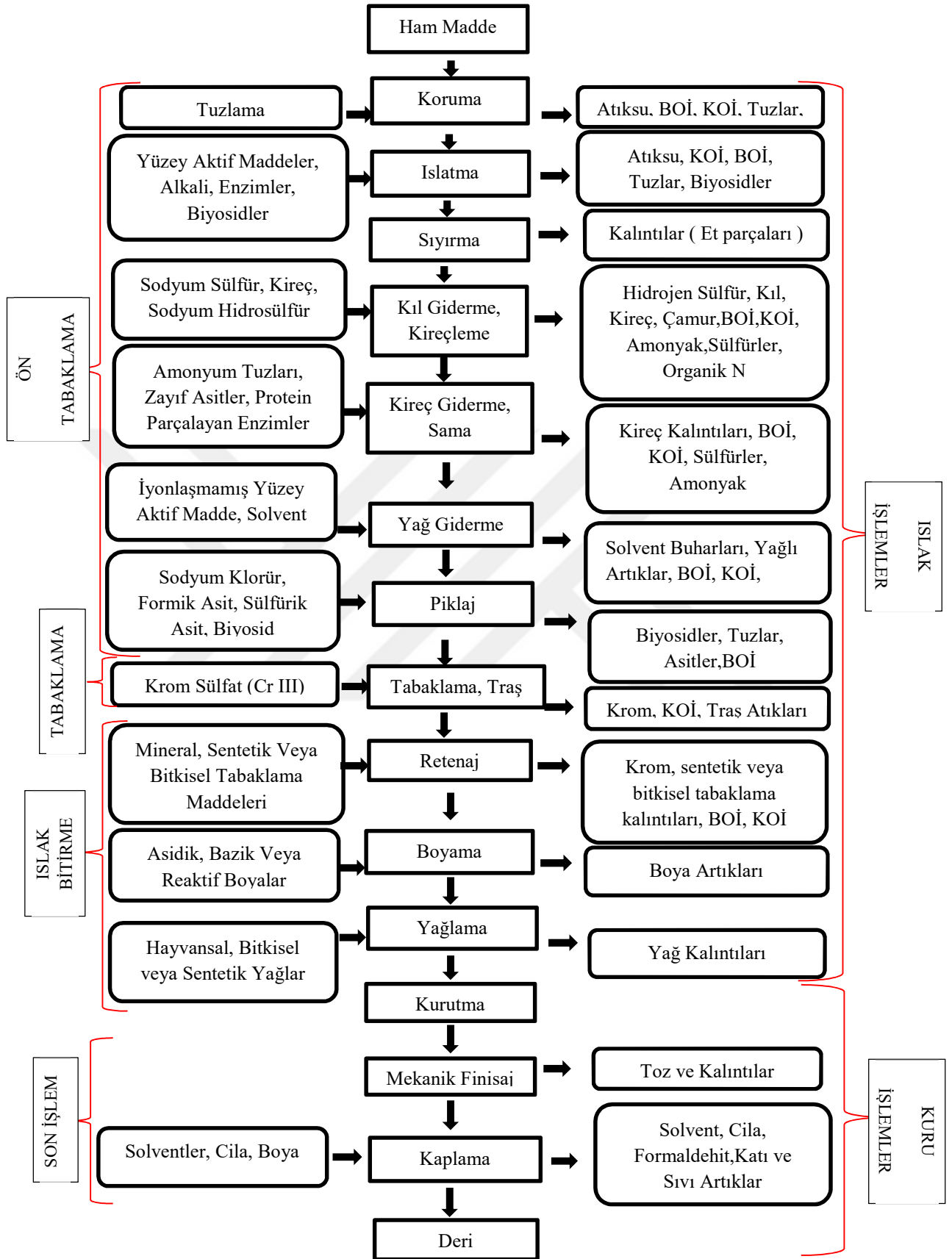
Dünya deri ve deri ürünleri imalat endüstrisi ihracat miktarı 2005 yılında 135,6 milyar dolar iken 2008 yılında 176,1 milyar dolara yükselmiştir. Ancak ihracat küresel kaostan negatif yönde etkilenerek, 2009 yılında 149,9 milyar dolara gerilemiştir. Sonraki üç yıl içerisinde ise ihracat artarak 2012 yılında 225,1 milyar dolara çıkmıştır. İhracattaki artış 2013 yılında artış göstermiş ve dünya ihracatı toplamda 239,9 milyar dolar olmuştur.

Deri ve deri ürünleri imalat endüstrisi ihracatı alt sektör dağılımına bakıldığında 2013 yılı itibarıyla ihracatın en yüksek oranı 122,9 milyar dolar ile ayakkabıda gerçekleşmiştir. İkinci en yüksek alt sektör olan saracıye ürünleri ihracatı, 68,3 milyar dolar olarak gerçekleşmiştir. İşlenmiş ve yarı işlenmiş deri ihracatı 23,7 milyar dolar olurken, kürk ihracatı 4,4 milyar dolar ve deri eşya ihracatı ise 3,9 milyar dolar ile sınırlı kalmıştır (İ.S.O., 2015).

2.4. Deri Üretim Prosesi

Deri üretim prosesleri genellikle dört temel kategoriyle sınıflandırılmaktadır (Şekil 2.1) (Ç.Ş.B., 2016; Karabay, 2008; Sundar vd., 2011).

Şekilde 2.1'de genel olarak karşılaşılabilecek deri üretimi işlem basamakları çeşitli kaynaklardan faydalanılarak oluşturulmuştur. Hammadde sisteme girdikten sonra koruma işlemine alınmakta, kullanılacağı zaman ıslatma basamağından sonra sıyırma işleminden geçirilerek, kıl giderme ve kireçleme işlemi, sonrasında da kireç giderme işlemi, sama işlemi, yağ giderme işlemi, piklaj işlemi, tabaklama işlemi, traş işlemi, retenaj işlemi, boyama işlemi, yağlama işlemi, kurutma, mekanik finisaj işlemi ve son olarak kaplama işlemi yapılarak nihai ürün deri elde edilmektedir. Şeklin sol tarafında kullanılabilecek kimyasallar yer alırken sağ tarafında ise açığa çıkabilecek atık bilgisi bulunmaktadır.



Şekil 2.1. Deri üretimi işlem basamakları (Ç.Ş.B., 2016; Karabay, 2008; Sundar vd., 2011).

2.4.1. Koruma

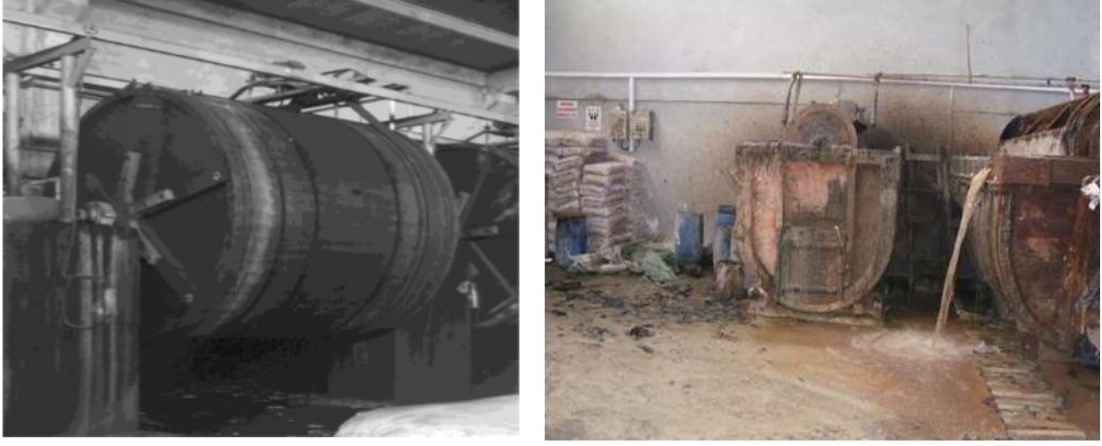
Kullanılmak istenen deri yüzüldükten sonra, bakteri üremesine elverişli hale gelerek hızla bozulmaya neden olmaktadır. Birtakım koruma yöntemleri, tabaklama işlemine kadar derinin bozulmadan saklanması için uygulanmaktadır. Tuzlama, kurutma, tuzlu suya yatırma ve tuzlu kurutma gibi yöntemler uzun süreli (altı aya kadar) koruma için kullanılmaktadır. Soğuk hava deposunda muhafaza etme, buz kullanma ve biyosit gibi yöntemler ise kısa vadeli (çoğunlukla 2-5 gün) koruma metodları arasında yer almaktadır. Uygulanan koruma yöntemine göre deri ve postlar, genellikle paletler üzerinde havalandırılmalı veya soğuk depolarında saklanmaktadır (Ç.Ş.B.,2017). Ham ve tuzlanmış deri Şekil 2.2’de verilmiştir.



Şekil 2.2. Ham ve tuzlanmış deri (Ç.Ş.B., 2017).

2.4.2. Islatma

Islatma işleminin temel amacı; deri üzerindeki pislik, toprak, kan, lifli yapıda olmayan proteinlerin ve koruma sırasında kullanılan tuzun giderilmesini sağlamaktır. Normal su içeriğini ıslatma işlemi sonrasında korunmuş olan ham deriler, tekrar geri kazanır. Bu aşama koyun (elbiselik), sığır, keçi, koyun (kürklük) gibi bütün deriler için uygulanan bir basamaktır. Deriler 20 - 30°C’de pervane, havuz veya dolaplarda 8 - 20 saat su içerisinde tutularak bekletilmektedirler. “Islatma kabinleri” adı verilen ünitelerde derinin su içeriği yaklaşık % 65’e varan oranda uzaklaştırılmaktadır. Bakteri üremesini önlemek için ıslatma dolaplarındaki su, 8 saatte bir yenilenmektedir. Bu basamakta eklenen katkı maddeleri yüzey aktif maddeleri, enzim preparatları, bakterisitler ve alkalilerdir. Ham deride ıslatma işlemi sonucunda çıkan atıksu, kan, tuz ve üre dışında, ıslatma basamağında kullanılmış olan biyosit ve yüzey aktif maddeleride bulunmaktadır (Şekil 2.3) (Ç.Ş.B., 2016; Ç.Ş.B.,2017; Karabay, 2008; Karabuğa, 2012).



Şekil 2.3. Islatma dolapları (Ç.Ş.B., 2016, Karabuğa, 2012).

2.4.3. Sıyırma

Sıyırma işlemi, elde sıyırma bıçaklarıyla veya döner spiral bıçakların bulunduğu kavelato makinelerinde derilerin iç tarafında bulunan fazla miktarda bulunan et ve yağın giderilmesi işlemidir. Deriden kesilen parçalar akan suyun yardımıyla ortamdan uzaklaştırılmaktadır (Karabuğa, 2012).

2.4.4. Kıl Giderme, Kireçleme

Kireçleme - epilasyon en önemli ön adımlardan biridir ve bu adımdaki temel hedef deride bulunan kıl doku, kıl, et ve yağ artıklarının giderilmesidir. Yün örtüsünün korunması gereken süet ve kürk gibi deri çeşitlerinin üretiminde bu işlem uygulanmamaktadır. Kireçlenme - epilasyon kabinlerinde temel kimyasal olarak kullanılan sodyum hidrosülfür, sodyum sülfür (çinko) ve kireç sayesinde deri gevşiyerek şişer (Şekil 2.4). Bu adımın sonucunda deri ham yağı ve lifsiz proteinler deriden uzaklaştırılır ve deri kılları dökülür. Çoğunlukla 18 ila 36 saat süren bu basamağın verimini artırmak için çeşitli enzimler kullanılabilir ve uygulanan yöntem elde edilmek istenen cilde göre değişiklik gösterir. Bu aşamada uygulanan kimyasallar nedeniyle derinin pH değeri 12-12,5'e kadar yükselir. Bu adımdaki birincil hedef, suya geçen proteinlerin giderilmesi, gerekli yumuşaklık ve esnekliğin sağlanması ve diğer kimyasalların eklenebileceği ilave etkin gruplar oluşturmaktır. Kireçleme adımı sonucunda toplam çözünmüş katı madde (TÇK), biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ) ve kükürt içeren atıksuya ek olarak, doku kalıntıları içeren atıklar, önemli miktarda kireç çamuru ve saç oluşmaktadır (Ç.Ş. .B., 2016; Ç. .Ş.B., 2017; Küçükpelvan vd., 2017).



Şekil 2.4. Kireçlikten çıkan deri (Ç.Ş.B.,2017)

2.4.5. Kireç Giderme ve Sama

Kireçleme basamağı sonrasında kıl, doku ve deri parçaları uzaklaştırılmasına rağmen pH parametresi düşmemektedir. Derinin sonraki basamaklarında kullanılan kimyasalların karşı koymaması için pH parametresinin 12 - 12,5 civarından 8 - 8,5 civarına düşürülerek nötralize olmaması için kireç giderme işlemi uygulanmaktadır. Bu nedenle amonyum klorür, amonyum sülfat gibi tuzlar kullanılmaktadır. Bu işlemle hem sama prosesi için derideki alkali şişme azaltılmış olmakta hem de kalıntı kireç çözünerek tuzlara dönüştürülmektedir. Kireç çözme adımından sonra çok yumuşak bir deri oluşurken, sert deri elde etmek için kısmi işlem uygulanmaktadır. Bu basamakta deri bitkisel tabaklama için hazır olup ve kromla tabaklama için derinin öncelikle piklaj adımının uygulanması gerekmektedir.

Sama işleminde, özel enzim yardımıyla, deri üretimindeki uygunsuz kısa tüy, kıl ve proteinler deriden tamamen uzaklaştırılmaktadır. Sama işleminde kullanılan enzimler;

- Hayvansal (tripsin, rennin)
- Bitkisel (papain)
- Bakteriyel (*proteus vulgaris*, *clostridium*, *basillus subtilis*, veya *psödomanas*) ve
- Fungus (*penicillum* veya *aspergillus*)'lardır.

Kürk deri üretiminde kalsinasyon uygulanmadığı için tufal sökme işlemine gerek bulunmamaktadır. Kürk deri için bu adımda sadece sama işlemi uygulanmaktadır. Bu adım sonunda deride pürüzsüzlük, kayganlık ve gözeneklilik yükselmiş olup, kırıxıklık giderilmektedir (Ç.Ş.B., 2016; Ç.Ş.B., 2017; Küçükpelvan vd., 2017; Karabuğa, 2012).

2.4.6. Yağ Giderme

Yağ giderimi, koyun derilerindeki kuru ağırlığındaki doğal yağın % 10 - 20'si giderilmesi için uygulanmaktadır. Fazla yağ oranı deride, tabaklama veya boyar maddelerin iyi bir şekilde

işlemesini engellemekte ve leke oluşumuna neden olmaktadır. Doğal yağlar ayrıca bitmiş deride koku problemine neden olmaktadır. Bu nedenle, derilerdeki doğal yağın tabaklama öncesinde deriden uzaklaştırılması önem arz etmektedir.

Büyükbaş hayvan derisinde bulunan yağ, ıslatma ve kireçleme basamaklarında çoğunluğu uzaklaştırıldığı için sığırların derilerine yağ alma işlemi uygulanmaktadır. Koyun derileri ise kireçlendikten sonra bile doğal yağ içeriğinin yaklaşık yarısını koruduğu için yağ alma, koyun postlarının işlenmesinde önemli bir adımı temsil etmektedir. Yağ alma için en çok kullanılan üç farklı yöntem vardır. Bunlar;

- Organik solvent ortamından yağ giderimi,
- Sulu ortamdan iyonik olmayan yüzey aktif madde ile yağ giderimi ile
- İyonik olmayan yüzey aktif madde ile organik solvent kullanarak sulu ortamdan yağ giderimidir.

Günümüzde birçok ülkede su bazlı yağ giderme işleminin kullanımı yaygınlık kazanmakta olup solvent tabanlı yağ giderme metodu yasaklanmış olması dikkat edildiğinde bu basamakların uygulanması günden güne kısıtlanmaktadır (Ç.Ş.B., 2016; Ç.Ş.B., 2017; Karabuğa, 2012).

2.4.7. Piklaj

Piklaj işlemi, derinin korunması ve tabaklama işlemi için hazır olması amacıyla tuz ya da asitle işlem görmesidir. Piklaj işlemi, derinin pH parametresini 3 seviyesine çekerek kollagen liflerinin tabaklama maddeleri etkisi için hazırlamaktadır.

Derilere büyük miktarlarda sülfürik asit ve sodyum klorür kullanılmaktadır. Deri çözeltide ortalama 2,5 - 3 saat dolapta çevrilerek, kromla tabak yapmak için 2,5 - 7,3 aralığına, bitkisel tabaklama için pH değeri 4 - 4,5 aralığına getirilmelidir. Derinin suyunu bırakması suretiyle şişmesi % 8-10 konsantrasyonunda tuz uygulandığı zaman engellenmektedir. Koruma amacıyla biyosidler uygulanmaktadır.

Deri endüstrisinde piklaj işlemi pervaneli dolaplarla uygulanabileceği gibi, sama, kireç giderme ve yıkama işlemlerinin yapıldığı dolapta da yapılmaktadır (Ç.Ş.B.2016; Ç.Ş.B., 2017; Küçükpelvan vd., 2017).

2.4.8. Tabaklama, Tıraş

Deriye ön işlemler uygulanarak tabaklama işlemine hazır duruma gelmektedir. Tabaklama işlemi, deriye yüksek ısı dayanıklılığı sağlamak ve kararlı bir forma getirmek için tabaklama maddeleri yardımıyla gerçekleştirilen bir işlemdir (Şekil 2.5). Tabaklama işleminde kullanılan maddeler bitkisel, mineral (krom) ve alternatif (sintan, aldehit, yağlar) organik maddelerdir (Ç.Ş.B., 2017; Küçükpelvan vd., 2017).



Şekil 2.5. Islak mavi deri ve tabaklama dolabı (Ç.Ş.B., 2017).

Tıraşlama işlemi, tabaklanmış veya kabuklu deriye yapılan bir işlemdir. Tıraş işlemi, kalınlıkta küçük ayarlamalar yapılması gerektiğinde, bölünme mümkün olmadığında ya da eşit kalınlıkta malzeme elde etmek için yapılmaktadır (Şekil 2.6). Tıraşlama işleminde, deriler mekanik olarak istenilen nihai kalınlığa getirilmektedir. Tıraşlama işlemi, ara kurutmalı deride veya ıslak mavi deride yapılmaktadır (Ç.Ş.B., 2017; Karabay, 2008).



Şekil 2.6. Sıkma ve tıraşlama (Ç.Ş.B., 2017).

2.4.9. Retenaj

Tabaklanmış derinin pH'ı, düşük alkali maddeler (amonyum bikarbonat, sodyum, asetat veya format) kullanılarak yeniden tabaklama, boyama ve yağlama işlemlerine uyarlanmaktadır. Bu basamak sonrasında deri kurumaya bırakılarak 'beyaz kabuk' adındaki ara ürün elde edilmektedir.

Bitkisel tabaklanmış derilerin retenaj işleminden önce rengi azaltmak ve yünlü ya da tüylü derilerin lekelerini gidermek için ağartılması gerekmektedir. Deri renginin soldurulması için güneşe maruz bırakılarak veya ağartıcı kimyasallar kullanılarak sağlanabilir.

Yeniden tabaklama, sentetik tabaklama, mineral veya bitkisel ve aktif madde birleşimlerinin yeniden uygulanması, gerekli yağlama, boyama ve kurutma basamakları ile derideki renk ve mukavemeti (termal, su, yumuşaklık ve sertlik) gibi özellikler kazandırılarak istenen deri kalitesi elde edilmektedir. Retenaj maddelerinin kullanım oranı, kullanılan maddenin özelliklerine ve üretilecek derinin cinsine göre değişmektedir. Retenaj için uygulanan malzemeler de ilk tabaklamadaki gibi değişik şekilde uygulanabilir (Ç.Ş.B., 2016; Karabay, 2008).

2.4.10. Boyama ve Boyar Maddeler

Cisimlerin korunması, renk elde edilmesi veya estetik açıdan güzelleştirilmesi için kullanılan ürünlere boya, yapılan bu işleme ise boyama adı verilmektedir. Naylon, ipek, deri gibi maddelerin renklendirilme işleminde kullanılan ürüne ise boyar madde denilmektedir. Yapılan çeşitli kazılarda eski uygarlıklarda da boyama işleminin bulunduğunu göstermektedir. Boyalar hayvansal veya bitkisel olabilmektedir. Sentetik boyanın icadıyla bu süreç hızlanmaktadır (Külcü,2012). İnsanlar hem koruma özelliğini arttıran hemde çeşitli renk özelliğini sunan maddeler bulmuşlardır. Boya üretimi sanayi kuruluşlarıyla desteklendikten sonra ciddi boya üretimi gerçekleştirilmiştir. Boyalar parçalanmaya karşı dayanımları oldukları için toksik ve kanserojen özellikleri bulunmaktadır (Çavuşoğlu,2010). Boyalar, deri tabaklama, tekstil, kozmetik, kağıt, gıda işleme ve ilaç endüstrileri gibi geniş sektörlerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Sentetik boyaların yıllık üretimi malzemeler genellikle 700.000 tonu aşmaktadır. Sentetik boyalar benzersiz özellikleriyle düşük maliyetli basit sentez yöntemleriyle parlak tonlar son yüzyılda yaygın olarak üretilmiştir (Palas, 2015). Derilerde renk elde etmek için boyama işlemi yapılmaktadır. Deri endüstrisinde 100.000'den fazla farklı tipte boyar madde üretimi yapılmaktadır. Boyalar asidik, bazik, azo, reaktif vb. tiplerde olabilir. Boyaların birbirine göre konstrüktif ayrımları bulunmaktadır. Uygulama alanlarına göre sınıflandırılmasının yanı sıra boyalar da kimyasal yapılarına göre sınıflandırılır. Bu sınıflandırma azo boyaları, antrokinon boyaları, akrinin boyaları, kininamin boyalar, nitro boyalar, ksanten boyalar, arilmetan boyalar vb. Yapılarındaki ayrımlara rağmen hepsinin ortak özellikleri, görünür bölgede ışığı soğurabilmeleridir. Azo boyar maddelerinin tamamı sentetik olup kolay sentezlenebilme özelliklerinden dolayı yaygın olarak kullanılmaktadır. Azo boya molekülünün en aktif kısmı azodur. Hidroksil radikali, pozitif boşluk ile iletim bandındaki elektron tarafından oksitlenebilir veya indirgenebilir (Açıkel, 2015; Bozkuş, 2017; Karabay, 2008; Palas, 2015; Pazarbaşı, 2009).

Sentez aşamasında başlangıç maddelerinin sınırsız modifikasyonu azo boyar maddelerin üretimini kolaylaştırmaktadır. Yılda üretilen 10^9 kg boyanın % 70'inin azo boya olduğu tahmin edilmektedir. Sodyum tuzlarından oluşan asidik boyalar, azo boyarmadde sınıfının en yaygın türüdür ve moleküler ağırlıkları; 300-500 arasında değişmektedir.. Nitro (-NO₂), karbonil (-C=O), metil (-CH₃), azo (-N=N-) fonksiyonel grupları ile BM-SO₃Na (BM: boyar madde, renkli kısım) genel formüllerine sahiptir. Kromofor gruplarını temsil etmektedir. En yaygın kullanılan türü asidik boyarmaddelerdir. Reaktif ve bazik boyalar daha az sıklıkla kullanılmaktadır. Reaktif boyalar, yüksek su ile çözünürlük, biyolojik olarak bozunmazlık ve biyokütle üzerine düşük adsorpsiyon yeteneği karakterizedir. Ayrıca farklı özelliklere ve fiziko-kimyasal dirence sahip birçok farklı boya türü bulunmaktadır. (örn. ter, ışık vb.). Çoğunlukla yüksek derecede berrak ve renkli deşarj edilen sularda estetik problemlere neden olmaktadır. Fotolitik ve kimyasal stabilite ile tasarlanan boyalar, doğal ortam uzun süre bozulmadan kalabilmektedir. Akut toksisite boyarmaddelerde genellikle düşüktür. Azo boyar maddelerinin büyük çoğunluğunun uzaklaştırılması sonucunda benzidin türevleri ve benzidin açığa çıkmaktadır. Farelerde yapılan ölüm testlerindeki, 4.461 adet ticari boya maddesinin testinde 250 mg/L'nin altında LD₅₀'nin sadece %1'in de ortaya çıkmıştır. Bu nedenle, insanlarda akut boya toksisitelerinin ölüm oranı muhtemelen görülmemektedir. Bununla birlikte, boyarmaddelerin insanlar da alerjik reaksiyonlara, egzama gibi temastan kaynaklanan çeşitli cilt rahatsızlıklarına neden olduğugörülmüştür. Azo boyalar hem nehirdeki mikrobiyal oksidasyon işlemlerini hem de aktif çamuru engellemektedir. Yüksek azo boya konsantrasyonlarının mikroorganizmaların aktivitesi ve büyümesi üzerinde engelleyici bir etkiye sahip olduğu bilinmektedir. Renk, atık suyun deşarjından önce giderilmesi gerekli öncelikli kirletici parametrelerden biridir. Çok düşük miktarlar da sudaki boyalar (bazı boyarmaddeler için 1 mg/L'den az), nehirler ve göllerin ışık geçirimsizliğini azaltarak estetik olarak kötü bir görünüme neden olmaktadır. Bu tip atıksuların canlı hayatını etkileyip ışık geçirgenliğini oldukça azaltmakta ve bu nedenle, ekosistemi önemli ölçüde etkilemektedir. Ancak 13 adet boyar madde içeren atıksuların alıcı ortama doğrudan deşarj olması, kontrolsüz anaerobik koşullar altında toksik-kanserojen aromatik aminler oluşturması gibi olumsuz etkileri bulunmaktadır (Açıkel, 2015; Bozkuş, 2017; Karabay, 2008; Palas, 2015; Pazarbaşı, 2009).

2.4.11. Yağlama

Yağlama işlemi, önceki adımlarda kaybolan yağ içeriğini geri kazanmak ve ürüne özgü özellikleri elde etmek için derilerin yağlandığı adımdır. Kullanılan yağlar bitkisel kaynaklı, hayvansal veya madeni yağ bazlı endüstriyel ürünlerden oluşabilir. Bitkisel tabaklanmış daha ağır deriler için doldurma kullanılan eski yöntemlerdendir. Varil içinde cilt, erimiş bir yağ karışımıyla işlenmektedir. Tekrar boyanmış, boyanmış ve yağlanmış deriler sonrasında formik asit ile fiksaj

için asitleştirilmekte ve yağın yüzeyden kabuğa geçmesini sağlamak için genellikle kurutmadan önce yıkama işlemi yapılmaktadır (Karabay, 2008).

2.4.12. Kurutma

Kurutmanın işleminin amacı, deriyi kurutarak deri kalitesini etkin kullanıma erişmesinin sağlanmasıdır. Kurutma teknikleri arasında ayarlama, karıştırma, asılı kurutma, santrifüjleme, vakumla kurutma işlemleri bulunmaktadır (Şekil 2.7). Kurutulan deri bu işlemten sonra, depolanabilir. Bu işlem ticari bir ara ürün olan "krust" olarak adlandırılmaktadır (Karabay, 2008).



Şekil 2.7. Kurutma (Ç.Ş.B., 2017).

2.4.13. Finisaj

Retenaj basamağından sonra açığa çıkan kabuk, bir takım terbiye işlemlerinden geçirilmektedir. Bu işlemlerin amacı, küçük kusurları gizlemek ve deriyi yumuşatmaktır. Finisaj işlemi sonucunda ürün dış etkiler için daha mukavemetli hale gelerek derinin güzel görünmesini sağlamaktadır. Finisaj işlemleri genellikle mekanik finisaj ve kaplama alt başlıkta incelenmektedir. Mekanik finisaj; deri uygulanma özelliklerini, dokusunu ve görünümünü iyileştirmeye yönelik mekanik işlemleri içermektedir. Bu süreçlerden bazıları;

- Koşullandırma: Derideki nem içeriğini uygun hale getirme,
- Piketaj: Deriyi yumuşatıp ve esnemesini sağlamak,
- Parlatma/tozlama: Deri yüzeyi aşındırılıp ve tozun uzaklaştırılması,
- Kuru öğütme: Mekanik yumuşatma,
- Zımparalama,
- Düzleştirilme,

- Kabartılma ve dekorasyondur.

Bu süreçler kaplama basamağından öncesinde veya sonrasında uygulanabileceği gibi kaplama işlem adımları arasında da uygulanabilmektedir.

Kaplama işlemi, derinin kirlenmeye karşı korunmasını sağlarken deri rengi ve parlaklığını koruyarak deriye çeşitli özellikler kazandırıp, müşterilerin istekleri doğrultusunda farklı ihtiyaçları sağlamasıdır. Üretilen ürüne göre fırçayla uygulama, püskürtme, perdeleme yöntemi gibi değişik kaplama yöntemleri bulunmaktadır. Bu yöntemlerin avantaj ve dezavantajları dolayı ürünlere göre kaplama yöntemi tercih edilmelidir (Ç.Ş.B., 2016; Karabay, 2008).

2.5. Deri Endüstrisi Atıklarının Genel Özellikleri

Deri endüstrisi, büyük miktarda atık oluşumu, hem deri üretim proseslerinden elde edilen katı atık, hem de tabakhane atıksu arıtmasından kaynaklanan çamur ve atmosfere yayılan gaz ve koku kirliliği nedeniyle, en fazla kirlilik oluşturan sektörlerden biri olarak sınıflandırılmaktadır.

Deri endüstrisinde 1.000 kg ham deriden yaklaşık 730 kg katı atık açığa çıkmaktadır. Sadece 270 kg ham madde kullanılabilir bir ürüne dönüştürülmektedir. Deri endüstrisinde oluşan katı atıklar ağırlıklı olarak, deri tıraşları, kırpıntılar, talaşlar, parlaticı tozlar, keratin ve deri işlem basamaklarında kullanılan azo boyalar kirliliğe neden olan başlıca maddelerdir. Genel olarak bilinen bu atıkların temel bölümü ve özellikleri aşağıda sunulmuştur (Ege, 2009; Fela vd, 2011).

2.5.1. Ham Deri ve Deri Atığı

İşlenmemiş deri veya deri atığının kimyasal bileşimi (sıyırma, kırpıntı, tıraş) esas olarak hammaddenin türüne ve kalitesine, işlem tipine ve işlem koşullarına bağlıdır. İşlem sırasında ana bileşen olarak protein oluşmaktadır. Yüksek nem, suyun % 80' ine kadar olması bu malzemelerin özelliğidir. Ortamda bulunan yağ ve protein miktarları oldukça yüksektir. Yağ miktarı % 10,5 iken protein miktarı % 2,5 ila 10,5 arasında değişmektedir. Bu atıklar içerisinde 2 – 6 oranında da mineral madde ve kromlu bileşikler bulunmamaktadır.

Kireçleme işleminden sonra ortamda farkedilir miktarlarda toplam çözünmüş madde, biyolojik oksijen ihtiyacı ve sülfür içerikli atıksu yüksek miktarlarda doku kalıntıları, kıl içerikli atık ve kireç çamuru atığı açığa çıkmaktadır. (Fela vd, 2011; Küçükpelvan vd., 2017).

2.5.2. Tabaklanmış Deri Atıkları

Tabaklanmış deri atıkları, kullanılmayan krom talaşları ve kırpıntılarını içermektedir. Atıkların kimyasal bileşimleri aynı kimyasal işlemlerden geçtikleri için kendi aralarında büyük ölçüde farklılık göstermemektedir. Ancak atıkların boyutu ve şekli farklılık göstermektedir. Atıklardaki su içeriği % 30 - 60 aralığındadır. Bunların % 3 - 6' sı yağ, % 3,5 - 4,5 $\text{Cr}_2\text{O}_3^{1-4}$ 'da dâhil olduğu yaklaşık % 15 mineral bileşenler içermektedir (Fela vd, 2011).

2.5.3. Deri Endüstrisi ve Tabaklama Atık Suyu

Su kullanımı, uygulanan süreçlerle ilgili olarak, açığa çıkan atıksu miktarı kullanılan su miktarına eşit olduğu bilinmektedir. Genellikle su tüketimi ön adımlarda yüksek olmasına rağmen tabaklama adımı sonrası oldukça yüksek miktarlarda oluşmaktadır. Bir ton ham deri işlenmesi sonucu 20 - 80 m³ su kullanılmaktadır. Türkiye'de deri endüstrisinde ham deriden deri üretimi için gerekli olan su miktarı 50 - 65 ton civarındadır. Bu nedenle deri endüstrisi su problemi olmayan bölgelerde kurulmasına ihtiyaç bulunmaktadır. Deri endüstrisinde 1 kg ham deriden derinin üretilmesi sonucu 30 - 50 litre atıksu açığa çıkmaktadır. Deri üretiminde her süreçte oluşan atık su miktarı Tablo 2.1' de verilmiştir. Deri endüstrisinde oluşan atık sular yüksek oranda kirletici barındırdığından dolayı bu atıksuların arıtılmasına ihtiyaç bulunmaktadır.

Genellikle deri endüstrisi atıksularında yüksek miktarda tuz, organik ve inorganik madde, amonyak, sülfür, kullanılan kimyasal maddelerden kaynaklanan krom, askıda katı madde, fenoller, yağ ve gres ve mikrokirleticiler bulunmaktadır.

Deri işleme prosesinde; zırnık, tuz, amonyum sülfat, kireç, tanenler, sülfürik asit, krom, sodyum, zayıf organik asitler, boyar maddeler, format,soda, selülozik esaslı solventler, yağlar, su pigment boyalar, bazlı cilalar, deterjanlar ve diğer maddeler kullanılmakta olup bu kullanılan maddeler atıksuya geçmektedir (Küçükpelvan vd., 2017; Öztürk, 2016).

Tablo 2.1. Konvansiyonel deri üretimi sırasında her bir proseste kullanılan su miktarları (Küçükpelvan vd., 2017).

PROSES	DEŞARJ / HAM DERİ (m ³ / t)
Islatma	7 - 9
Kireçleme	9 - 15
Kireç Giderme / Sama	7 - 11
Tabaklama	3 - 5
Islak Bitirme İşlemleri	7 - 13
Son İşlemler	1 - 3
Toplam	34 - 56

Boyama işlemi sonucu azo boyalar atık suya geçen önemli çevresel kirleticilerdendir. Deri endüstrisinde en çok tercih edilen boyalar arasında asidik boyalar yer almakta olup uygulama sonucunda tüketilmeyen boyalar atıksu olarak açığa çıkmaktadır. Boyama işlemi sırasında yaklaşık olarak % 10- 15 kayıp olduğu tahmin edilmektedir (Açıkel, 2015; Almeida ve Corso, 2014; Syafiuddin ve Fulazzaky, 2021).

Sülfat, klorür ve derideki yüksek tuz nedeniyle ve sülfürik asidin yoğun kullanılmasından dolayı atıksuda kirletici formunda bulunmaktadır. Atık sularda tuzlama ve diğer işlemler sonucunda çözünmüş toplam katı madde olarak belirlenen tuzlar/elektrolitler bulunmaktadır. Derinin ayrışmasını önlemek için ıslatma işlemi sırasında deriden tüketilen tuzlar ayrılmaktadır. Klorürün yaklaşık % 60'ı bu işlem sırasında açığa çıkmakta, diğer kısmı ise asitlemede ve daha az oranda boyama ve tabaklama işlemlerinde oluşmaktadır. İşlem sırasında kullanılan sodyum klorür ve amonyum klorür kullanımı ortamdaki çözünmüş toplam katı madde yoğunluğunu arttırmaktadır.

Kireçleme, kıl giderme, ıslatma gibi ön işlemler sonucunda açığa çıkan atıksular genellikle birlikte toplanmaktadır. Bu atıksuda; deri kalıntıları, doku parçaları, kan, saç gibi organik maddeler ve çok miktarda askıda katı madde miktarını artıran maddelerdir. Organik yükün (KOİ ve BOİ) yaklaşık olarak % 75'i bu işlemlerden oluşmaktadır. Toplam askıda katı madde parametresinin ana kaynağı kıl giderimidir.

Kireç giderme ve sama sonucunda oluşan zayıf alkali atık su; kalsiyum tuzları, amonyum tuzları ve sülfat içerebilir. Piklaj ve tabaklama işlemleri sonucunda açığa çıkan atıksuların özellikleri kullanılan tabaklama yöntemleri ile ilgilidir. Son basamaklarda oluşan atıksu çözücüler, pıhtılaştırıcılar, cila polimerleri ve renk pigmentleri içermektedir (Küçükpelvan vd., 2017; Öztürk, 2016). Atık su mekanik arıtımı, bertarafı zor ve ciddi bir problem olan çamur oluşumuna neden olmaktadır. İçerisinde % 45 – 65 nem oranı, yaklaşık % 30 organik madde ve % 2,5 Cr (III) bileşikleri içermektedir (Fela vd, 2011).

2.5.4. Gaz ve Koku

Deriler ve derilerin işleme süreçlerinin kötü koku oluşturduğu bilinmektedir. Kokunun kaynağı; tabakhaneler, biyolojik olarak ayrışan derilerin ve derilerin uçucu bileşiklerinin kokusu ve diğer gaz halindeki kimyasallardır.. Bu kirleticilerin türü ve miktarı gerçekleştirilen işleme ve uygulanan teknolojiye bağlıdır. Yapılan çalışmalar, amonyak, hidrojen sülfid ve havadaki hidrokarbonlar, aminler, aldehytler gibi uçucu organik bileşiklerin varlığını göstermektedir. Günümüzde bu gazların tamamı atmosfere yayılmaktadır (Fela vd, 2011).

2.6. Deri Endüstrisinin Çevreye Etkileri

Deri endüstrisi ciddi kirleticileri olan endüstrilerden birisi olup çevresel açıdan tüm dünyada büyük ölçüde takip edilmektedir. Ham deri son ürüne dönüştürülürken, elde edilen ürünün özelliğine, şekline ve kullanılan teknolojiye bağlı olarak oluşan sıvı, katı ve gaz formunda atıkların hacmi ve kirlilik yükü değişiklik göstermektedir. İnsan sağlığı ve doğadaki canlılar ve çevre üzerinde olumsuz etkilere neden olan atıklar, deri endüstrisinin ekonomik getirisine karşı çevrede kirletici bir endüstri alanı olarak görülmektedir.

pH'sı düşük sular, su taşıyan sistemlere zarar vermekte ve olumsuz koşullarda, atık suyun içerisinde ağır metallerin çözünmesine neden olabilmektedir. Tabakhane atık sularındaki yüksek pH, kireç tarafından üretilmektedir. Fazla miktarda kullanıldığından bu da lağımarda kireçlenmeye neden olmaktadır. Oysaki düşük pH değerindeki atık su, farklı tabakhane işlemlerinde asitlerin kullanılmasından kaynaklanmaktadır. pH'daki büyük bir dalgalanma, suda yaşayan bazı hassas bitki türlerini ve hayvanları öldürebilen sucül çevreye baskı uygulamaktadır (Karabay, 2008; Küçükpelvan vd., 2017).

Boyar madde endüstriyel atık sular arasında arıtılması en zor atıksulardan biridir. Boyar madde içeren atıksular genellikle yapılarında bir veya daha fazla azo bağı bulunan bileşikler içeren atıkların moleküler karmaşıklıkları nedeniyle birçok işlem türüne direnç göstererek bu renkli suların giderilmesini zorlaştırmakta ve alıcı ortama verilerek çevre problemi yaratmaktadır. Suda çok az miktarda boyar madde bulunması (bazı boyalarda 1 ppm'den az) bile estetik değeri, su akışını ve gazların çözünmesini nehirler, göller ve diğer su birikintilerini etkilediğine rastlanmaktadır. Boyar madde içeren atıksuların görünür ve en büyük etkisi estetikdir. Boya, atıksularda; suda çözünmüş oksijen miktarının düşmesine neden olarak fotosentez yapan canlıların ışıktan yararlanmalarını engelleyip ve canlıların besin üretimini güçleştirmektedir. Boyarmaddelerde bulunan fosfat ve azot, sudaki canlılar için toksik etki yaratarak ölümlerine sebep olmaktadır. Boyarmadde bulunan atıksular yeraltı sularıyla içme sularına karışmakta veya topraktan besin maddeleri ile insanlara geçerek, vücudun bazı bölümlerini tahriş etmektedir. Ayrıca insan vücuduna farklı yollarla giren boyar maddeler kanserojen veya mutajen etkiye sebep olabilmektedir. Azo boyalar akut toksisiteden çok kronik toksisiteye neden olmaktadır. Bu nedenle boyar madde içeren atıksular arıtılmak zorundadır (Açıkel, 2015; Almeida ve Corso, 2014; Fu ve Viraraghavan, 2001; Pazarbaşı, 2009).

Kullanılan sülfür nedeniyle, hidrojen sülfür 8,5'ten düşük bir pH değerinde salınmaktadır. Bu gazın iz miktarda bulunması hoş olmayan bir kokuya neden olmakta ve birçok yaşam biçimi için oldukça toksik özellik göstermektedir. Daha yüksek konsantrasyonlarda, örneğin; balık ölümü 10 mg / L 'lik bir sülfid konsantrasyonunda ortaya çıkabilmektedir. Açık kanalizasyondaki sülfür, mikrobiyal etki sonucu oluşan sülfürik asidin korozyonundan kaynaklanan yapısal problemlere neden olmaktadır. Kanalizasyon 15 - 20 mg / L aralığında sülfür içerirken, kompozit tabakhane

atıksuları 290 mg / L sülfid içermektedir. Askıda katılar, toplumsal sıkıntı olmaktan başka, bulundukları ortamda temel problemler oluşturmaktadır. Bu problemlerden birincisi su hattının dibinde oluşan tabaka, taban sularındaki yerel bir oksijen kaynağının tükenmesine yol açabilmektedir. İkinci problem ise, suyun bulanıklığının artmasına bağlı olarak, azalmış ışık penetrasyonu ve fotosentezdeki azalmaya neden olmasıdır.

Tabakhane işlemlerinde asetik asit, formaldehit, etilen glikol vb. kimyasallar kullanılmaktadır. Bu kimyasalların buharları çok tehlikeli olup çalışanların sağlığını ciddi şekilde etkileyebilmektedir.

Bu sebeple, organize sanayi bölgelerindeki deri üretiminin yapılması ve deri endüstrisinden kaynaklanan atıksuların arıtımının ise, arıtma tesislerinde ortak olarak gerçekleştirilmesi önerilmelidir. Dünyada, çevre dostu deri üretimi ve atıksularının çeşitli arıtma metodları ile arıtımını sağlayan araştırmalara devam edilmektedir.

Gelişmiş bazı ülkelerdeki tüketiciler günümüzde bilinçli bir şekilde davranarak, çevreye ve insan sağlığını negatif yönde etkilemeyen ürünleri kullanmalıdır. Böylelikle, deri endüstrisinde de çevreye daha az kirletici etkisi olan metodların tercih edilmesi, atık miktarının değerlendirilmesi ve azaltılması konusunda önemle vurgulanmaktadır. Bu nedenle, 'Bio-Deri', 'Eko-Deri', 'Green-Leather' olarak bilinen deri türlerini kapsayan güncel terimler açığa çıkmıştır. Bu terimler, derinin çevreye faydalı üretim metodları ile yapıldığını ayrıca ürünün doğaya ve insan sağlığıyla uyumlu olduğu anlaşılmaktadır. Atıkların kontrolü ve yeniden kullanımı, biyoteknolojik yaklaşımlar ve kroma alternatif yeni tabaklama maddelerinin bulunması konusunda temiz üretim teknolojilerinin uygulanması deri endüstrisinde oluşacak en önemli yeniliklerin başında gelmektedir (Karabay, 2008; Küçükpelvan vd., 2017).

2.7. Deri Endüstrisi Atık Arıtma Metotları

Yapılan araştırma verilerine göre, deri endüstrisinde işlenen malzemenin % 55' inden fazlası atıkları oluşturmaktadır. Bu nedenle, kapsamlı atık bertaraf teknolojisi geliştirme çok önemlidir. Deri atıkları ağırlıklı olarak çöplükte depolanmakta ve çevreye tehlikeli kirlilik problemleri getirmektedir. Atık azaltma ve önleme metodları ya da diğer adıyla mevcut en iyi teknikler (MET) sadece açığa çıkan atık miktarlarının azaltılması nedeniyle olumlu çevresel etki yapmakla kalmayıp, ayrıca atık bertaraf ücretlerinin azaltılması veya önlenmesi nedeniyle de işletmelere ekonomik katkı sağlamaktadır (Ç.Ş.B., 2016).

Deri endüstrisi atıksuları yüksek oranda kirletici madde bulundurması nedeniyle arıtılması zor atıksulardan biridir. Üretimde yeni teknolojik gelişmelerin kullanılması, açığa çıkan su miktarını düşürmesine rağmen kirlilik yükü ise yükselmektedir. Arıtma metodlarının daha etkili ve basit olması için derinin üretimi sırasında sülfür ve krom içeren atıksular ayrılıp ön işlemler uygulanıp sonrasında diğer atıksular ile birleştirilmelidir.

Kükürt içeren atık su; kıl giderme aşamasında yıkama suyu sonucunda açığa çıkmaktadır. Sülfürlü atıksuların arıtımında çoğunlukla dengeleme sonrası nötralizasyon, kükürt oksidasyonu ve karbonizasyon işlemleri kullanılmaktadır.

Krom içeren atık suların ön arıtma ile arıtılması ile kromun geri kazanılması sonucu ortaya çıkan tehlikeli atıkların salınımı azaltılmaktadır. Ayırma işleminin yapıldığı koşullarda basit çöktürme işlemi yeterli olurken, yokluğunda krom giderimi için kimyasal çöktürme işlemi uygulanmaktadır.

Literatürde deri sanayi atıksularının arıtımı; membran filtrasyon, koagülasyon-flokülasyon, elektrofenton, kimyasal arıtma ve membran filtrasyon, kimyasal oksidasyon ve biyolojik arıtma, elektrooksidasyon ve biyolojik arıtma, ozonlama ve biyolojik arıtma, ileri oksidasyon, iyon değiştirme ve adsorpsiyon gibi çeşitli arıtma yöntemleri uygulanmıştır (Ç.Ş. B. , 2016; Fela ve diğerleri, 2011; Küçükpelvan ve diğerleri, 2017).

2.7.1. Fiziksel Arıtma Yöntemleri

Deri sanayi atıksularından hacimli maddeler uzaklaştırılması için fiziksel arıtma işlemi uygulanmıştır. Saç, yün, deri parçaları ve tırtıllar gibi askıda kalan katı maddeler atık sudan uzaklaştırılarak atık girişinin azaltılması gereklidir.. Aynı zamanda boyar maddelerin atıksulardan uzaklaştırılması için fiziksel arıtma yöntemleri kullanılmaktadır. Deri sanayi atıksularında kullanılan fiziksel yöntemler kükürt ve krom oksidasyonu, homojenizasyon ve ön çöktürme yöntemleridir. Deri üretimi sırasında kesikli proseslerin kullanılması atık suyun çeşitli karakterizasyonlara sahip olmasını sağlamaktadır. Bu nedenle dengeleme adımı deri sektörü için önemli süreçlerden biridir (Ç.Ş.B., 2016; Fela vd., 2011; Küçükpelvan vd., 2017; Srinivasan ve Viraraghavan, 2010).

2.7.2. Kimyasal Arıtma Yöntemleri

Deri endüstrisinde atıksu yüksek düzeyde askıda katı madde ve toksik kirletici içerdiğinden, atık su akışı ayrımı tercih edilmektedir; Öte yandan kromlu atıksuların kimyasal çöktürme işlemi ile sülfite oksidasyonuna tabi tutularak arıtma veriminin artırılması hedeflenmektedir. Deri endüstrisinin tabaklama aşamasında kullanılan krom, atık suyun kirlilik yükünü değiştirir. Deri atıksularından kromu (+6) uzaklaştırmak için en çok kullanılan yöntem kimyasal çöktürme işlemidir. Çöktürme işleminde kullanılan bisülfat, sülfürik asit, demir sülfite, demir (II) sülfat, sodyum sülfite gibi kimyasallar boyarmadde, diğer toksik kirleticiler ve krom uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır.

Kimyasal ve fiziksel, kimyasal ve biyolojik süreçler bazı proses kombinasyonlarıyla atıksuyun arıtım verimi yükseltmektedir. Fakat kimyasal arıtım proseslerinde çıkan arıtma çamuru miktarının yüksek olması prosesin önemli dezavantajlarındanır.

Kullanılan atıksu arıtım yöntemleri içerisinde en ekonomik metod kimyasal arıtım olarak görünmesine rağmen istenilen atıksu çıkış parametrelerinin sağlanmaması ve arıtma çamuru miktarı yüksek oluşu kimyasal çöktürme işleminin önemli dezavantajlarını oluşturmaktadır.

Deri endüstrisi atıksularının komplike bir yapıda olması, aynı zamanda biyolojik olarak ayrıtımının zor olması basit ve kimyasal çöktürme süreçleri atıksu çıkış kalitesini arttırsada, biyolojik arıtma prosesinin uygulanması da gerekmektedir (Ç.Ş.B., 2016; Fela vd, 2011; Küçükpelvan vd., 2017; Srinivasan ve Viraraghavan, 2010).

2.7.3. Biyolojik Arıtma Yöntemleri

Deri sanayisi atıksuları, oldukça yüksek oranda organik madde ve çoğunlukla protein içermektedir. Organik maddenin biyolojik arıtımında en önemli faktör biyolojik olarak organik maddelerin parçalanabilirliği ve parçalanma hızıdır. Organik maddenin bir miktarının parçalanmaması veya zor parçalanması arıtma sonucunu azaltmaktadır. Biyolojik olarak deri endüstrisi atıksularının parçalanabilirliği açısından BOİ₅/KOİ oranı oldukça önemlidir ve yapılan değerlendirmeler bu oranının 0,26 - 0,46 arasında değiştiğini göstermektedir. Kimyasal çöktürme veya basit çöktürme ile oran 0,5 - 0,54'e kadar arttırılabilmektedir. Deri endüstrisi atıksularında ki kirleticiler için biyolojik arıtma yöntemleri çoğunlukla uzun havalandırmalı aktif çamur prosesleri, ardışık anaerobik-aerobik havalandırma, oksidasyon hendeği, toplu biyofilm reaktör (SBBR), ardışık kesikli aktif çamur prosesi, yukarı akışlı ve akışkan yatak anaerobik çamur yatak (UASB) prosesleri kullanılmaktadır.

Boyarmadde içeren atıksulardan renk giderilmesi için temel bir arıtım bulunmamakta olup çeşitli yöntemler kullanılabilir. Kimyasal ve fiziksel boyar madde giderimi düşük atık haciminde etkili olması, uygulanabilir olmama ve yüksek maliyet gibi sebeplerle uygulanmakta olan arıtım metotları tamamen etkili olmamaktadır. Biyolojik süreçler için çevre dostu olarak görülen, düşük sermaye ihtiyacı ve yeniden kullanılabilirlik umut vericidir. Boyar madde içeren deri endüstrisi atıksuları birçok işleme karşı dirençli olması nedeniyle biyosorpsiyon ve biyodegradasyon gibi metodlarla, bu kirleticilerin neden olduğu sorunları çözmek için büyük oranda çalışılmıştır. Son yıllarda boyar maddeyi atıksudan gidermek için mantarlar, mikroorganizma, , mavi-yeşil algler, maya ve bakteriyel biyokütle gibi biyolojik malzemelerle çalışmalar yapılmıştır. Deri endüstrisinde kullanılan boyaların, *Ganoderma sp.*, *Bjerkandera sp.*, *Pleurotus ostreatus*, *Trametes versicolor* ve *Trametes sp.* gibi türler ile atıksudan giderildiği bilinmektedir. Biyolojik boya giderim yeteneği belirsiz ve birbirinden farklıdır (Almeida ve Corso,

2014; Cardoso vd, 2011; Ç.Ş.B., 2016; Dotto vd, 2012; Fela vd, 2011; Küçükpelvan vd., 2017; Senthilkumar vd, 2014; Srinivasan ve Viraraghavan, 2010; Przystas vd, 2017).

2.7.4. İleri Arıtma Yöntemleri

Tatlı su rezervlerinin azalması; endüstrilerde atıksuyun yeniden kullanımı, arıtılması ve geri kazanılması ihtiyaçlarını artırmış ve ileri arıtma teknolojilerinin önem kazanmasını sağlamıştır. Gelişmiş arıtma yöntemleri, özellikle biyolojik arıtma atıklarının kalitesinin iyileştirilmesi ve amonyakın saflaştırılması nedeniyle deri endüstrisi atık sularının uzaklaştırılmasında önemlidir. Bu nedenle amonyak giderimi için aktif karbon filtreler, damıtma, etanolde amonyum sülfat çöktürme, iyon değişimi ve ters osmoz gibi ileri arıtma yöntemleri kullanılmaktadır. Literatürde genellikle deri sanayi atıksuları için uygulanmakta olan ileri arıtma prosesleri; adsorpsiyon, membran prosesleri ve ileri oksidasyondur.

Gelişmiş oksidasyon süreçleri; özellikle endüstriyel atıksuların arıtılmasında daha yüksek giderim verimliliği ve daha az işletme problemi ile son yıllarda sıkça rapor edilmektedir. Literatürde, biyolojik arıtımı takip eden deri atıksularının arıtımında fenton, ozon/UV, ozon, fotofenton, fotokimyasal ve elektrokimyasal işlemler gibi ileri oksidasyon arıtma proseslerinin kullanımına çoğunlukla karşılaşılmaktadır. Diğer tüm arıtma prosesleri için KOİ giderme verimliliği sıralama olarak $TiO_2/UV > TiO_2/H_2O_2/UV > H_2O_2/UV > UV$ rapor edilmiştir.

Adsorpsiyon; atıksuda bulunan maddelerin çeşitli adsorbanlar kullanılarak, ara yüzey üzerinde toplanması işlemidir. Adsorpsiyon sisteminin verimi; adsorbanların ve atıksuyun kimyasal özelliklerine, yüzey yapılarına göre değişmektedir. Aktif karbon, adsorpsiyonda en çok kullanılan adsorban olmakla beraber; bentonit, kil, montmorillonit ve doğal zeolit de kullanılmaktadır. Aktif karbonun boyar madde giderimi için de etkili metot olduğu görülmüştür. Aktif karbon kullanımından dolayı oldukça pahalı bir metottur. Düşük maliyetli adsorbanların kullanımını araştırmak için kitin, kitosan, fındıkkağıdı, turba, deniz yosunu, mandalina kabuğu, ağaç yaprakları, odun talaşları, kahve çekirdeği, bentonit, çelik fabrikası çürüğü, çin kili, uçucu kül, mısır koçanı, silika, odun talaşı vb. maddelerle de birçok çalışma yapılmıştır. Fakat bu ucuz adsorbanlar çoğunlukla düşük adsorpsiyon kapasitesine sahip olup ve yüksek miktarlarda adsorban gerektirmektedir.

Membran prosesler, krom gibi derilerin üretilmesinde kullanılan kimyasal maddelerin arıtımında veya geri kazanımında çoğunlukla kullanılmaktadır. Mevzuatlarda kromun su ortamından arıtılmasında çoğunlukla adsorbsiyon, iyon değiştirme ve kimyasal çöktürme gibi prosesler kullanılmasıyla beraber membran teknolojisinin uygulanmasıyla diğer arıtım süreçlerindeki dezavantaj giderilmektedir. Klasik metotlardan olan kimyasal çöktürme işleminde, verimliliğin düşük olmakta ve atıksularının arıtımı için beklenen değerler sağlanamamaktadır. Kimyasal arıtım metodlarıyla çöktürülen ağır metal iyonları geri kazanılamaması, çöktürme sonucu

açığa çıkan arıtma çamurunun bertarafı arıtma veriminde olumsuzluk olarak belirlenmektedir. Membran prosesinin kullanımıyla, klasik arıtmadaki birçok problem giderilerek biyolojik arıtmada mikroorganizma inhibisyonu ve kimyasal arıtmayla açığa çıkan çamur problemi ortadan kaldırılmaktadır. Proses ve temel işlem gerektiren klasik arıtma yöntemlerinin yerine membran arıtma kullanılması performans ve fiyat olarak uygunluğu yapılan çalışmalar sonucunda bilinmektedir (Cardoso vd, 2011; Ç.Ş.B., 2016; Dotto vd, 2012; Fela vd, 2011; Küçükpelvan vd., 2017; Srinivasan ve Viraraghavan, 2010).

2.7.5. Kombine Prosesler

Komplike arıtımı olan deri endüstrisi atıksularının arıtımı sırasında oluşan sorunlar, yeni teknolojilerin kullanılmasını gerekli hale getirmiştir. Bu sebepten ötürü, birçok ileri arıtım ve konvansiyonel proses kombinasyonları belirtilmiştir.

Klasik aktif çamur ve sonrasında ters ozmos prosesi deri endüstrisi atıksuyundaki KOİ 'nin uzaklaştırılması üzerinde yürütülen çalışmalarda; aktif çamur yöntemiyle % 67 KOİ arıtımı gerçekleşirken, sonrasındaki membran proses yardımıyla ile bu değer % 97,4'e çıktığı bildirilmiştir.

Deri üretilmesi sırasında atıksuya geçen birtakım kirleticiler atıksuyun klasik metodlarla arıtılmasını zorlaştırabilmekte ve arıtma fiyatlarını yükseltebilmektedir. Arıtma veriminin yükseltilmesi nedeniyle farklı arıtım metodu birleşimleri denenmesi ve açığa çıkan suyun yeniden kullanılması için çalışmaların değerlendirilmesi gerekmektedir.

Renk gideriminde genellikle fiziksel ya da kimyasal arıtma metotları kullanılmaktadır. Yeterli olmadığı bazı durumlarda ise fiziksel ve kimyasal arıtım metotlarını birleştiren arıtım yöntemleride kullanılmıştır. Flokülasyonu içeren flotasyon, elektroflokülasyon, membran filtrasyon, elektrokinetik koagülasyon, elektrokimyasal arıtım, iyon değişimi, ozonlama ve aktif karbon ve hava karışımı içeren katoks arıtma yöntemidir. Ancak bu metotlar renk giderimi için etkisiz, pahalı ve geniş renk yelpazesinde daha az uyarlanabilir. Bu nedenle pek tercih edilememektedir (Ç.Ş.B., 2016; Fela vd, 2011; Küçükpelvan vd., 2017; Srinivasan ve Viraraghavan, 2010).

3. BİYOSORPSİYON

Sorpsiyon, absorpsiyon ve adsorpsiyon için kullanılan ortak terim olup çoğunlukla birbirine karıştırılmaktadır. Absorpsiyon, maddelerin hal değişimidir (su tarafından absorblanan gazlar ya da bir katı tarafından absorblanan sıvılar vb.). Adsorpsiyon, molekül ve iyonların maddenin fiziksel olarak katı yüzeyine bağlanması veya tutunmasıdır. Adsorbat arayüzde biriken malzemeye ve adsorbent ise katı yüzeyde biriken malzemeye denir.

Biyosorpsiyon, sorbentin adsorpsiyonun bir alt kategorisi olup biyolojik bir matristir. Biyolojik kökenli bir substratın yüzeyine veya gözeneklerine kimyasalın yapışması işlemidir. Biyosorpsiyon, biyokütlenin üzerinde bulunan fonksiyonel gruplara sulu çözeltilerdeki iyonların hızlı ve geri dönüşümlü bağlanma işlemidir. Hücresel metabolizmadan bu süreç bağımsızdır. Biyosorpsiyon boyar maddelerin atıksularda arıtılmasında diğerlerine göre en avantajlı ve en iyi sonuçları vererek renk giderimi için tercih edilen tekniktir. Bu biyosorbentler boya molekülleri ile kompleksler oluşturan gruplar sistemden uzaklaştırılmasına izin vermek için çok çeşitli işlevselliğe sahiptir. Boyar maddelerin giderilmesi için biyosorpsiyon teknikleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Biyosorpsiyon, çoğunlukla 4 - 90°C sıcaklık ve pH 3 - 9 değerlerinde gerçekleştirilir. En elverişli partikül büyüklüğü biyosorbentte 1 ile 2 mm arasında olduğu zaman denge durumu desorpsiyon ve adsorpsiyonda oldukça hızlı elde edilmektedir. Doğal olarak bulunan biyomalzemeler çok çeşitli kirletici maddelerin arındırılması için biyosorbent olarak kullanılmıştır. Her türlü hayvansal, mikrobiyal ve bitkisel biyokütle ve türleri, büyük ilgi görmüştür. Aktif çamur, endüstriyel kökenli fabrika atıkları, zeytin posası, şeker pancarı küspesi şeker kamışı posası, elma posası da biyosorban olarak kullanılmıştır. Biyolojik maddeler, ligninolitik olmayan mantarlar, (örneğin *A.niger* vb.) beyaz çürüklük mantarlar arasında da en çok *Trametes versicolor*, *Bjerkandera sp.*, *Irpex lacteus*, *Pleurotus ostreatus* ve *Phanerochaete chrysosporium*, siyanobakteriler, bakteriler, algler (makro algler, mikro algler), mantarlar, likenler ve mayalar dahil olmak üzere çok sayıda biyolojik malzeme araştırılmaktadır. Düşük maliyetleri, yüksek performans ve çok miktarda bulunabilirliklerinden dolayı dikkatleri çekmiştir.

Atık sularda yüksek renk giderim kapasitesine sahip düşük maliyetli biyosorbanların kullanılması gibi avantajları nedeniyle endüstriyel uygulamalara sahiptir. Genel olarak, ölü biyokütle biyosorbent olarak kullanılmakta olup; bu durum özel avantajlar sağlar: daha uzun sürelerde kullanılabilir, kolayca saklanabilir, toksisite kısıtlamalarına dâhil değildir, besin kaynağına ihtiyacı bulunmaz, yüklü biyosorbentler kolayca desorbe edilip tekrar kullanılır. Dezavantajları ise, toz halinde kullanılan ölü biyokütlenin, biyokütlelerin tepkime sisteminden ayrılmasındaki güçlük, yenilenmeden sonra kütle kaybı, zayıf mekanik dayanım ve küçük partikül boyutunun kesikli ve sürekli sistemlerde kullanımını zorlaştırmaktadır.

Biyosorpsiyon temelinde rol oynayan mekanizmalar: fiziksel sorpsiyon ve kimyasal sorpsiyondur.

Biyosorpsiyonu etkileyen faktörlere bakıldığında: biyosorbent tanecik boyutu, yüzey alanı, biyosorpsiyon sıcaklığı, biyosorbent çözünürlüğü, pH, molekül büyüklüğü, karıştırma hızı, iyonik şiddet ve ortam önemli faktörlerdir. (Almeida ve Corso, 2014; Ç.Ş.B., 2016; Dal, 2019; Fela vd, 2011; Kabbouta ve Taha, 2014 ; Küçükpelvan vd., 2017; Külçü, 2012; Przystas vd, 2017).

• **Biyosorbent Yüzey Alanı:** Biyosorpsiyon işleminde biyosorbent biyosorpsiyon yüzdesini spesifik yüzey alanı etkilemektedir. Biyosorbent yüzey toplam alanındaki biyosorpsiyonun kullanılabilir bölümüne "spesifik yüzey alanı" denir. Belli kütledeki katı biyosorbent biyosorpsiyon yüzdesi, katı biyosorbent gözenekli olması ve birim yüzey ağırlığı ile artar. Biyosorpsiyon durumunda biyosorbent yüzeyi büyüdükçe biyosorplanan madde miktarı da yükselmektedir.

• **Tanecik Boyutu :** Biyosorpsiyon durumunda, biyosorpsiyon hızını biyosorbent tanecik boyutu etkilediği için oldukça önemlidir. Tanecik boyutu küçüldükçe biyosorpsiyon hızını yükseltmektedir. Küçük taneciklerin yüzey alanı daha büyük olduğu için ve biyosorbentle teması daha fazla olacağı için bu yüzeylerde biyosorpsiyon oranı daha yüksektir.

• **Gözenek Boyutu :** Biyosorbent, makro, mezo veya mikro gözenekli yapılara sahip olabilir. 50 nm'den fazlay ise makro, 2-50 nm değerleri arasında mezopor ve 0,8- 2 nm değeri ise biyosorbentler mikropor olarak bilinmektedir. Mikro biyosorbent içerisinde daha çok bulunması, yüzey alanının çok olmasını sağlamaktadır. Bu nedenle küçük moleküller kolaylıkla biyosorbe olur. Ayrıca makro porun büyük hacimde bulunması, hacimce geniş moleküllerin tutulmasını sağlamaktadır. Büyük boyutlu maddelerin gözenek boyutunun biyosorbentin küçük gözeneklere hızlı geçmesini sağladığı düşünülmektedir.

• **Çözünürlük :** Ortamdaki çözünürlükle maddenin biyosorpsiyonu oldukça ilgilidir. Biyosorbentin çözünürlüğü ne kadar çok ise biyosorbentle çözelti arasındaki bağ bir o kadar güçlü ve biyosorpsiyonda çok olmaktadır. Ayrıca; biyosorpsiyon olayında biyosorbentin çözünürlüğü biyosorpsiyon dengesini etkilemektedir.

• **Karıştırma Hızı :** Karıştırma hızı biyosorpsiyon hızını etkilemektedir. Çoğunlukla biyosorpsiyon hızı karıştırma hızı arttıkça yükselmektedir. Karıştırma hızının artmasıyla biyosorbent ile biyosorbat arasında etkileşimi artmakta ve biyosorpsiyon hızı artmaktadır. Ancak

bir süre sonra karıştırma hızının artmasıyla biyosorpsiyonda azalmalar söz konusu olabilir. Yani maksimum karıştırma hızının belirlenmesi biyosorpsiyon hızı için önemlidir.

- **Çözelti pH'sı :** Çözeltinin pH'sı biyosorpsiyonu etkileyen en önemli etmenlerden biridir. Çözeltide hidroksil ve hidronyum iyonları kuvvetli olarak biyosorplandıklarından bu iyonlar çözeltinin pH'ından doğrudan etkilenmektedir. Çözeltinin pH'sı, biyosorbatın iyonlaşmasını ve biyosorbentin yapısını da etkilemektedir. Örneğin, daha negatif hale gelmiş olan yüksek pH ortamı, biyosorbent yüzeyi ve çoğunlukla yüzeyde pozitif yüklü biyosorbatın biyosorpsiyonunu etkilemektedir. Daha pozitif hale gelen düşük pH ortamında ise biyosorbent yüzeyi ve çoğunlukla negatif yüklü biyosorbatın biyosorpsiyonu meydana getirmektedir. Pozitif ve negatif biyosorbat moleküllerinde iyonlaşarak çözünmesini ortamın pH'sını etkilemektedir. Bazı maddeler çoğunlukla düşük pH'da iyonlaşırken, bazılarıysa çoğunlukla yüksek pH'da iyonlaşarak biyosorpsiyona neden olmaktadır.

- **Sıcaklık :** Biyosorpsiyon için önemli bir parametrelerden biri olan sıcaklık, adsorpsiyon hızını etkilemektedir. Biyosorpsiyon ekzotermik veya endotermik olarak gerçekleşmektedir. Biyosorpsiyon için sıcaklık arttığında reaksiyon hızı arttığı tahmin edilmektedir. Genellikle ekzotermik olan biyosorpsiyon, sıcaklığın azalması ile biyosorpsiyon hızı artmaktadır. Sıcaklık yükselmesi, çözeltinin yoğunluğuyla ilgili olarak biyosorbent partikül gözeneklerine doğru biyosorbat bileşiğinin ve sınır tabakasının difüzyon oranını yükseltmektedir (Dal, 2019).

3.1. Biyosorpsiyon Kinetiği

Kinetik modeller, biyosorpsiyon oranını ve potansiyel kontrol adımını ya da kimyasal reaksiyonun kütle transferini belirlemek için kullanılmaktadır (Koçer vd., 2008). Biyosorpsiyon, adsorpsiyon işleminin biyolojik kökenli materyallerle yapılanı olduğundan, adsorpsiyona ait işlemler biyosorpsiyon için de geçerlidir. Maddenin çözeltiden adsorplanması dört ana basamakta gerçekleşmektedir:

- Adsorbanı saran bir film katmanı çizgisine çözeltideki madde geçişir. Hareketlilik olduğundan biyosorpsiyon mekanizmasında bu adım çoğunlukla dikkate alınmaz.
- Film katmanına yakınlaşan madde bu katmandaki hareketsiz alandan geçiş yoluyla adsorbanın mesamelerine doğru yol alır.
- Adsorbanın mesamelerine gelen madde, mesamelerde ilerleyerek adsorpsiyonun oluşacağı yüzeye doğru hareket eder.
- Adsorpsiyon yüzeyine gelen madde adsorbanın mesame yüzüne tutunur.

Adsorbanın olduğu evrede hareketsiz kalınması durumunda, ilk basamak adsorpsiyon hızını belirleyen en yavaş adımı meydana getirebilmektedir. Bu sebeple çözeltinin hareketlendirilmesi, yüzey katmanının kalınlığını düşüreceğinden adsorpsiyon hızın yükseltecektir. Son adımın belirlenemeyecek kadar seri olduğu ve birinci adımda da kuvvetli bir karıştırma aracılığıyla azaltıldığında adsorpsiyon hızına negatif bir tesir etmeyeceği ve bu koşulda ikinci ve üçüncü adımların hızı tayin edeceği muhakeme edilebilir (Külcü, 2012).

Sınır tabaka difüzyonu adsorpsiyon adımının ilk dakikalarında gerçekleşir. Tanecik içi difüzyonu ise, adsorpsiyon adımında kalan süreden daha fazla bir sürede oluşmaktadır. Bu nedenle tamamen adsorpsiyon hızını etkileyen aşamanın tanecik içi difüzyon (Weber-Morris) olduğu belirtilmektedir (Başbüyük ve Forster, 2003). Adsorpsiyonun ilk dakikalarında (ilk 5-10 dk'lık kısım) sınır tabaka difüzyonunun etkilerini belirlemek için zamana (t) karşılık, $-\log (C_t - C_0)$ değerleri grafiğe geçirilir. Grafikteki eğrinin doğrusallığı 1'e yaklaştıkça sınır tabakası difüzyonunun etkisi de artmaktadır (Savcı, 2005).

Tanecik içi difüzyonun etkisinin belirlenmesi için Weber- Morris tarafından geliştirilen; zamanın kareköküne ($t^{0.5}$) karşılık q_t değerleri grafiğe aktarılır. Grafiğin elde edilen eğim hız sabitini verir.

$$-k_t = 2.303 \log C_t/C_0 \text{ (Sınır Tabaka Difüzyon Denklemi)} \dots\dots\dots (3.1)$$

C_t : Temas süresinde çözeltideki adsorbat derişimi (mg/L)

C_0 : Başlangıç adsorbat derişimi (mg/L)

k_t : Sınır tabakası difüzyon sabiti (zaman⁻¹)

$$k_p = q_t/t^{0.5} \text{ (Tanecik İçi Difüzyonu Denklemi)} \dots\dots\dots (3.2)$$

q_t : birim adsorban üzerine adsorplanan t zamanındaki adsorbat miktarı (mg/g)

t: zaman (dakika)

k_p : Parçacık içi difüzyonun hız sabiti (mg/g dakika^{0.5}) (Bozkuş, 2017).

3.2. I. Derece Yalancı (Pseudo) Kinetik Model

Lagergren tarafından 1898 yılında, katı-sıvı düzeninin adsorpsiyon için I. Dereceden Yalancı (Pseudo) bir denklem önerilmiştir. Bu denkleme göre;

$$dq_t/dt = k_1 (q_d - q_t) \dots\dots\dots (3.3)$$

$$\log (q_d - q_t) = \log (q_d) - k_1 \cdot t / 2.303 \dots \dots \dots (3.4)$$

şeklindedir. Burada;

q_d : Birim adsorban tarafından denge anında adsorplanan maddenin miktarı (mg/g)

q_t : Birim adsorban üzerine t zamanındaki adsorplanan adsorbat miktarı (mg/g)

k_1 : Lagergren adsorpsiyon hız sabiti (dk^{-1})

t : zaman (dakika)

Denklem (3.4) kullanılarak t'ye karşılık $\log (q_d - q_t)$ grafiğe geçirilir ve elde edilen doğrunun kayma ve eğiminden teorik q_d ve k_1 hız sabiti bulunur (Bozkuş, 2017).

3.3. II. Derece Yalancı (Pseudo) Kinetik Model

Yalancı (Pseudo) İkinci Derece Kinetik Model diğer modelden farklı olarak, adsorpsiyon sürecinin tamamında olan davranışı tahmin etmektedir. II. Derece Yalancı (Pseudo) Kinetik Model Denklemi;

$$dq_t/dt = k_2 (q_d - q_t)^2 \dots \dots \dots (3.5)$$

$$t/q_t = 1/k_2 \cdot q_d^2 + t/q_d \dots \dots \dots (3.6)$$

k_2 : Yalancı ikinci derece adsorpsiyon hız sabiti, (g/mg.min)

t : Zaman

Denklem 3.6 kullanılarak t'ye karşılık t/q_t grafiğe geçirilir. Elde edilen doğrunun kayma ve eğiminden teorik q_d ve k_2 hız sabiti bulunmaktadır (Ho ve Mckay, 1998; Uzunoglu, 2014).

3.4. Biyosorpsiyon İzotermi

Biyosorpsiyon izotermi, yüzeye biyosorplanan malzemenin denge koşullarını göstermektedir. Genel olarak, biyosorbe edici ajan konsantrasyonlarının karmaşık bir fonksiyonu biyosorbe edilmiş materyalin miktarlarıdır. Biyosorbent yüzeyinde biriken materyalin konsantrasyonu ile solüsyondaki maddenin konsantrasyonu arasında bir denge kurulana kadar biyosorpsiyon izotermi devam eder. Ölçümler sabit bir sıcaklıkta yapılır. Bir biyosorbent

izotermnin çözeltideki biyosorbent fazındaki biyosorbent konsantrasyonlarına karşı bir grafik çizilerek deney sonunda biyosorbent konsantrasyonları elde edilir (Külcü, 2012).

Biyosorpsiyon prosesinde adsorpsiyon izotermi; biyosorbent ile biyosorbe edilen madde arasındaki ilişkiyi açıklamada ve biyosorpsiyon mekanizmasını açıklamada önemli bir rol oynar (Maurya ve diğerleri, 2006).

Genel olarak biyosorpsiyon çalışmalarında; yaygın olarak Freundlich, Langmuir ve Temkin İzotermi kullanılmaktadır (Bozkuş, 2017).

3.4.1. Langmuir İzotermi

Langmuir İzoterm modelinde, biyosorbentin uyumlu bir yüzeye sahip olduğu ve bu yüzeyde tek katmanlı biyosorpsiyonun gerçekleştiği tahmin edilmektedir. Bu izoterm modelinde, biyosorpsiyon kapasitesi ve doğrusal olarak başlangıç biyosorbent konsantrasyonu artar. Maksimum doyma noktasında, biyosorbent yüzeyi tek tabaka ile kaplanır ve biyosorbe edilen malzeme miktarı yüzeyde sabit kalır. Biyosorpsiyon oranı; yüzeydeki boş biyosorpsiyon alanları ve biyosorbe edilen materyalin konsantrasyonu; desorpsiyon hızı, yüzeydeki biyosorbe edilen moleküllerin sayısı ile doğru orantılıdır. Langmuir İzoterm Modeli'nin lineer form denklemi aşağıda verilmiştir (Langmuir, 1918);

Langmuir İzoterm Denklemi 3.7' de gösterildiği gibidir (Bozkuş, 2017).

$$q_{eq} = \frac{Q_0 K C_{eq}}{1 + K C_{eq}} \dots\dots\dots(3.7)$$

- C_{eq} : Çözeltide denge halindeki çözünmüş derişimi (mg/L)
- q_{eq} : Birim biyosorban tarafından biyosorplanan denge anındaki madde miktarı (mg/g)
- K : Biyosorpsiyon enerjisi ile ilgili Langmuir sabiti (l/mg)
- Q_0 : Yüzeyde tek bir tabaka oluşturmak için biyosorbanın birim ağırlığında biyosorplanan çözünmüş miktarı (mg/g)

Lineer Langmuir Denklemi'nin bir şekli;

$$1/q_d = 1/Q_0 + (1/K.Q_0).1/C_d \dots\dots\dots (3.8)$$

şeklindedir. Bu denkleme göre $1/C_d$ ve $1/q_d$ değerlerinin grafiği çizilir. Bu grafik yardımıyla Langmuir sabiti K ve Q_0 değerleri hesaplanabilir (Bozkuş, 2017).

Bu izoterm, heterojen biyosorpsiyon sistemlerinde tek katmanlı biyosorpsiyon denge durumunda açıkça açıklanamaz. R_L sabiti ile uygunluk derecesini tam olarak anlamak için Langmuir izotermine bakılır. Langmuir izoterminin önemli özellikleri boyutsuz sabit ayırma faktörü (R_L) ile belirlenir ve bu sabitin kullanılabilirliği adsorpsiyonda 0-1 arasındaki değerlerin sağlanmasıyla açıklanır. R_L değerleri için izoterm tipleri Tablo 3.1'de verilmiştir (Aksu ve Yener, 2001; Başbüyük ve Forster, 2003).

$$R_L = 1/(1 + b \cdot C_o) \dots\dots\dots (3.9)$$

Burada;

- C_o : Başlangıç çözünen derişimi (mg/L)
 R_L : Lagmuir İzoterminin boyutsuz sabit ayırma faktörü
 b (K) : Langmuir İzoterm Sabiti (l/mg)

Tablo 3.1. R_L (Dağılma) Sabiti Değerleri ve İzoterm Tipleri

R_L (Dağılma Sabiti)	İzoterm Tipi
$R_L > 1$	Uygun Olmayan
$R_L = 1$	Lineer
$0 < R_L < 1$	Uygun
$R_L = 0$	Tersinmez

3.4.2. Freundlich İzotermi

Tanımlanan en eski modellerden biri olan biyosorpsiyon için Freundlich izotermi, tek tabaka oluşumu ile sınırlı olmamaktadır. Freundlich'e göre farklı türde biyosorplama alanları bulunmaktadır. Yani bir biyosorbanın yüzeyinde bulunan biyosorplama alanları heterojendir. Freundlich izotermi, ayrışık yüzeyde ilgisinin ve biyosorpsiyon ısısının homojen dağılmadığı, biyosorpsiyonun çok tabakalı olduğu durumlarda kullanılmaktadır. Aşağıdaki formülle Freundlich Denklemi ile açıklanmıştır (Dağdelen, 2012; Uzunoğlu, 2014):

$$q_d = K_f \cdot C_d^{\left(\frac{1}{n}\right)} \dots\dots\dots (3.10)$$

Burada;

K_f : Biyosorbanın biyosorplama kapasitesi ile ilgili Freundlich Sabiti (mg/g) (L/mg)
 $1/n$: Biyosorpsiyon yoğunluğu, $1/n$ ise biyosorpsiyon kuvvetidir.

Freundlich İzoterm Sabitini bulmak için Denklem 3.11'den yararlanılır:

$$\ln(q_d) = \ln K_f + \frac{1}{n} \cdot \ln C_d \dots\dots\dots(3.11)$$

Denklem 3.11'den başlayarak, $\ln C_d - \ln q_d$ grafiği çizilir ve bulunan doğrunun eğiminden ve kayma noktasından n ve K_f sabitleri elde edilir.

Bu denklem n ve K_f değerleri sıcaklık, biyosorbent ve biyosorbe edilmiş malzeme ile ilgilidir. n sabiti 1'den büyük olmalıdır. Bu durum ($n>1$) yapılan biyosorpsiyon işleminin uygun olduğunu göstermektedir (Arslan, 2009). K_f değeri biyosorpsiyon kuvveti ile ilgilidir. C_d ve $1/n$ değerleri sabitse, K_f değeri ne kadar yüksekse, biyosorplanan miktar o kadar yüksek olmaktadır (q 'dan). İzole biyosorpsiyon sistemlerinde bu izotermde elde edilen sonuçlar Langmuir İzoterminden daha iyidir (Uzunoğlu, 2014).

3.4.3. Temkin İzotermi

Biyosorban-biyosorbat arasında etkileşim biyosorpsiyon üzerindeki dolaylı etkilerini Temkin izotermi ifade eder ve çeşitli varsayımlar içerir. Bu varsayımlar:

- Biyosorbanın yüzeyindeki aktif merkezler doygunluğa ulaştıkça biyosorplanan maddenin, doğrusal olarak biyosorpsiyon enerjisi azalmaktadır.
- Biyosorpsiyon yüzeyleriyle etkili halde olan birçok parçadan oluşur ve kendi içerisinde bağdaşık yapıda olan her bir parça Langmuir İzoterm modelinin özelliklerini taşır. Fakat farklı biyosorpsiyon enerjisi ile biyosorbanın her bir parçası karakterize edilir.

Biyosorpsiyon enerjisindeki azalmanın Freundlich eşitliğindeki gibi üstel olmadığı Temkin izotermde, doğrusal olduğu kabulü yapılmaktadır (Kayserili, 2011).

Temkin İzotermi Denklem 3.12 'deki gibi tanımlanabilmektedir (Bozkan, 2012):

$$q_d = \frac{RT}{b} \cdot \ln(a_t \cdot C_d) \dots\dots\dots(3.12)$$

Bu denklemde $RT/b = K_T$ şeklinde tanımlanıp ve eşitlik doğrusallaştırılmasıyla (Denklem 3.13)'deki eşitlik elde edilir;

$$q_d = K_T \ln a_t + K_T \ln C_d \quad \dots\dots\dots (3.13)$$

Burada;

C_d : Denge halindeki çözeltide kalan çözünen derişimi (mg/L)

R: Gaz sabiti (J/molK)

T: Mutlak sıcaklık (K)

a_t : Toth sabiti (L/g)

Bu eşitlikte q_d 'ye karşılık $\ln C_d$ grafiğe geçirilip ve oluşan doğrunun kayma ve eğim değerlerinden K_T ve a_t sabitleri bulunur.

3.5. Biyosorpsiyon Termodinamiği

Aşağıdaki denklemler Gibbs serbest enerjisi (ΔG°), biyosorpsiyon entalpisi (ΔH°) ve biyosorpsiyon entropisi (ΔS°) değerlerinin bulunmasında kullanılmaktadır (Şener, 2008; Uçar, 2009):

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad \dots\dots\dots (3.14)$$

$$\ln K = -\Delta H/RT + \Delta S/R \quad \dots\dots\dots (3.15)$$

$$\Delta H^\circ = \Delta G^\circ + T\Delta S^\circ \quad \dots\dots\dots (3.16)$$

Burada;

K : Denge Sabiti (Langmuir Denkleminde)

T : Mutlak Sıcaklık (K)

R : Evrensel Gaz Sabiti (8, 314 j/molK)

ΔG° : Serbest Enerji Değişimi, Gibbs Serbest Enerjisi (kJ/mol)

ΔH° : Entalpi Değişimi (kJ/mol)

ΔS° : Entropi Değişimi (kJ/mol K)

Denklem 3.15' de, $1/T$ değerlerine karşılık $\ln K$ değerleri grafiğe aktarılır. Açığa çıkan doğrunun kayma ve eğim yardımıyla ΔH° ve ΔS° hesaplanır.

Entalpi değişimi (ΔH°), gerçekleştirilen bir prosesin sabit basınç altında biyosorpladığı ısıdır. Entalpi değişiminde pozitif değer, ısı alan (endotermik) proses, negatif değer, ısı veren (ekzotermik) prosesin göstergesidir.

Adsorpsiyonun molar Gibbs serbest enerjisi (ΔG°); sürecin kendiliğinden oluşup oluşmadığını belirlemek için kullanılır. ΔG° 'nin değeri ne kadar negatif ise prosesin kendiliğinden oluşma ihtimalinin yüksek olması ve buna bağlı olarak prosesin yürütülebilirliği de yükselmektedir.

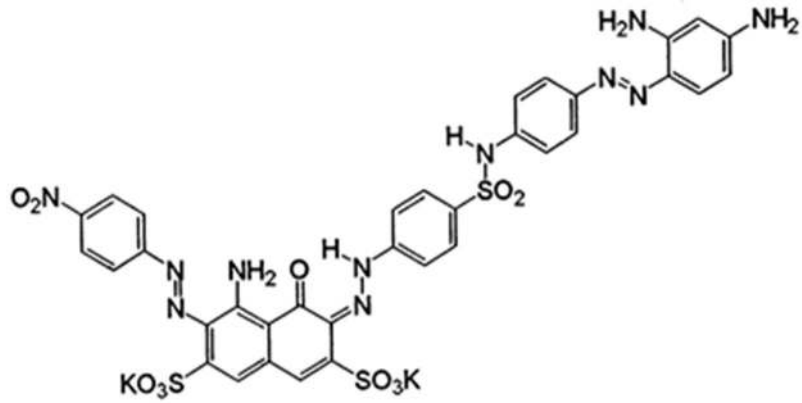
Entropi değişimi (ΔS°); biyosorplanacak olan maddenin biyosorbana olan ilgisi konusunda bilgi vermektedir. Negatif ΔS° değeri; biyosorpsiyonun stabil olup ve katı-sıvı ara yüzeyde yapısal değişiklik olmadığının, pozitif ΔS° değeri sıvı- katı ara yüzeydeki yükselen dengesizliği göstermektedir (Uzunoğlu, 2014).

4. MATERYAL VE METOT

Bu çalışmada Acid Black 210 (AB 210) boyar maddesinin kesikli sistemde biyosorban madde olarak kullanılan *A. niger* ile giderimi incelenmiştir. Kullanılan *A. niger* aerobik ortam koşullarında Çevre Mühendisliği Bölümü laboratuvarlarında üretilmiştir. Bu tez çalışmasında Acid Black 210 ile uygulanan biyosorpsiyon metodunda; sıcaklık, pH, başlangıç AB 210 konsantrasyonu, başlangıç biyosorban dozu ve karıştırma hızının *A. niger* tarafından AB 210 boyar maddesinin biyosorpsiyon verimine etkileri araştırılmıştır. AB 210'un *A. niger* üzerine biyosorpsiyonu için sınır tabaka difüzyonu, I.ve II. Derece Yalancı Kinetik Model ve tanecik içi difüzyon modeli incelenmiştir.

4.1. Kullanılan Boyar Madde

Bu tez çalışmasında *A. niger* ile giderimi yapılan Acid Black 210 boyar maddesi, boyar madde üretici firmasından temin edilerek çalışmalarda kullanılmıştır. AB 210, $C_{34}H_{25}K_2N_{11}O_{11}S_3$, kapalı formülüne ve 938,02 g/mol molekül ağırlığına sahip kimyasal yapısında üç azo grubu içeren reaktif bir boyar maddedir. İçeriğinde ticari sınıf triazo Asit Siyah 210 (CAS #99576-15-5; 4-amino-6-((4-(((4-((2,4 diaminofenil) azo)fenil) amino) sülfonil) fenil) azo)-5-hidroksi-3-((4-nitrofenil) azo)-2,7naftalendisülfonik) gibi bir azo (metal kompleksi) içeren boyadır. Acid Black 210'a ait kimyasal formülü Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1. Acid Black boyası kimyasal yapıları (<http://www.worlddyevariety.com/wp-content/uploads/2012/06/Acid-Black-210.gif>)

4.2. *Aspergillus niger*' in Genel Özelliği

Aspergillus niger, oksijenli solunum yapan, siyah sporları bulunan, filamentli küf mantarı özelliğine sahiptir. *A. niger*'in toprakta, bitkilerde, atıklar üzerinde bulunan ticari değerlikli küf özelliği bulunmaktadır. Zor koşullara dayanıklı olması, kolaylıkla ortam koşullarına uyum sağlaması, yüksek miktarda üremesi nedeniyle ciddi öneme sahip olup her yerde bulunabilmektedir. Çevrede yaygın olarak bulunduğu için endüstride de yaygın kullanım alanı bulunmaktadır. Karbon döngüsü için önem arz etmektedir. Toprakta bulunan selüloz ve ligninin parçalamasına katkıda bulunduğu için biyolojik arıtmada önem arz etmektedir (Avcı, 2022).

4.3. *Aspergillus niger* Biyosorbentinin Hazırlanması

Bu çalışmada biyosorban madde olarak kullanılan *A. niger*, Trakya Üniversitesi Fen Fakültesi Biyoloji Bölümü'nden temin edilerek çalışmalarda kullanılmak üzere laboratuvar şartlarında üretilmiştir. 250 mL'lik erlenler içerisinde 100 mL hazırlanan üreme ortam bileşimi sakkaroz 30 g/L, maya ekstraktı 2 g/L, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 0,2 g/L, K_2HPO_4 0,5 g/L, KH_2PO_4 0,5 g/L'den oluşmaktadır. Her türlü kontaminasyonu engellemek için yapılan çalışmalar steril koşullarda gerçekleştirilmiştir. Besin ortamı ihtiva eden erlenlerin ağızları pamuk tıkaç ile kapatılarak, alüminyum folyo ile sarılmış ve pipetler 121 °C'de 15 dakika süre ile 1 atm basınçta otoklavda steril hale getirilmiştir. Daha sonra hazırlanan besiyerleri normal oda şartlarına kadar soğutulularak steril koşullarda *A. niger* ekimi yapılmıştır.

A. niger aerobik ortam koşullarında 0,1 M NaOH ve 0,1 M H_2SO_4 ile pH 5'de 150 rpm karıştırma hızı 30 °C sıcaklıkta çalışan orbital inkübatörde 72 saat süreyle inkübe edilerek kesikli karıştırmalı tepkimeli kapta üremesi sağlanmıştır. Filter-Lab marka 125 mm çaptaki filtre kâğıdından geçirilerek sıvı ve katı faz ayrımı sağlanıp toplanan canlı *A. niger* hücreleri hiç bekletilmeden deiyonize su ile yıkanarak 103°C sıcaklıkta 16 saat süreyle Nüve FN 500 marka etüvde kurutulmuştur.

Tane büyüklüğündeki farklılıktan dolayı, boyutlandırma adımı uygulanmış olup ve yapılan ön uygulamalar sonucunda 200 µm'lik elekten geçirilerek elekaltı malzeme tane boyutu biyosorpsiyon çalışmalarında kullanılmak üzere seçilmiştir. Şekil 4.2 'de *A. niger* çoğaltma aşamaları verilmiştir.



Şekil 4.2. *A. niger* çoğaltma aşamaları

4.4. Kullanılan Cihazlar

AB 210 boyası sulu çözelti adsorbsiyonu çalışması için PerkinElmer/Lambda 365/ UV-VIS Spektrofotometresi kullanılmıştır (Şekil 4.3). AB 210 boyası kantitatif analizi için UV-VIS spektrofotometre 200 – 800 nm dalga boyu aralıklarında ölçüm yapılmıştır. Ölçüm sonuçlarına göre maksimum adsorbsiyon olduğu dalga boyu 613 nm olarak belirlenmiştir. Çalışmada Mettler

Toledo marka pH metre (Şekil 4.4) ve Gallen Kamp marka (termostat ve karıştırma hızı ayarlı) manyetik karıştırıcı (Şekil 4.5) kullanılmıştır.



Şekil 4.3. Deneylerde kullanılan UV-VIS spektrofotometresi



Şekil 4.4. Deneylerde kullanılan pH metre



Şekil 4.5. Deneylerde kullanılan Gallen Kamp Marka (termostat ve karıştırma hızı ayarlı) manyetik karıştırıcı

4.5. AB 210 Çözeltisinin Deneysel Çalışmalar İçin Hazırlanması

Stok AB 210 çözeltisi, analitik saflıkta 1.000 mg/L derişimi sağlanarak kimyasaldan tartılarak, saf suyla hacmi tamamlanacak şekilde hazırlanmıştır. Çalışmada istenilen derişim için, bu stok çözelti seyreltilerek kullanılmıştır. Hazırlanan çözeltiler Şekil 4.6’da verilmiştir.



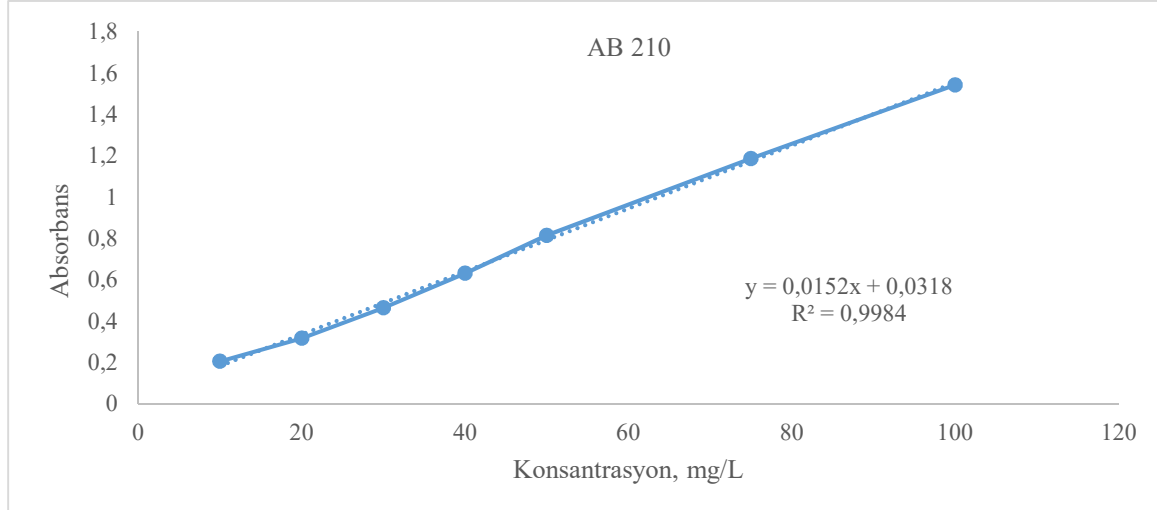
Şekil 4.6. Hazırlanan AB 210 çözeltileri

4.6. AB 210 Boyasının Analizi

Biyosorpsiyon uygulamasında organik kirletici olarak reaksiyon kabına eklenen AB 210 boyar maddesinin konsantrasyonu spektrometrik yöntem ile tayin edilmiştir. Derişim bulunabilmesi amacıyla hazırlanan stok boyar maddesi çözelti halinde kullanılmakta olup ve PerkinElmer/ Lambda 365/ UV-VIS Spektrofotometrede yapılmış olan ölçüm sonucunda maksimum biyosorpsiyon kapasitesi 613 nm dalga boyunda sağlanmıştır.

4.7. AB 210’un Standart Grafiğinin Çıkarılması

AB 210’un stok çözeltisinden standart 10 mg/L, 20 mg/L, 30 mg/L, 40 mg/L, 50 mg/L, 75 mg/L ve 100 mg/L çözeltileri hazırlanıp numune alınıp ve belirtilen derişimlerde seyreltik standart çözeltileri hazırlanmıştır. Spektrofotometre $\lambda_{\text{max}} = 613$ nm dalga boyunda absorbands değerlerinde okuma yapıp ve AB 210 çözeltisinde standart grafiğı oluşturulmuştur. Spektrofotometre $\lambda_{\text{max}} = 613$ nm dalga boyunda oluşturulmuş olan kalibrasyon eğrisi Şekil 4.7’da verilmiştir.



Şekil 4.7. AB 210 için kalibrasyon eğrisi ($\lambda_{\max} = 613 \text{ nm}$)

4.8. Kesikli Sistemde Biyosorpsiyon Çalışmaları

A. niger ile AB 210'un biyosorpsiyonunun en uygun koşullar altında gerçekleşmesi amacıyla biyosorpsiyona etki eden parametreler incelenerek en uygun biyosorpsiyon şartları belirlenmiştir. Ortamın pH'ları 0,1 M H_2SO_4 ve NaOH çözeltileri ile istenilen pH değerlerine ayarlanmış olup bu ayarlama esnasında eklenen H_2SO_4 ve NaOH hacmi ihmal edilmiştir. Biyosorpsiyon deneylerinin hepsi 130 rpm hızındaki çalkalamalı inkübatörde gerçekleştirilmiştir. Kesikli sistemde gerçekleştirilen biyosorpsiyon çalışması için; hazırlanan stok AB 210 çözeltisi 250 mL'ik erlenlerde 200 mL'lik çalışma hacmindeki, sabit karıştırma hızı ve sıcaklıkta çalışabilen inkübatör kullanılarak yapılmıştır. İnkübatörlerde bırakılan erlenlerin ağız kısmı buharlaşma olmaması için pamuk tıkaç ile kapatılmıştır. Karıştırma işlemi boyunca belirli zaman aralıklarında otomatik pipet yardımıyla 5 mL örnekler alınıp, 1 saat bekletildikten sonra üst kısımda kalan sıvının UV-VIS Spektrofotometrede $\lambda_{\max} = 613 \text{ nm}$ 'de yapılmış olan ölçümde biyosorplanma sonucu kalan boyarmadde derişimi tayin edilmiştir.

4.9. Biyosorpsiyonu Etkileyen Denge Süresinin Belirlenmesi

Çalışmada yapılan biyosorpsiyon deneylerinde farklı parametrelerin değişiminin incelenmesinde sadece denge derişim değerleri gerekli olduğundan, biyosorpsiyon işleminin dengeye gelme süresi belirlenmiştir. Bu amaçla literatürdeki çalışmalardan yararlanılarak dengeye gelme süresi deneyi 40°C sıcaklık, 100 ppm başlangıç boya derişimi, 5 g/L biyosorbent derişimi ve 130 rpm karıştırma hızında yapılmıştır. Deney süresince (0-240 dakika) çeşitli zaman dilimlerinde

numuneler alınmış ve UV cihazıyla absorbans ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Derişime karşı süre verileriyle çizilen grafikten dengeye gelme süresi belirlenmiştir.

4.9.1. Biyosorpsiyonu etkileyen parametrelerin belirlenmesi

Bu tez çalışmasında *A. niger*'in AB 210 biyosorpsiyonuna etkisini araştırmak amacıyla pH, biyosorbent derişimi, sıcaklık, karıştırma hızı ve başlangıç boyar madde derişim parametreleri incelenmiştir.

- **pH'ın Etkisi:** Deneylerin ilk adımında optimum pH'ın belirlenmesi için 1.000 mg/L stok AB 210 çözeltisinden 200 mg/L'lik 6 adet çözelti hazırlanmıştır. Hazırlanan AB 210 çözeltilerine adsorban konsantrasyon değeri 1 g/L olacak şekilde *A. niger* eklenmiştir. Hazırlanan çözeltiler için pH = 4, 4,5, 5, 5,5, 6 ve 6,5 değerinde 130 rpm karıştırma hızında inkübatörde çalışmış ve açığa çıkan sonuçlardan en uygun (optimum) pH değeri belirtilmiştir.
- **Biyosorbent Derişiminin Etkisi:** Stok AB 210 çözeltisinden 200 mg/L'lik çözelti hazırlanmış bulunmaktadır. Hazırlanan bu çözeltilere 1, 2, 5 ve 10 g/L'lik *A. niger* eklenmiş olup, optimum pH ve sıcaklık değerinde çalışılarak optimum biyosorban dozu belirlenmiştir.
- **Sıcaklığın Etkisi:** Bu çalışmada AB 210 boyar maddesinin *A. niger* ile biyosorpsiyonunda sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Bu amaçla; 25, 50, 75, 100, 150 mg/L konsantrasyonunda çözelti hazırlanmıştır. Optimum *A. niger* dozu ve optimum pH'da 20, 30 ve 40 °C aralıklarında 130 rpm karıştırma hızında optimum sıcaklık belirlenmiştir.
- **Karıştırma Hızının Etkisi:** AB 210 gideriminde biyosorban madde dozunun etkisi; 100-150 rpm lik 3 farklı karıştırma hızıyla AB 210 100 mg/L başlangıç konsantrasyonu pH = 4.0 değeri ve T = 40 °C'de gerçekleşmiştir.
- **Başlangıç Boyar Madde Derişiminin Etkisi:** Başlangıç AB 210 derişimi deney başlamadan önce belirlenmiştir. AB 210 boyasının *A. niger* biyosorpsiyonuna başlangıç boya derişiminin etkisini incelemek için biyosorbanın çözeltilere ilave edildiği an, t = 0 anı olarak belirlenmiştir. Biyosorpsiyon işleminde belirtilen zaman dilimlerinde (0, 2, 5, 15,..., 240 dakika) numuneler alınarak sıvı kısım çözeltilerde kalanlar AB 210 derişimi UV spektrofotometre 613 nm dalga boyunda belirlenmiştir.

4.9.2. AB 210 biyosorpsiyonunun uygun olduğu adsorpsiyon izoterminin belirlenmesi

AB 210 boyasının *A. niger* ile biyosorpsiyonunun uyumlu olduğu adsorpsiyon izotermini belirlemek için; 20- 40 °C sıcaklıkta çeşitli başlangıç boya derişimlerinde (25, 50, 75, 100, 150 mg/L) deneyler yapılmış ve deney sonuçları Langmuir, Freundlich ve Temkin İzotermlerine uygulanarak en uygun denge modeli seçilmiştir.

4.9.3. AB 210 biyosorpsiyonunun uygun olduğu kinetik modelin belirlenmesi

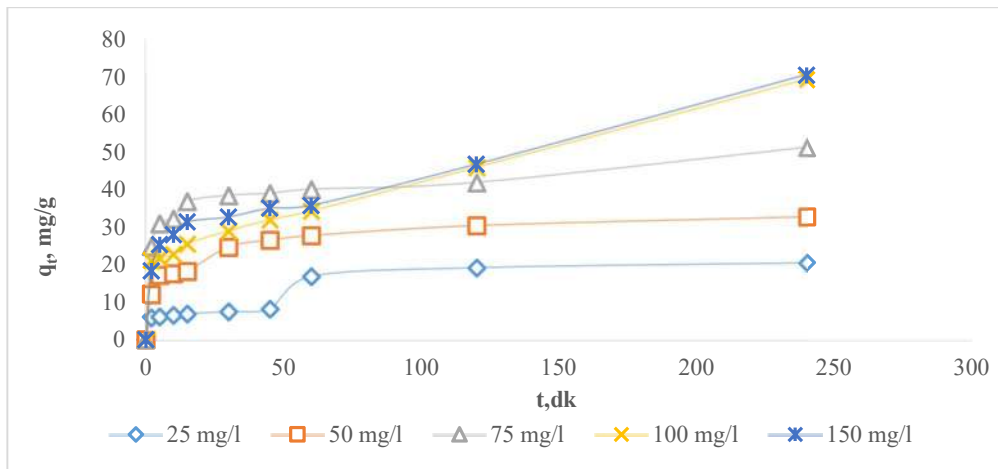
İnaktif *A. niger* ile kesikli sistemde AB 210 boyar maddesinin biyosorpsiyon çalışmalarının değerlendirilmesinde; Lagergren'in tanecik içi difüzyon modeli, birinci derece yalancı kinetik modeli, ikinci derece yalancı kinetik modeli uygulanarak en uygun kinetik model seçilmiştir.

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

Acid Black 210 ile uygulanan biyosorpsiyon işleminde; sıcaklık, başlangıç pH'ı, başlangıç adsorban dozunun ve başlangıç AB 210 konsantrasyonu biyosorpsiyonun verimi üzerine etkileri incelenmiştir. Sıcaklığa bağlı olarak elde edilen denge verileri Temkin, Freundlich ve Langmuir İzoterm modellerine uyarlanmıştır. I. ve II. derece kinetik modeller kinetik sabitlerin bulunması için hesaplanmıştır. Biyosorpsiyon mekanizmalarının anlaşılabilmesi nedeniyle tanecik içi difüzyon ve sınır tabaka modeli sabitleri belirlenip ve biyosorpsiyon işlemindeki uygulanabilirliği yorumlayabilmek amacıyla termodinamik parametreleri de belirlenmiştir.

5.1. Biyosorpsiyonu Etkileyen Denge Süresinin Belirlenmesi

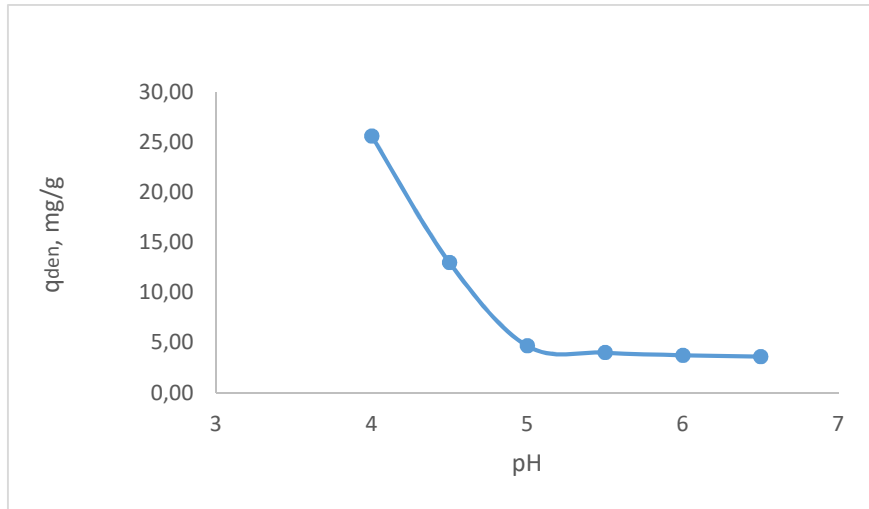
A. niger ile yapılan biyosorpsiyon çalışmalarında kullanılan AB 210 ile belirli konsantrasyon aralığında çalışılmıştır (25 -150 mg/L). Zamana (t) karşılık, herhangi bir zamanda biyosorplayıcı başına biyosorplanan AB 210 miktarı (q_t , mg/g) grafiğe aktarıldığında, sulu çözelti birim biyosorbanın ağırlığı başına biyosorplanmış olan boya miktarının, zamana bağlı arttığı Şekil 5.1 'de görülmektedir. Bu nedenle AB 210 konsantrasyonunun artmasıyla biyosorban olarak kullanılmakta olan *A. niger*'in biyosorplama miktarının da yükseldiğini ve belli bir zamandan sonra biyosorplama miktarlarının dengeye ulaştığı görülmektedir (Ek-1). Dengeye gelme süresinin koşullara göre değişebileceği göz önüne alınarak bu süre ilk 10 dakika olarak belirlenmiştir.



Şekil 5.1. Farklı başlangıç AB 210 konsantrasyonunda biyosorpsiyon değerinin zamana karşı değişimi (pH=4; T= 40 °C; X₀=1 g/L; KH=130 rpm)

5.1.1. AB 210 biyosorpsiyonu üzerine başlangıç pH'nın etkisi

Sulu çözeltide gerçekleşen biyosorpsiyon çalışmasında ortamın pH'ı, biyosorpsiyon verimini etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Başlangıç pH' ının AB 210 biyosorpsiyon hızındaki etkisi, 100 mg/L başlangıç boya derişimindeki, pH= 4, 4,5, 5, 5,5, 6 ve 6,5'de tetkik edilmiştir. En yüksek biyosorpsiyon kapasitesi pH= 4,0 değerinde elde edilip, yüksek pH değerlerindeyse biyosorpsiyon kapasitesinde azalma gözlemlenmiştir (Şekil 5.2). Çözeltilerin pH ayarı 0,1 M NaOH ve 0,1 M H₂SO₄ çözeltileri ile yapılmıştır. Şekil 5.2'de görüldüğü gibi 100 mg/L başlangıç AB 210 konsantrasyonunda, denge durumunda birim biyosorplayıcı başına biyosorplanmış olan AB 210 miktarı (q_{den}) sırasıyla pH = 4 için 25,62 mg/g, pH=4,5 için 13,03 mg/g, pH=5 için 4,71 mg/g ve pH = 5,5 için 4,04 pH = 6 için 3,78 mg/g ve pH=6,5 için 3,64 mg/g 'dır. Sıvı halde gerçekleştirilmiş olan giderim prosesleri pH'a bağlı oluşarak ortamda kullanılan biyosorbanın yüzey özellikleri ve iyonik yükünde değişim göstermiştir. Zayıf asidik maddelerse, çözeltide kısmen iyonize olup ve bu iyonlar negatif yüklenmekte, pozitif yüklenen yüzeylerde ise elektrostatik kuvvetlerinde etkisiyle kolaylıkla çekilebilmektedirler. *A. niger* yüzeyi ortamın pH'sına bağlı olup düşük pH değerinde pozitif yüklenip, yüksek pH değerindeyse negatif yüklenmektedirler. Ortamın pH'sı yükseldikçe, biyosorban yüzeyi negatif yüklenerek biyosorpsiyon hızını azaltması beklenmektedir. Bulgularda bu konuyla eşleşmektedir. Yüksek pH değerleri biyosorpsiyon hızının düşmesi, ortamdaki OH⁻ iyonları ile AB 210'un çekişmeli biyosorpsiyonuyla açıklanabilmektedir. Yapılan çalışmalarda benzer sonuçlara rastlanılmaktadır. *Spirulina Platensis* ve *Chlorella vulgaris* ile boyar madde gideriminde de pH yükseldikçe verimin düştüğü gözlemlenmiştir (Hamadi, 2017)

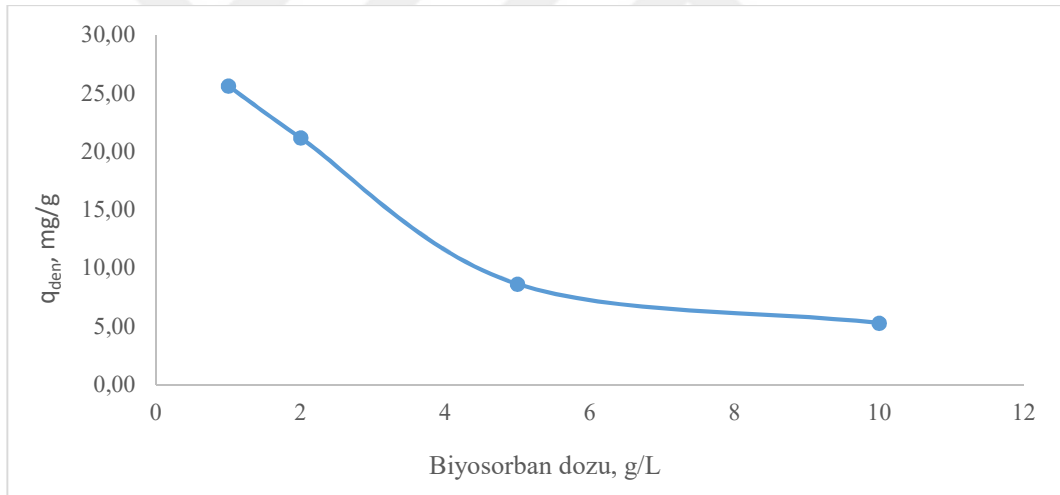


Şekil 5.2. *A. niger* üzerine AB 210 biyosorpsiyonuna başlangıç pH'nın etkileri (T= 40 °C; C₀= 100 mg/L; X₀=1 g/L; KH=130 rpm)

5.1.2. Biyosorban Dozunun Etkisi

Biyosorban madde dozundaki değişimin AB 210 giderimine etkisi; 100 mg/L başlangıç AB 210 konsantrasyonun pH=4,0 değerinde ve T=40 °C’de gerçekleştirilerek sonuçlar Şekil 5.3’te verilmiştir. *A. niger* dozu 1 g/L, 2 g/L, 5 g/L ve 10 g/L olarak ayarlanıp, elde edilmiş olan bulgular yardımıyla biyosorban dozuna bağlı olarak denge anındaki birim biyosorban tarafından biyosorplanmış olan boya miktarı ve biyosorpsiyon verimi hesaplanmıştır. Şekil 5.3’te de görüldüğü gibi, biyosorbanın dozu 1 g/L’den 10 g/L’ye çıkarıldığı zaman dengede biyosorplanan madde miktarı azalmaktadır.

Bu tez çalışmasında 1, 2, 5 ve 10 g/L’de 100 mg/L başlangıç AB 210 boyar madde konsantrasyonundaki, dengede birim biyosorplayıcı başına biyosorplanmış olan AB 210 miktarı (q_{den}) sırasıyla 25,62, 21,17, 8,63 ve 5,29 mg/g’dır. Hamadi’nin 2017 yılında yaptığı çalışmada, biyosorban miktarı artıkça verimin azaldığını gözlemlemiştir. Biyosorban dozu optimum 1 g/L olarak belirlenmiştir.



Şekil 5.3. *A. niger* üzerine AB 210 biyosorpsiyonunda, biyosorban dozunun biyosorpsiyon hızı üzerindeki etki (C_o = 100 mg/L; pH=4.0; T=40°C; KH=130 rpm)

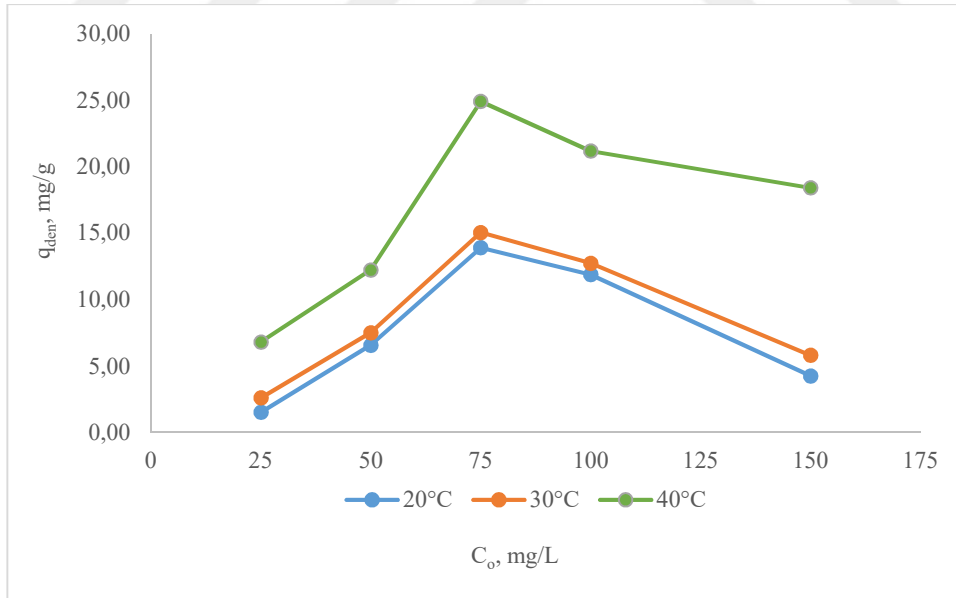
5.1.3. Karıştırma hızının etkisi

AB 210 gideriminde biyosorban madde dozunun etkisi; 100-150 rpm lik 3 farklı karıştırma hızında 100 mg/L başlangıç AB 210 konsantrasyonunda pH=4.0 değerinde ve T=40°C’de gerçekleştirilerek, verimler 100 rpm için % 50,68, 130 rpm için % 58,96, 150 rpm için % 54,22 bulunmuş olup optimum karıştırma hızı 130 rpm olarak seçilmiştir.

5.1.4. Sıcaklığın AB 210 biyosorpsiyonu üzerine etkisi

Sıcaklık çalışmaları kesikli sistemde farklı başlangıç AB 210 konsantrasyonlarında, 1 g/L *A. niger* biyosorban dozunda 20, 30 ve 40°C olmak üzere üç farklı sıcaklık değerinde yürütülmüştür. Farklı sıcaklıklarda ve farklı başlangıç AB 210 derişiminde sıcaklığın biyosorpsiyon hızı üzerine etkileri Şekil 5.4'te verilmiştir. Tablo 5.1' de ise farklı sıcaklıkların, farklı boya derişimi için, denge anındaki birim biyosorban tarafından biyosorplanmış olan boya miktarı ve % biyosorpsiyon verimi verilmiştir. Şekil 5.4 ve Tablo 5.1'den de görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça biyosorpsiyon veriminin ve denge anındaki birim biyosorban tarafından biyosorplanan madde miktarı yükselmiştir.

En yüksek q_{den} ve biyosorpsiyon verimi tüm konsantrasyonlar için 40°C'de elde edilmiş olup, optimum sıcaklık 40°C olarak bulunmuştur. En yüksek q_{den} değerlerinin 40 °C'de elde edilmesi biyosorbsiyon sisteminin endotermik olduğu göstermektedir. Literatürde de benzer sonuçların bulunduğu görülmektedir. Örneğin; farklı adsorbanla yapılmış olan çalışmada metilen mavisinin adsorpsiyon kapasitesi sıcaklık artışıyla arttığı gözlemlenmiştir (Ustabaş, 2016; Abak, 2008). Hamadi'nin 2017 yılında yaptığı çalışmada da sıcaklık arttıkça verimin arttığı görülmektedir.



Şekil 5.4. Farklı sıcaklıklarda başlangıç AB 210 derişiminin biyosorpsiyon kapasitesi üzerineki etkileri (pH=4; X_o=1 g/L; KH=130 rpm)

Tablo 5.1. Farklı başlangıç AB 210 derişimi ve farklı sıcaklıklarda elde edilen denge anındaki birim biyosorban tarafından biyosorplanmış madde miktarları ve % biyosorpsiyon verimi (pH=4; X₀=1 g/L; KH=130 rpm)

C ₀	Sıcaklık					
	20 °C		30 °C		40 °C	
mg/L	q _{den} , mg/g	% Verim	q _{den} , mg/g	% Verim	q _{den} , mg/g	% Verim
25	1,53	34,86	2,61	41,18	6,81	83,21
50	6,57	37,17	7,51	34,94	12,23	68,41
75	13,91	39,07	15,05	39,22	24,91	65,16
100	11,89	31,68	12,74	35,39	21,18	58,96
150	4,26	26,45	5,82	25,35	18,41	53,51

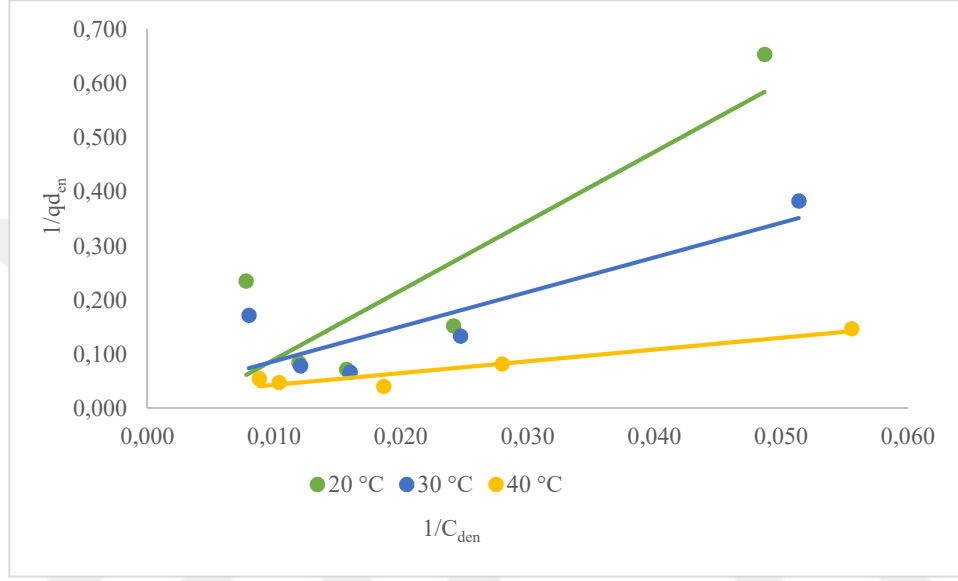
5.2. Farklı sıcaklıklarda biyosorpsiyon izotermi

A. niger yüzeyinin AB 210 arasında etkileşimlerinin ve *A. niger* biyosorban olarak kullanılmasının uygunluğunun anlaşılabilmesi için elde edilmiş olan verilerin Freundlich, Temkin, Langmuir İzotermi için uyarlanmıştır. Temkin, Langmuir ve Freundlich İzotermi korelasyon katsayısı (R²) ile uygunluk durumu tespit edilmiştir. Korelasyon katsayısı 0-1 değerleri arasında olması ve özellikle de 1'e yakın olması kullanılmış olan adsorbanın uygunluk derecesini göstermektedir (Başbüyük ve Forster, 2003; Chiou ve Li, 2002). Farklı sıcaklıklardaki biyosorpsiyon Temkin, Langmuir ve Freundlich İzotermi incelenerek, bu izotermi denge sabitleri belirlenip ve uygunluğu aşağıdaki gibi yorumlanmıştır.

5.2.1. Langmuir Biyosorpsiyon İzotermi

Langmuir İzotermi çeşitli AB 210 derişimlerinde, 3 farklı sıcaklıkta ve optimum pH olan pH=4.0'de çalışılmıştır. 1/C_{den}'ye karşılık 1/q_{den} grafiğe geçirilerek ve her bir sıcaklık için doğru denklemi oluşturulmuştur. Elde edilen doğru denklemden Langmuir adsorpsiyon izoterm sabitleri belirlenmiştir. Langmuir biyosorpsiyon izotermi, Şekil 5.5'te, Langmuir Sabitleri Q⁰ ve b ise Tablo 5.2'de verilmiştir. *A. niger* ile gerçekleştirilmiş olan deneylerin Q⁰ değeri sıcaklık artmasıyla birlikte artmış olup, en yüksek Q⁰ değeri 40 °C'de bulunmuştur. Benzer sonuç Langmuir İzoterm Sabiti olan b'de de gözlenmiştir. En yüksek Q⁰ değeri 40 °C'de 47,17 mg/g, en yüksek b değeri 40°C'de 0,01 l/mg olarak hesaplanmıştır (Ek-2). Bu da endotermik proses olduğunu gösterip Q⁰ ve b katsayılarında yüksek çıkması *A. niger* AB 210 boyasının gideriminde etkili bir biyosorban olduğunu, regresyon katsayılarının yüksekliği ise çalışmanın Langmuir İzotermine uygunluğunu göstermiştir. Hem b'nin hem de Q⁰ değerinin sıcaklıkla artışı, sıcaklığın artışıyla denge yönünün biyosorpsiyon yönüne kaydığını göstermektedir. Biyosorbent yüzeyi tam bir tek tabakayla sarılması birim biyosorban kütleindeki biyosorplanan madde miktarını Q⁰,

biyosorpsiyon entalpisiyle ilgili sabiti b gösterir. Ayrıca Langmuir İzoterm sabiti olan Q^0 değeri q_{den} değerinden büyük olması AB 210'un *A. niger*'in tek tabaka halinde bağlandığını göstermektedir. Yapılan farklı bir çalışma için naftalin adsorban olarak kullanılıp ve Langmuir İzoterm Sabitlerinden olan Q^0 ve b katsayıları sıcaklıkla değişiklik göstermesi naftalinin uçucu özelliğinden dolayı açıklanmıştır (Mastral vd., 2002).



Şekil 5.5. *A. niger* ile AB 210 biyosorpsiyonunda Langmuir izotermi ($X_0 = 1$ g/L; pH= 4.0; KH= 130rpm)

Tablo 5.2. *A. niger* ile AB 210 biyosorpsiyonunda Langmuir izotermine göre hesaplanan biyosorpsiyon sabitleri

Sıcaklık	Langmuir Sabitleri		
	Q^0 (mg/g)	$b=K$ (L/mg)	R^2
20°C	26,53	0,003	0,74
30°C	42,02	0,004	0,75
40°C	47,17	0,010	0,91

A. niger'le gerçekleştirilmiş olan biyosorpsiyon deneylerindeki Langmuir İzotermine uygunluğunun daha iyi anlaşılması için R_L (Dağılım Sabiti) tüm sıcaklıklar için ayrı ayrı hesaplanmış olup ve sonuçlar Tablo 5.3'te verilmiştir.

Tablo 5.3. *A. niger*'le AB 210 biyosorpsiyonundaki sıcaklık ve konsantrasyon değerleri için R_L uyumluluk değeri

C_0 , mg/L	R_L		
	20°C	30°C	40°C
25	0,93	0,91	0,80
50	0,87	0,84	0,67
75	0,82	0,78	0,58
100	0,77	0,73	0,51
150	0,69	0,64	0,41

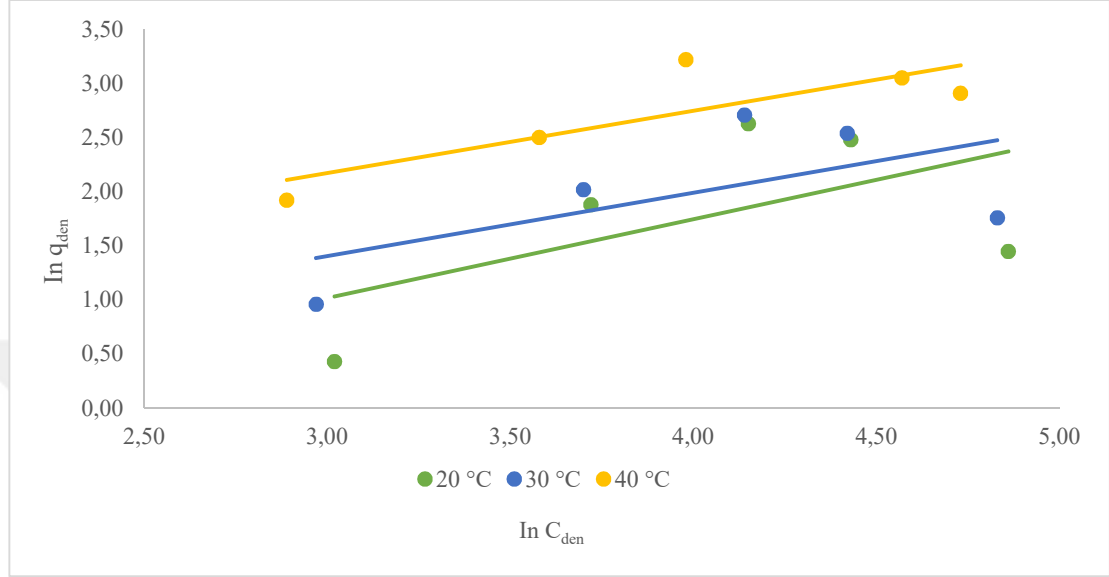
Tablo 5.3'te görüldüğü gibi R_L dağılma sabitinin bütün değerleri 0-1 arasındadır. R_L değerleri 0'dan büyük 1'den küçük olması AB 210'la *A. niger* arasındaki biyosorpsiyon prosesinin uygulanabilir olduğunu gösterir. Bu değerler AB 210'ün *A. niger* üzerinde biyosorpsiyon sonucunda elde edilen yüksek korelasyonun ve hesaplanmış olan R_L değeri Langmuir İzotermi için uygunluğunu ve prosesin uygulanabilirliğini göstermiştir.

5.2.2. Freundlich Biyosorpsiyon İzotermi

pH = 4 ve 3 farklı sıcaklık değerlerinden hesaplanan Freundlich biyosorpsiyon izotermi, Şekil 5.6'da, Freundlich sabitleri K_f ve n ise Tablo 5.4'te verilmiştir. Freundlich İzoterm hesabının yapılması amacıyla $\ln C_{den}$ 'ye karşılık $\ln q_{den}$ grafiğe geçirilerek elde edilen doğruların eğim ve kayma noktalarından Freundlich sabiti ve regrasyon katsayısı hesaplanmıştır (Ek-3). K_f , biyosorbandaki biyosorpsiyon kapasitesinin bir ölçüsü, n ise biyosorpsiyonun şiddetini göstermektedir. Tablo 5.4'de de görüldüğü gibi K_f değerleri yükselen sıcaklıklarla birlikte artmaktadır. Ayrıca çalışmanın yürütüldüğü bütün koşullarda da n 'nin değerleri 1'den büyük olup ve sıcaklıkla değişim göstermektedir. Değişen sıcaklıkların tamamında n 'nin değeri 1'den büyük olup AB 210 ile *A. niger* arasında karşılıklı olarak etkilenildiğini ifade etmektedir. Freundlich izoterm sabiti olan K_f ve n 'nin büyüklüğü atık sulardaki boyanın aktif karbonla rahatlıkla uzaklaştırılabileceğini göstermektedir. n 'nin 1'den küçük değerlerinde yüzey tabakası arasındaki kuvvetleri birbirini çekerler. 1'den büyük değerlerinde ise bu kuvvetlerin birbirlerini ittiği bilinmektedir. Deneysel n değerlerinin 1'den büyük olması AB 210'un *A. niger*'e biyosorpsiyonla bağlandığını göstermektedir.

Literatürde biyosorpsiyon prosesinin elverişliliği $0 < 1/n < 1$ olarak kabul edilmiştir (Rauf vd., 2008; Aksoy, 2012). Tablo 5.4'deki n değerleri dikkate alındığında $1/n$ değerlerinin hepsi 0-1 aralığında olup ve biyosorpsiyon prosesindeki uygunluğu göstermektedir. Doğrulardan elde edilen regrasyon katsayısının bu izoterm için düşük değerde olması *A. niger* ile AB 210 ile biyosorpsiyonun Freundlich İzotermi için uygun olmadığını açığa çıkarmaktadır. Çalışmanın

Langmuir İzotermine daha elverişli olduğu bulunmuştur. Gözükızıl tarafından 2013 yılında yapılan çalışmada elde edilen bulguların da Langmuir İzoterm Modeli ile uyumlu bulunması bu tez çalışmasını desteklemektedir. Ayrıca R_L değerleri göz önünde bulundurulduğunda sistemin Langmuir İzotermine daha uygun olduğu görülmüştür.



Şekil 5.6. *A. niger*'le AB 210'un biyosorpsiyonuna bağlı Freundlich İzotermi ($X_o = 1$ g/L; pH=4.0; KH=130rpm)

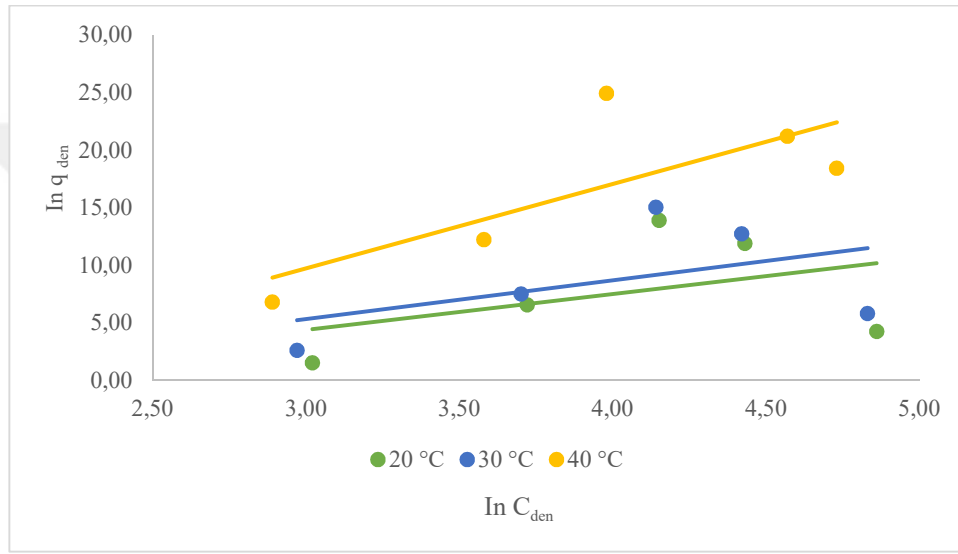
Tablo 5.4. *A. niger*'le AB 210'un biyosorpsiyonuna bağlı Freundlich sabiti

Sıcaklık	Freundlich Sabitleri		
	K_f	n	R^2
20°C	0,31	1,37	0,33
30°C	0,7	1,71	0,36
40°C	1,56	1,74	0,69

5.2.3. Temkin Biyosorpsiyon İzotermi

Temkin biyosorpsiyon izotermi için pH=4.0 ve 3 farklı sıcaklık değerinde çalışılmış olup, $\ln C_{den}$ 'ye karşılık q_{den} değeri grafiğe geçirilip elde edilen doğrularla Temkin sabitleri hesaplanmıştır (Ek-4). Farklı sıcaklıklarda temkin izotermi Şekil 5.7'de, izotermden elde edilen K_T ve a_t adsorpsiyon sabitleri ve regresyon katsayıları ise Tablo 5.5'te verilmiştir. Tablo 5.5'den de görüldüğü gibi sıcaklık artışından dolayı K_T ve a_t değerleri kısmen artmakta olup ve azalmalar

gözlemlenmiş olup 40°C’de K_T sabiti 7,32, a_t sabiti ise, 0,19 dm³/g olarak hesaplanmıştır. En yüksek K_T değeri 40 °C’de elde edilmiştir. Sistemdeki sıcaklık artışlarıyla azalan a_t değeri maksimum bağlanma enerjilerinin azalmasıyla ve adsorban-adsorbat arasındaki ilişkilerinse zayıflaması şeklinde yorumlanmaktadır. K_T değerleriyse bağ enerjisini yansıtan değerdir (Zafar vd., 2007; Aksoy, 2012). Regrasyon katsayısı incelendiği zaman bulunmuş olan değer düşük olması ve Langmuir İzotermine elde edilmiş olan regrasyon katsayılarınınsa daha yüksek olması sistemin Temkin izotermine uygunsuzluğunu göstermektedir.



Şekil 5.7. *A.niger*’le AB 210 biyosorpsiyondaki Temkin izotermi ($X_o=1g/L$; pH=4.0; KH=130rpm)

Tablo 5.5. *A. niger*’le AB 210 biyosorpsiyonundaki Temkin Sabitleri

Sıcaklık	Temkin Sabitleri		
	K_T	a_t	R^2
20°C	3,11	0,21	0,18
30°C	3,35	0,25	0,22
40°C	7,32	0,19	0,58

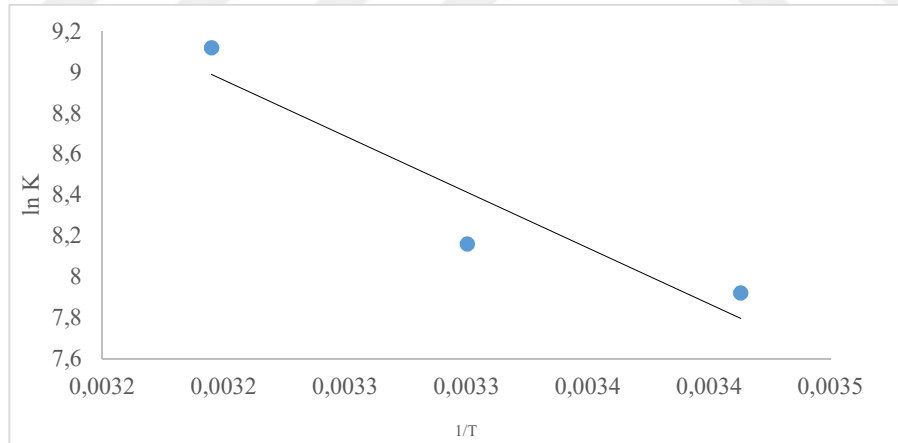
5.3. Termodinamik Parametreler

Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen ve AB 210’un *A.niger*’le biyosorpsiyon deneyinde sistemin entalpisi (ΔH°), entropi değişimi (ΔS°) ve Gibbs serbest enerji değişimini (ΔG°) hesaplanması için Tablo 5.2’de verilmiş olan Langmuir İzoterm Sabiti olan b değeri kullanılmıştır. b değeri L/mg birimi ile verildiği için, AB 210’un atom ağırlığı ile çarpılıp L/mol’e

dönüştürülerek b değeri elde edilmiştir. *A. niger* için, b değerlerinin logaritması alınarak, $1/T$ 'ye karşı $\ln K$ değerleri grafiğe geçirilmiştir (Şekil 5.8). (Ek-5). Elde edilen doğrunun eğiminden ΔH^0 hesaplanmıştır. Yapılan hesaplamaların sonucunda ΔH^0 değeri 45.429,36 J/molK olarak elde edilmiştir. Entalpi değişimi (ΔH^0) pozitif işaretli olarak bulunmuştur. Bu durum biyosorpsiyon çalışmasının yapıldığı sıcaklıklar için prosesin endotermik olduğunu belirtmektedir. ΔG^0 değeri sıcaklıkların tamamında negatif olarak ve ΔS^0 değerleri de sıcaklıkların tamamında pozitif olarak elde edilmiştir (Tablo 5.6).

Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG^0) değerinin negatif olması tepkimenin kendiliğinden gerçekleştiğini ve dışarıdan hiçbir enerjiye gerek duyulmadığını, entropi değişimi (ΔS) değerinin pozitif olması ise sistemin stabil olmadığını, katı - sıvı ara yüzeyinde artan düzensizlikler bulunduğunu işaret etmektedir. Yapılan birçok çalışmada biyosorpsiyon olayının kendiliğinden gerçekleşebileceğini gösteren oldukça fazla çalışma bulunmaktadır (Chieng vd., 2015; Foo and Hameed, 2012; Bhatnagar and Minocha 2010).

Wu, 2006 yılında yaptığı çalışmada (ΔH^0) değerinin 40 kJ/mol'den daha az olması halinde olayın fiziksel adsorpsiyon olduğunu bildirmiştir. Wu'nun yapmış olduğu çalışmadan yola çıkılarak *A. niger* ile gerçekleştirilen biyosorpsiyon olayının fiziksel biyosorpsiyon olmadığı biyosorpsiyon deneyinde sistemin entalpisi (ΔH^0) değerinin 45,42 k J/molK gibi yüksek bir değer çıkması nedeniyle biyosorpsiyon olayının kimyasal adsorpsiyon olduğu söylenebilir.



Şekil 5.8. *A. niger* ile AB 210 biyosorpsiyonu için hesaplanan $\ln K$ değerlerinin sıcaklıkla değişimi

Tablo 5.6. AB 210'un *A. niger* ile biyosorpsiyonuna ait termodinamik sabitler

Sıcaklık	ΔG^0	ΔS^0
20°C	-19,29	155,11
30°C	-20,56	150,00
40°C	-23,73	145,22

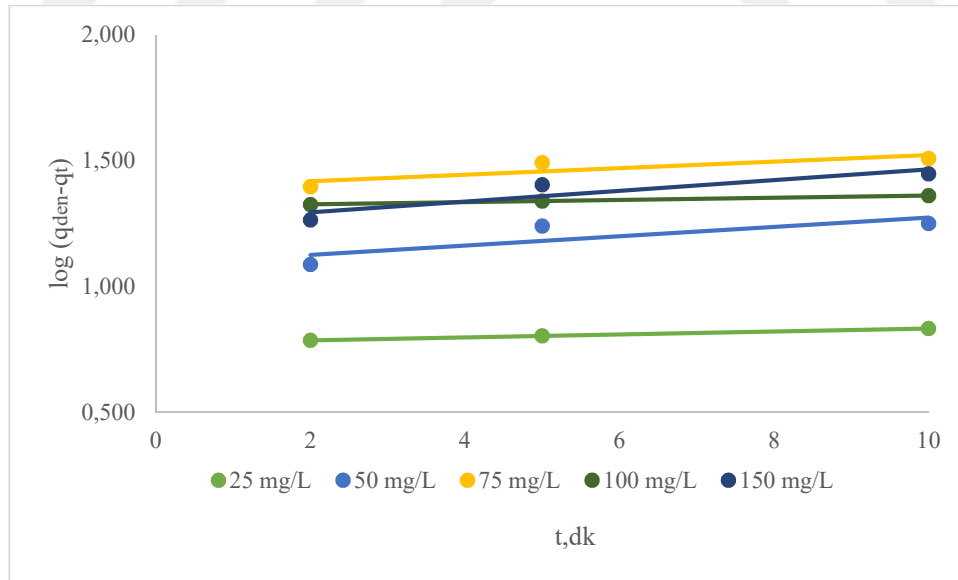
5.4. Biyosorpsiyon Kinetiği

AB 210'un *A.niger* üzerine biyosorpsiyonu için I. Dereceden Yalancı (Pseudo I. Derece) Kinetik Modeli, II. Dereceden Yalancı (Pseudo II. Derece) Kinetik Modeli, Sınır Tabaka ve Tanecik İçi Difüzyon Modeli araştırılmıştır.

Pseudo I. Mertebe Kinetik Model için Şekil 5.9'da t'ye karşı $\log(q_{den}-q_t)$ grafiğe geçirilip ve bu grafikte oluşan denklemden yola çıkılarak hesaplanmış olan sabitler Tablo 5.7'de verilmiştir (Ek-6). Ayrıca Pseudo II. Mertebe Kinetik Modeli içinde Şekil 5.10'da görüldüğü gibi t'ye karşı t/qt grafiğe geçirilip ve aynı yöntemle elde edilmiş olan sabit ve korelasyon katsayıları Tablo 5.8'de verilmiştir (Ek-7).

Tablo 5.7 ve Tablo 5.8 incelendiği zaman R^2 değeri Pseudo II. Mertebeden Kinetik Modelinde daha yüksek bulunmuştur. Bu da AB 210'un *A. niger* ile biyosorpsiyonunda Pseudo II. Mertebe Kinetik Model için uygun olduğunu göstermektedir.

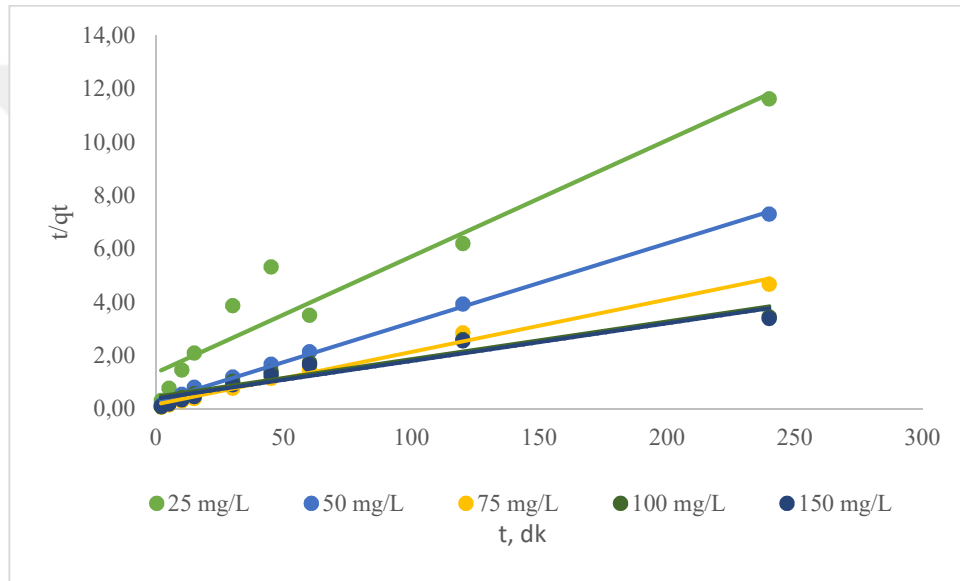
Pseudo II. Mertebe Kinetik Model uyumluluğunun göstergesi olan oldukça fazla çalışma bulunmaktadır. Külçü'nün 2012, Bozkuş'un 2017, Hamadi 2017 ve Özgül 2021 yılında yaptığı çalışmalarda da Pseudo II. Mertebeden Kinetik Model için uyumlu olduğu gözlenmiştir (Külçü,2012; Bozkuş, 2017;Hamadi,2017; Özgül, 2021).



Şekil 5.9. *A. niger*'le AB 210 biyosorpsiyonuyla ilgili Pseudo I.mertebe kinetik modeli ($X_0=1$ g/L; pH=4.0; KH=130 rpm T=40°C).

Tablo 5.7. *A. niger*'le AB 210 biyosorpsiyonuyla ilgili Pseudo I. Mertebe Kinetik Model Sabiti

Konsantrasyon mg/L	Pseudo I. Mertebeden Kinetik Model			
	$k_1, ad (dk^{-1})$	R^2	$q_{den}, h (mg/g)$	$q_{den} (mg/g)$
25	-0,014	0,99	5,95	6,81
50	-0,043	0,67	12,24	12,23
75	-0,030	0,75	24,67	24,91
100	-0,010	0,99	20,77	21,18
150	-0,049	0,82	17,84	18,41



Şekil 5.10. *A. niger*'le AB 210'un biyosorpsiyonuyla ilgili Pseudo II. mertebe kinetik modeli ($X_0=1g/L$; $pH=4.0$; $KH=130rpm$ $T=40^{\circ}C$)

Tablo 5.8. *A. niger*'le AB 210'un biyosorpsiyonuyla ilgili Pseudo II. mertebe kinetik model sabiti

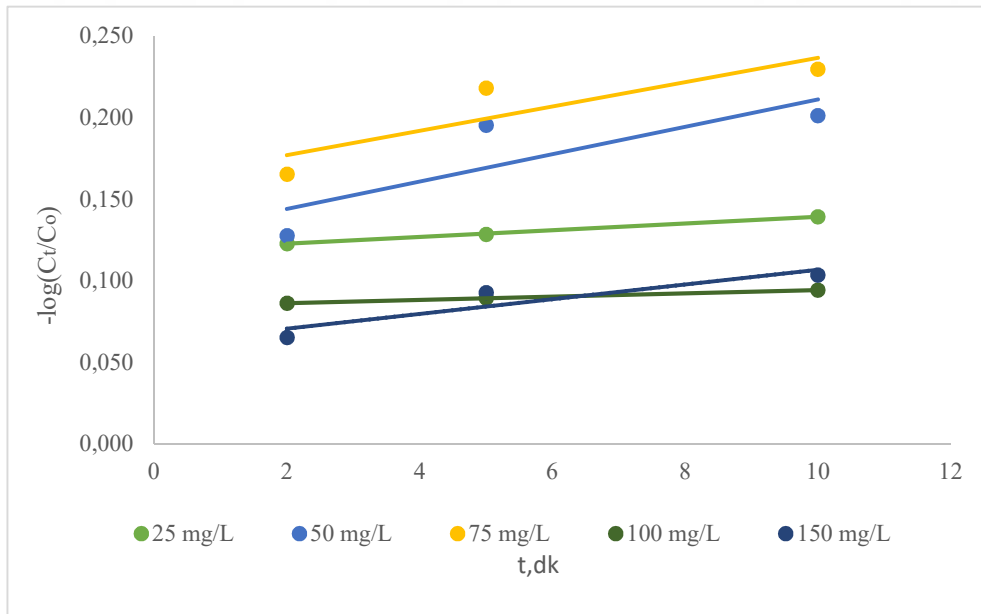
Konsantrasyon mg/L	Pseudo II. Mertebeden Kinetik Model			
	$K_2, ad (mg/g d)$	R^2	$q_{den}, h (mg/g)$	$q_{den} (mg/g)$
25	0,0014	0,92	22,99	6,81
50	0,0032	0,99	33,67	12,23
75	0,0022	0,99	50,76	24,91
100	0,0004	0,91	70,92	21,18
150	0,0005	0,92	70,92	18,41

5.5. Adsorpsiyona Kütle Transferinin Etkisi

AB 210 boyar maddesinin *A. niger* biyokütlesine biyosorpsiyon prosesine kütle aktarımının etkisinin belirlenebilmesi amacıyla deneysel verilere Weber – Morris (tanecik içi) modeli ile sınır tabakası modeli uygulanmıştır.

AB 210'un *A. niger* üzerinde biyosorpsiyonunun kinetik aşamasının ilk basamağı olan film difüzyonu etkisinin incelemesi için ilk 5-10 dakikalık zaman karşılık $-\log (C_t/C_0)$ grafiğe aktarılmıştır (Şekil 5.11). Elde edilen doğrulardan sabitler ve korelasyon katsayıları hesaplanmıştır. Sınır tabaka difüzyon sabitleri ve korelasyon katsayısı Tablo 5.9 'da verilmiştir.

Elde edilen denklem sabitleri ve korelasyon katsayısı incelendiği zaman korelasyon katsayısının 1'e yaklaşması biyosorban ile biyosorbent arasında etkileşimin AB 210 boyası *A.niger* yüzeyinde tutulduğunu gösterdiği düşünülebilir. Korelasyon katsayısı incelendiği zaman tanecik içi difüzyon biyosorpsiyon hızını belirleyen basamak olarak düşünülebilmektedir. Ancak Şekil 5.11 ve Şekil 5.12 incelendiğinde çizimlerin doğrusal olduğu ve Şekil 5.12'deki doğrunun orjinden geçmediği için hız belirleyici basamağın sadece tanecik içi difüzyon değil aynı zamanda sınır tabakası difüzyonun da hızı belirleyen basamak olabileceğini göstermektedir. Benzer sonuçlarda 2005 yılında Erdoğan ve 2009 yılında Arslan'ın yaptığı çalışmada da gözlemlenmektedir (Erdoğan, 2005; Arslan,2009).

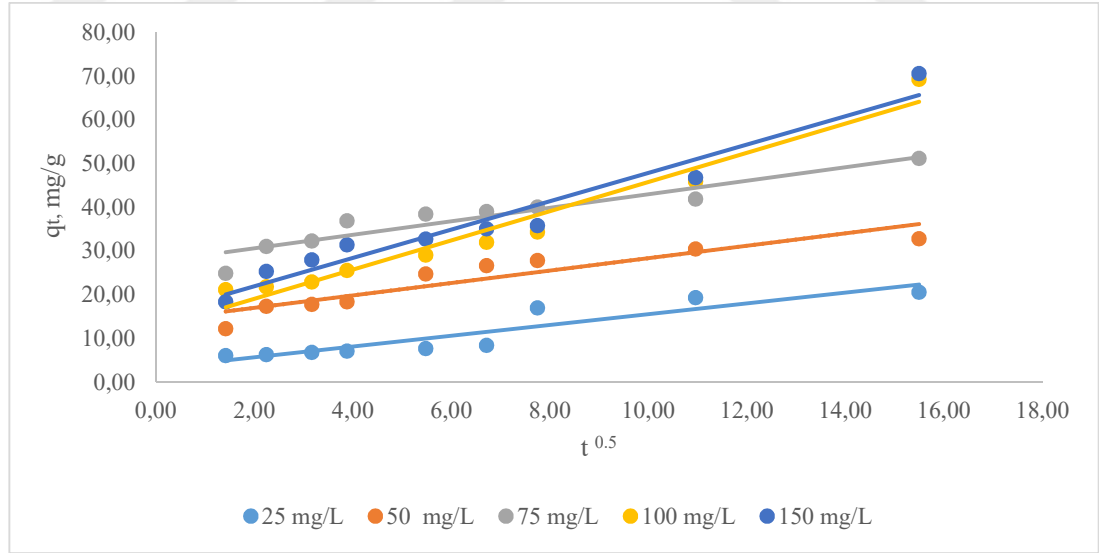


5.11. *A. niger*'le AB 210 biyosorpsiyonuyla ilgili sınır tabaka difüzyonu ($X_0=1$ g/L; pH=4.0; KH=130 rpm $T=40^\circ\text{C}$)

Tablo 5.9. *A. niger*'le AB 210 biyosorpsiyonuyla ilgili Sınır Tabaka Difüzyon Model Sabiti

Konsantrasyon mg/L	K_t , ad (mg/g d)	R^2	q_{den} (mg/g)
25	0,3209	0,99	6,81
50	0,4637	0,69	12,23
75	0,5291	0,77	24,91
100	0,2171	0,99	21,18
150	0,2387	0,86	18,41

Weber–Morris modeli, biyosorpsiyon prosesine tanecik içi difüzyon etkisinin değerlendirilmesi amacıyla deneysel verilere uygulanmaktadır. AB 210 boyar maddesinin *A. niger* biyokütlesine biyosorpsiyonuna tanecik içi difüzyonun etkisini belirlemek için farklı başlangıç AB 210 derişimlerinde bir seri deney yapılmış; $t_{0,5}$ değerlerine karşı birim biyosorbent kütlesinde biyosorplanan AB 210 miktarları (q_t) grafiğe geçirilmiş ve Şekil 5.12’de verilmiştir. Şekil 5.12’de verilen ve Weber – Morris Modelinin uygulanması ile elde edilen doğruların eğim ve kaymalarından tanecik içi difüzyon hız sabiti ile regrasyon katsayıları Tablo 5.10’da verilmiştir.



Şekil 5.12. *A. niger* ile AB 210 biyosorpsiyonuna ilişkin Tanecik İçi Difüzyonu ($X_0=1$ g/L; pH= 4.0; KH= 130 rpm T= 40°C)

Tablo 5.10. *A.niger*'le AB 210 biyosorpsiyonuyla ilgili Tanecik İçi Difüzyon Model Sabiti

Konsantrasyon, mg/L	Kp (g/mgd ^{0,5})	R ²	q _{den} (mg/g)
25	1,23	0,85	6,81
50	1,42	0,86	12,23
75	1,55	0,89	24,91
100	3,34	0,96	21,18
150	3,24	0,95	18,41

Weber – Morris modeline göre; sadece tanecik içi difüzyonu adsorpsiyonda etkili ise $t^{0,5}$ değerlerine q_t değerleri grafiğe geçirildiğinde orijinden geçen bir doğru ve daha sonra denge anını gösteren doğrusal bir kısım elde edilir. AB 210 boyar maddesinin *A. niger* biyokütlesine biyosorpsiyonunda olduğu gibi, iç difüzyonun orijinden geçen bir doğru ve denge anını gösteren doğrunun yanı sıra kayması olan bir doğrunun elde edildiği Şekil 5.12’de görülmektedir. Bu durum, adsorpsiyon prosesinde tanecik içi difüzyonun yanı sıra dış kütle aktarımının (film difüzyonu) da etkili olduğunu göstermektedir. Film difüzyonu ve tanecik içi difüzyon basamaklarının her ikisinin de etkin olduğu durumda orijinden geçen yüksek eğime sahip bir doğrunun yanı sıra kayma değerine ve daha düşük eğime sahip başka bir doğrunun da var olduğu görülür. Bu kayma değeri de film difüzyonu etkisini ifade etmektedir.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında deri endüstrisinde kullanılan Acid Black 210 boyasının *A.niger* ile biyosorpsiyonu işlemi sabit sıcaklık ve karıştırmalı kesikli kapta gerçekleştirilmiştir. Atıksu olarak, laboratuvar koşullarında hazırlanan ve içerisinde tek çeşit boyar maddenin bulunan sentetik atıksu kullanılmıştır.

Bu tez çalışmasında ortaya çıkan verileri özet şeklinde aşağıdaki gibi sıralayabiliriz.

- En yüksek biyosorpsiyon kapasitesi pH= 4.0 değerinde elde edilmiş olup maksimum biyosorpsiyon kapasitesi % 58,96 olarak bulunmuştur. pH= 4.0 değerinden daha yüksek pH değerlerinde biyosorpsiyon kapasitesinde azalma gözlemlenmiş olup literatürle uyum göstermiştir. Hamadi (2007) tarafından yapılan bir çalışmada *Spirulina platensis* ve *Chlorella vulgaris* ile boyar madde gideriminde de pH yükseldikçe verimin düştüğü gözlemlenmiştir. *A. niger*'in yüzeyi, düşük pH değerlerinde pozitif yüklü, yüksek pH değerlerinde ise negatif yüklüdür. AB 210 boyar maddesinin yüzeyi negatif yüklü olması nedeniyle *A. niger* yüzeyi ile arasında Coulomb etkileşimi oluşmaktadır. *A. niger*'in yüzeyi düşük pH'larda pozitif yüklü olduğu için, AB 210'in negatif yüklü gruplarını kendine çekerek, biyosorpsiyon verimini artırmaktadır (Özgül, 2021). Kumari ve Abraham (2007) yaptıkları çalışmada, *A. niger*, *A. japonica*, *Rhizopus nigricans*, *Rhizopus arrhizus*, ve *Saccharomyces cerevisiae* mikroorganizmalarını Reaktif Siyah 8, Reaktif Kahverengi 9, Reaktif Yeşil 19, Reaktif Mavi 38, ve Reaktif Mavi 3 boyarmaddenin biyosorpsiyonunda kullanmışlardır. Bu çalışmanın sonucunda artan pH ile birlikte biyosorpsiyon veriminde düşüşler gözlemlenmiştir.
- Biyosorbanın dozu 1 g/L'den 10 g/L'ye çıkarıldığı zaman dengede biyosorplanan madde miktarı azalmaktadır. Benzer çalışmalar bulunmakla birlikte 2017 yılında Hamadi yaptığı çalışmada, biyosorban miktarı artıkça verimin azaldığını gözlemlemiştir. Bu tez çalışmasında biyosorban dozu optimum 1 g/L olarak belirlenmiştir.
- En yüksek q_{den} ve biyosorpsiyon verimi tüm konsantrasyonlar için 40 °C'de elde edilmiş olup, optimum sıcaklık 40 °C olarak bulunmuştur. En yüksek q_{den} değerleri 40 °C'de elde edilmesi, biyosorbsiyon sisteminin endotermik olduğunu göstermektedir. Örneğin; farklı adsorbanla yapılmış olan çalışmalarda da metilen mavisinin adsorpsiyon kapasitesi sıcaklık artışıyla arttığı gözlenmiştir (Ustabaş, 2016; Abak, 2008). Hamadi, 2017 yılında yaptığı çalışmada sıcaklık arttıkça verimin de arttığını gözlemlemiştir.

- Tez çalışmasında karıştırma hızının etkisi incelendiğinde ise, en yüksek verimin % 58,96 ile 130 rpm’de gerçekleştiği gözlemlenmiştir.
- Bu tez çalışmasında bulunan regrasyon katsayısı dikkate alındığı biyosorpsiyon işleminde Langmuir İzotermine daha fazla uygunluğu gözükmektedir. Ancak dağılma sabiti değerinin bütün sıcaklık değerleri için 0-1 arasında olması AB 210 boyası *A. niger* ile biyosorpsiyon işlemi sonrasında Langmuir İzoterm Modeline uygunluğu gözükmektedir. Gözüküzıl’ın 2013 yılında yapmış olduğu çalışmasında da Langmuir İzoterm modeliyle uyumlu bulunmuştur. Bu durum yapılan tez çalışmasında elde edilen sonucu destekler niteliktedir.
- Termodinamik parametreler için 20 - 40 °C arasında üç farklı sıcaklıkta hesaplamalar yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre $\Delta H^\circ = 45.429,36 \text{ j/mol K}$ olarak bulunmaktadır. Sistem entalpisi değerinin pozitif olması AB 210 deri boyasının sulu çözeltiden *A. niger* yardımıyla giderimindeki biyosorpsiyon işleminin endotermik olduğunu göstermektedir. Wu (2006)’nın yaptığı çalışmasında ΔH° değerinin 40 kJ/mol’den daha az olması halinde olayın fiziksel adsorpsiyon olduğunu bildirmiştir. Wu’nun yapmış olduğu çalışmadan yola çıkarak *A. niger* ile gerçekleştirilen biyosorpsiyon olayının fiziksel biyosorpsiyon olmadığı biyosorpsiyon deneyinde sistemin (ΔH° değerinin 45,42 kJ/mol gibi yüksek çıkması nedeniyle) kimyasal adsorpsiyon olduğu söylenebilir. Ayrıca bütün sıcaklıklarda ΔG° değerleri negatif, ΔS° değerleri ise bütün sıcaklıklarda pozitif bulunmaktadır. Gibbs serbest enerji değişimi ise ΔG° ’nin negatif değer de sistemin kendiliğinden oluştuğunu yani tepkime için dış enerjiye ihtiyaç bulunmadığını, ΔS° entropi değişimindeki pozitif sonucun ise sistemin stabil olmadığını, *A. niger*’le boya çözeltisi arasındaki yani katı ve sıvı ortam ana yüzeyinde artan düzensizliği göstermektedir.
- I. ve II. Dereceden Yalancı Kinetik Model kıyaslandığı zamansa regrasyon katsayısı daha yüksek değerde olmasından dolayı biyosorpsiyon prosesi Pseudo II. Mertebe Kinetik Modele uyum sağladığı görülmektedir. Pseudo II. Mertebe Kinetik Model uyumluluğunun göstergesi olan oldukça fazla çalışma bulunmaktadır. Külcü’nün 2012, Bozkuş’un 2017, Hamadi 2017 ve Özgül 2021 yılında yaptığı çalışmalarda da Pseudo II. Mertebeden Kinetik Model için uyumlu olduğu gözlenmiştir (Külcü,2012; Bozkuş, 2017;Hamadi,2017; Özgül, 2021).
- Biyosorpsiyon olayındaki hız belirleyici basamağın, tanecik içi difüzyon olduğu anlaşılmıştır. Ancak açığa çıkan grafikler doğrusal olması ve tanecik içi difüzyon modelinde açığa çıkan doğrunun orjinden geçmemesi nedeniyle hız belirleyici basamağın sadece tanecik içi difüzyon değil aynı zamanda sınır tabaka difüzyon olabileceğini de göstermiştir.

- AB 210 boyar maddesinin; en uygun pH (pH=4), en uygun sıcaklık (40°C) ve en uygun *A. niger* dozajı (1 g/L) maliyet artışı da dikkate alınarak 130 rpm olarak belirlenmiş ve karıştırma hızına ait en yüksek verim % 58,96 olarak bulunmuştur.
- Biyosorpsiyon; yüksek kararlı kirletici giderim verimliliği, boyar madde gideriminde ekonomiklik gibi birçok nitelikten dolayı tercih edilmelidir. Ayrıca atıksu debisi ve karakterizasyonuna uygun koşullar sağlanarak sistemde ve kullanılan biyosorban madde de değişiklik yapılabilir. Yapılacak değişiklikler maliyet, giderimdeki verim ve kullanılabilirlik göz önüne alınarak yapılmalıdır. Ayrıca deri endüstrisi açısından düşünüldüğünde tonlarca atıksuyun arıtılması söz konusudur. Dolayısıyla, çalışmalarda gerçek atıksuların sürekli düzende çalışan karıştırma kap veya dolgu kolon gibi sistemlerde arıtımı araştırılabilir. AB 210 boyar maddesi ile ilgili oldukça fazla biyosorpsiyon çalışması yapılmış olup Hamadi, 2017 yılındaki biyosorpsiyon çalışmasında *Spirulina plantensis* ile AB 210 boyar madde giderim verimi % 98,82, *Chlorella vulgaris* ile AB 210 boyar madde giderimi % 69,80 olarak bulunmuştur. Bu nedenle AB 210 boyar maddesi farklı biyosorban madde kullanılarak biyosorpsiyon araştırmalarının devam etmesi önerilmektedir. Özgül'ün, 2021 yılındaki çalışmasında ise *A. niger* ile Reaktif Blue 221 boyar maddesini biyosorpsiyon metoduyla gidermekte olup verim % 87 olarak elde edilmiştir. *A. niger* biyosorban olarak farklı türden boyar maddeler için arıtma verimi yüksek olup, farklı boyar madde giderimi için biyosorpsiyon araştırmalarının devam etmesi önerilmektedir. Daha ucuz farklı biyosorbentler veya farklı boyar maddeler kullanılabilir. Sürdürülebilirlik açısından herhangi bir işlem sonucunda ortaya çıkan biyolojik atıklar biyosorpsiyon işlemlerinde kullanılabilir ve biyosorpsiyon verimliliğini arttırmak amacıyla çalışmalar yapılabilir.
- Yapılan tez çalışmasında; optimum şartlarda gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda AB 210 boyar maddesinin *A. niger* tarafından biyosorpsiyonunda boyar madde giderim verimi % 58,96 bulunmuştur. Deri endüstrilerinde yaygın olarak kullanılan AB 210 boyar maddesinin, mantar özelliğine sahip *A. niger* tarafından biyosorpsiyonunda giderim veriminin düşük olması nedeniyle *A. niger* biyosorbentinin AB 210 boyar maddesinin giderimi için çok da uygun bir biyosorbent olmadığı sonucuna varılmıştır. Bu nedenle; aynı biyosorbentin farklı boyar madde giderimi için kullanılabilirliğinin araştırılması gerektiği ya da AB 210 boyar maddesi giderimi için farklı biyosorbent kullanılması gerektiği sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

- Abak, H., 2008. Sulu Çözeltilerden Metilen Mavisinin Fındık Kabuğu Yüzeyine Adsorpsiyon ve Adsorpsiyon Kinetiği, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Açıkel, S.M., 2015. Deri Atıksularından Kromun ve Basit Asit Boyarmaddesinin Hidrojel Membranlarla Adsorpsiyonunun Araştırılması, Doktora Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir
- Aksu, Z., & Yener, J. (2001). A Comparative Adsorption/Biosorption Study Of Mono-Chlorinated Phenols Onto Various Sorbents. *Waste Management*, 21(8), 695-702.
- Aksoy, Ö., 2012. Sulu Çözeltilerden Bazı Boyar maddelerin ve Bakır Metalinin Uzaklaştırılmasında Yeni Bir Adsorptör Olarak Nar Posasının Değerlendirilmesi, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Almeida E.J.R., Corso C.R., 2014, Comparative Study of Toxicity of Azo Dye Procion Red MX-5B Following Biosorption And Biodegradation Treatments With The Fungi *Aspergillus niger* and *Aspergillus Terreus*, *Chemosphere*, 112, 317-322
- Arslan, H., 2009. Yerfıstığı Kabuğunun Lindan ve Metabolitlerinin Sulu Çözeltilerden Giderilmesinde Kullanımının Araştırılması, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.
- Avcı, R., (2022), Atık Çay Ekstraktında Üretilen *Aspergillus Niger* Küf Misellerinden Elde Edilen Kitosanın Özelliklerinin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Sakarya
- Başbüyük, M., Forster, C.F., 2003, An Examination Of The Adsorption Characteristics Of A Basic Dye (Maxilon Red BL-N) On To Live Activated Sludge System. *Process Biochemistry*, 38(9), 1311-1316.
- Bhatnagar, A. and Minocha, A.K., (2010). Assessment of the Biosorption Characteristics of Lychee (Litchi chinensis) Peel Waste for the Removal of Acid Blue 25 dye from Water, *Environmental Technology* 31(1), 97-105.
- Blackman, A., 2005. Adaption of Clean Leather- Tanning Technologies in Mexico, <https://www.rff.org/publications/working-papers/adoption-of-clean-leather-tanning-technologies-in-mexico/>, (Erişim Tarihi 30.04.2019)
- Bozkan, H., 2012. Azo Boyalarının Zeytin Atığı (Pirina) Kullanılarak Adsorpsiyon Metodu ile Giderimi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Bozkuş, D., 2017, Everdirect Supra Red Bws Tekstil Boyasının Sulu Çözeltilerden Kitin ile Adsorpsiyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ
- Cardoso, N.F., Lima, E.C., Pinto, I.S., Amavisca, C.V., Royer, B., Pinto, R.B., Alencar, W.S., Pereira, S.F.P., 2011, Application of Cupuassu Shell as Biosorbent for The Removal of Textile Dyes from Aqueous Solution, Brazil, *Journal of Environmental Management*, 92, 1237-1247.
- Chieng, H.I., Lim, L.B. and Priyantha, N., (2015). Enhancing Adsorption Capacity of Toxic Malachite Green Dye Through Chemically Modified Breadnut Peel: Equilibrium, Thermodynamics, Kinetics and Regeneration Studies, *Environmental Technology* 36(1), 86-97.
- Chiou, M.S., Li, H.Y., 2002. Equilibrium and Kinetic Modeling of Adsorption of Reactive Dye on Cross Linked Chitosan Beads. *Chemosphere*, 50: 1095-1105.
- Çavuşoğlu, H., (2010), Aktif Karbon Yardımıyla Atık Sulardan Metilen Mavisinin Biyosorpsiyon ile Giderilmesi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı Yüksek Lisans Tezi
- Ç.Ş.B., Sektörel Atık Kılavuzları-Deri Sektörü, Ankara, 2016

- Ç.Ş.B., Çevresel Etkiler ve Alınacak Önlemler Kılavuzu – Ham Deri İşleme, Ankara, 2017
- Dağdelen, S. (2012). Remazol Brilliant Blue R Boyasının Sulu Çözeltiden Uzaklaştırılması İçin Zeytin Posasının (Pirina) Adsorbent Olarak Kullanımının Araştırılması, *Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi*.
- Dal, S (2019), Normal ve İşlenmiş Gökmar Kozaları İle Sentetik Sulu Çözeltilerden Cd^{2+} , Hg^{2+} İyonlarının Biyosorpsiyon Giderim Verimleri, Kapasiteleri, Seçicilik, Termodinamik Çalışmaları Ve Biyosorpsiyon Kinetikleri, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Deghles, A., (2016), Application of Electrocoagulation/ Electrodialysis Treatment for The Recovery and Reuse Tannery Wastewater, PhD. Thesis, Yıldız Technical University Graduate School of Natural and Applied Sciences, Istanbul
- Dotto, G.L., Lima, E.C., Pinto, L.A.A., 2012, Biosorption of Food Dyes onto *Spirulina platensis* Nanoparticles: Equilibrium Isotherm and Thermodynamic Analysis, Brazil, Bioresource Technology, 103, 123-130
- Ege, N.Ö., 2009. Deri Endüstrisinde Kullanılan Boyar Maddelerin Renk Giderimi Ve Biyodegradasyonunda Kullanılabilecek Bakterilerin İzolasyonu ve Etkinlik Derecelerinin Saptanması, *Doktora Tezi*, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Erdoğan, A.,Y., 2005. Atıksulardan Çeşitli Adsorbanlarla Arsenik Giderimi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Fela K., Ciurawa K.W., Konopka M., Wozny Z., 2011, Present and Prospective Leather Industry Waste Disposal, Polish Journal of Chemical Technology, 13, 3, 53–55
- Foo, K.Y. and Hameed, B.H., (2012). Factors Affecting the Carbon Yield and Adsorption Capability of the Mangosteen Peel Activated Carbon Prepared by Microwave Assisted K_2CO_3 Activation, Chemical Engineering Journal 180, 66-74.
- Fu, Y., Viraraghavan, T., 2001, Fungal Decolorization of Dye Wastewaters: A Review, Canada, Bioresource Technology, 79, 250-262
- Gözükıvı, M.F., (2013), Tekstil Endüstrisi Atıksularından Fenton Prosesi ve Biyosorpsiyon Yöntemi İle Renk Giderimi ve Örnek Tesis Modeli, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Hamadi, A.A., 2017, *Spirulina Platensis* ve *Chlorella Vulgaris* İle Boyar Madde Giderimi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.
- Ho, Y. S., McKay, G. (1998). Kinetic Models For The Sorption Of Dye From Aqueous Solution By Wood. *Process Safety And Environmental Protection*, 76(2), 183-191
- İ.S.O., 2015 Deri ve Deri Ürünleri İmalatı Sanayi, ISO Yayın No: 2015/7, İstanbul,
- Kabbouta, R., Taha, S., 2014, Biodecolorization Of Textile Dye Effluent By Biosorption On Fungal Biomass Materials, Lebanon, Physics Procedia 55, 437 – 444
- Karabay, S., 2008. Waste Management In Leather Industry, Master's Thesis, Dokuz Eylül University Graduate School Of Natural And Applied Sciences, İzmir.
- Karabuğa, M.Ç., 2012. Deri Endüstrisi Atıksularında Bulunan Cr^{+3} Ağır Metalinin Ligand Adsorpsiyonu İle Giderimi Ve Geri Kazanımı, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- Kayserili Z., 2011. Karbon Nanotüpler ile Bazı Fenol Bileşiklerinin Giderilmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Kimya Mühendisliği Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.

- Koçer, N. N., Uslu, G., & Cuci, Y. (2008). The Adsorption Of Zn (II) İons Onto Chitin: Determination Of Equilibrium, Kinetic And Thermodynamic Parameters. *Adsorption Science & Technology*, 26(5), 333-344
- Kumari, K., & Abraham, T. E. (2007). Biosorption Of Anionic Textile Dyes By Nonviable Biomass Of Fungi And Yeast. *Bioresource Technology*, 98(9), 1704-1710.
- Küçükpelvan, H., Yarıntepe, C.C. ve Öz, N.A., (2017) ,Deri Atıksuyunun Arıtım Metotları, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, Cilt:3, Sayı:1, 59-96
- Külcü, A., 2012, Metil Viyole İçeren Sulu Çözeltilerden Renk Giderimi İçin *Thamnidium Elegans*'ın Biyosorpsiyon Karakteristiklerinin İncelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir
- Mastral, A.M., T., R Murillo., R Callen, M.S., Lopez, J.M., Navarro, M.V., 2002. Phenanthrene Adsorption on A Carbonaceous Material: Moisture and CO₂ Influence, *Characterization of Porous Solids VI*, 283-290.
- Maurya, N. S., Mittal, A. K., Cornel, P., & Rother, E., 2006, Biosorption Of Dyes Using Dead Macro Fungi: Effect Of Dye Structure, İonic Strength And Ph, *Bioresource Technology*, 97(3), 512-521.
- Özgül, Ö., 2021, Reaktif Boyalardan Reaktif Blue 221 (Rb 221)'in *Aspergillus Niger* ile Biyosorpsiyonunun Kesikli Sistemde Araştırılması, *Yüksek Lisans Tezi*, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ
- Öztürk, M., 2016. Deri Sanayinde Kromun Geri Kazanılması ve Üretimde Tekrar Kullanılması, [https://webdosya.csb.gov.tr/db/cygm/editordosya/DERÄ°%20SANAYÄ°NDE%20KROMUN%20GERÄ°%20KAZANILMASI%20VE%20Ä°RETÄ°MDE%20TEKRAR%20KULLANILMASI\(1\).pdf](https://webdosya.csb.gov.tr/db/cygm/editordosya/DERÄ°%20SANAYÄ°NDE%20KROMUN%20GERÄ°%20KAZANILMASI%20VE%20Ä°RETÄ°MDE%20TEKRAR%20KULLANILMASI(1).pdf) , (Erişim Tarihi 22.04.2019)
- Palas, B., 2015, Azo Dye Degradation by Advanced Oxidation Methods Using Metal Impregnated Organic Waste Catalyst And Comparatively Biological Oxidation, *Yüksek Lisans Tezi*, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir
- Pazarbaşı, M.B., 2009, Deri Endüstrisinde Kullanılan Çeşitli Boyar Maddelerin Mikrobiyolojik Ve Enzimatik Yöntemlerle Renk Giderimi, *Doktora Tezi*, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Przystas, W., Godlewska, E.Z., Sota, E.G., 2017, Efficiency of Decolorization of Different Dyes Using Fungal Biomass Immobilized on Different Solid Supports, *Poland, Brazilian Journal of Microbiology*, 49, 285-295
- Rauf, M. A., Bukallah, S. B., Hamour, F. A., Nasir, A. S., 2008. Adsorption of Dyes From aqueous Solutions Onto Sand and Their Kinetic Behavior, *Chem. J.* 137: 238 – 243
- Savcı, S., 2005. Basic Blue 41 Boyar Maddesinin Canlı ve İnaktif Sucul Bitki *Myriophyllum Spicatum* Tarafından Adsorplanabilirliğinin İncelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana
- Senthilkumar, S., Perumalsamy, M., Prabhu, H.J., 2014, Decolourization Potential Of White-Rot Fungus *Phanerochaete Chrysosporium* On Synthetic Dye Bath Effluent Containing Amido Black 10B, *India, Journal Of Saudi Chemical Society*, 18, 845-853
- Srinivasan, A., Viraraghavan, T., 2010 Decolorization of Dye Wastewaters by Biosorbents: A review, *Canada, Journal of Environmental Management*, 91, 1915 – 1929
- Sundar V.J., Raghavarao J., Muralidharan C., Mandal A.B., 2011. Recovery and Utilization of Chromium-Tanned Proteinous Wastes of Leather Making: A Review, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 41, 2048–2075
- Syafiuddin, A., Fulazzaky, M.A., 2021, Decolorization Kinetics and Mass Transfer Mechanisms of Remazol Brilliant Blue R Dye Mediated by Different Fungi, *Viet Nam, Biotechnology Reports* 29, e00573.

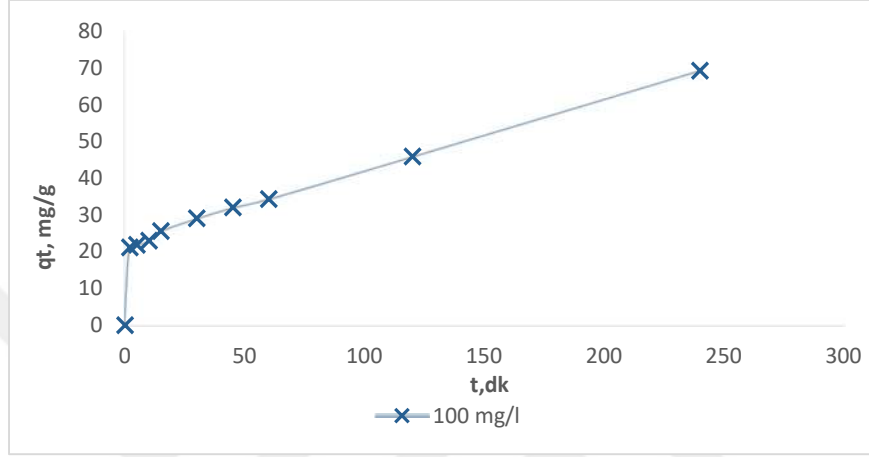
- Şener, S., 2008, Use Of Solid Wastes Of The Soda Ash Plant As An Adsorbent For The Removal Of Anionic Dyes: Equilibrium And Kinetic Studies. *Chemical Engineering Journal*, 138 (1-3), 207-214.
- Thomson R., Kite M., 2006, *Conservation Of Leather And Related Materials*, Elsevier, Oxford.
- Uçar, B., 2009, *Tekstil Atık Sularındaki Reaktif Boyaların Farklı Katı Atıklar Kullanılarak Adsorpsiyonla Giderimi*, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi
- Ustabaş, E., 2016. *İşlenmiş ve Demlenmiş Atık Çaydan Elde Edilen Aktif Karbonun Tekstil Boyar Maddesi Metilen Mavisini Adsorplama Özellikleri*, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Uzunoğlu, D., 2014, *Levrek Balığı (Dicentrarchus labrax) Pulu ve Ticari Hidroksiapatit ile Acid Blue 121 Boyar Maddesinin Adsorpsiyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Wu, C.H. 2006. Adsorption of Reactive Dye onto Carbon Nanotubes: Equilibrium, Kinetics and Thermodynamics, *Journal of Hazardous Materials*, 144: 1–2, 93-100.
- Zafar, M.N., Nadeem, R., Hanif, M.A. 2007. Biosorption of nickel from protonated rice bran, *Journal of Hazardous Materials*, 143: 478-485.

EKLER

EK- 1:

q_t hesabı: $q_t = C_o - C/X_o$ formülü kullanılarak,

$q_t = 117,63 - 96,45 = 21,18 \text{ mg/g}$ ($C_o = 100 \text{ mg/L}$) olarak hesaplanmıştır.



Şekil E1.1. Zamana karşı q_t grafiği örneği

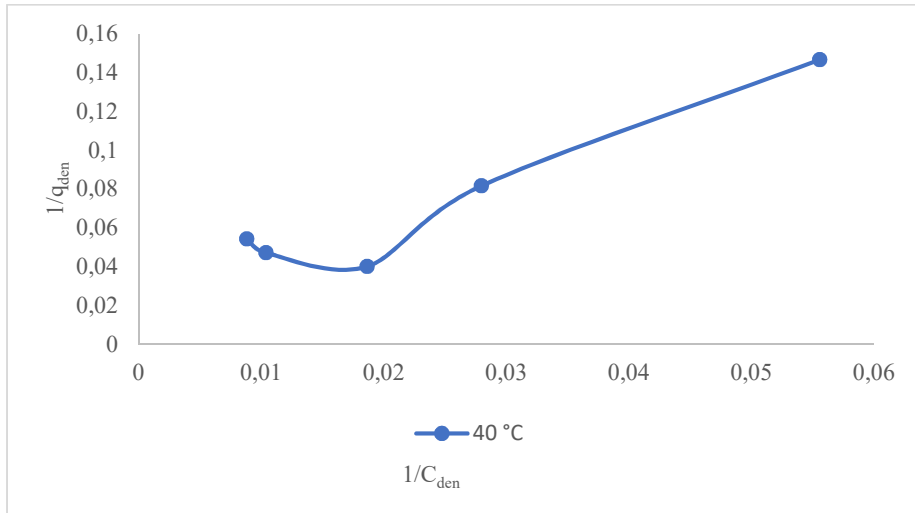
EK- 2:

Langmuir İzotermi Q^o ve K katsayı hesabı:

40 °C için $y = 2,1801x + 0,0212$

Kayma = $1/Q^o \rightarrow 0,0212 = 1/Q^o \rightarrow Q^o = 47,17 \text{ mg/g}$

Eğim = $1/Q^o \cdot K \rightarrow 2,743 = 1/(312,5 \cdot K) \rightarrow K = 0,01 \text{ L/mg}$



Şekil E2.1. Langmuir İzoterm grafik örneği

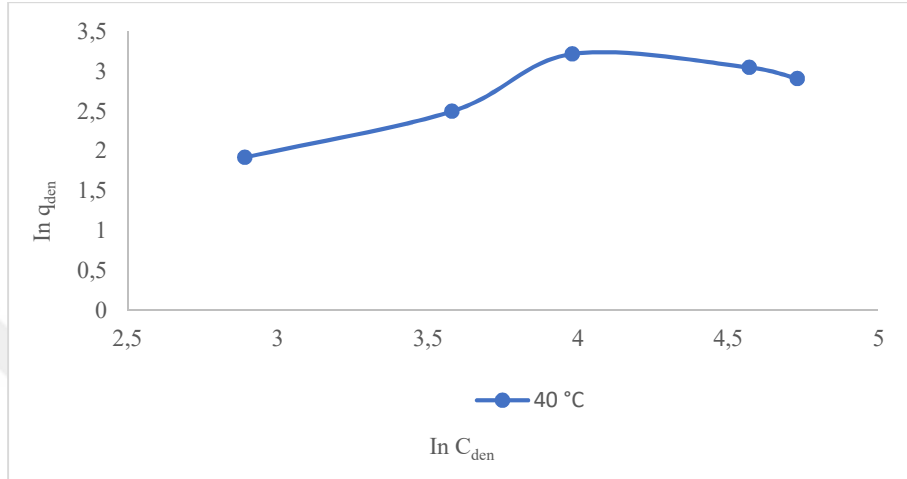
EK- 3:

Freundlich İzotermi K_f ve n hesabı:

40 °C için $y = 0,5755x + 0,4469$

Kayma= $\ln K_f \rightarrow 0,4469 = \ln K_f \rightarrow K_f = 1,56$

Eğim= $1/n \rightarrow 0,5755 = 1/n \rightarrow n = 1,74$



Şekil E3.1. Freundlich grafik örneği

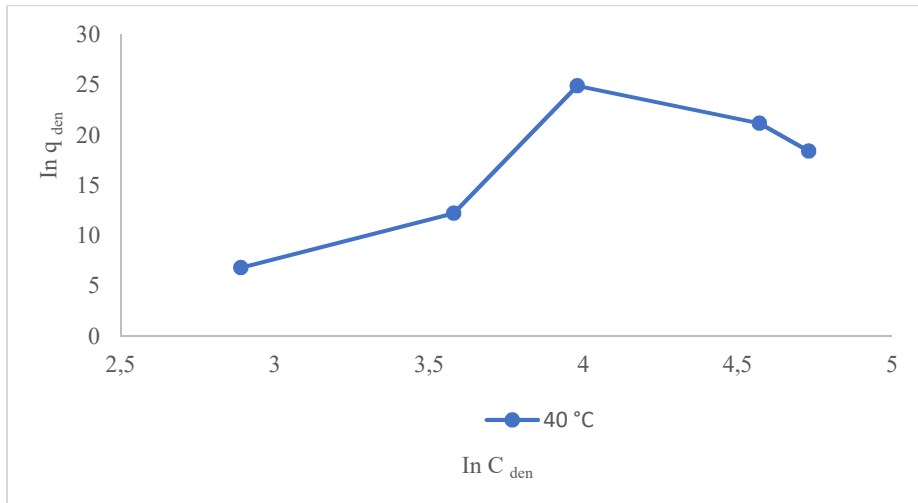
EK- 4:

Temkin İzotermi K_T ve a_t hesabı:

40 °C için $y = 7,3175x - 12,196$

Eğim= $K_T \rightarrow K_T = 7,3175$

Kayma= $K_T \ln a_t \rightarrow -12,196 = 7,3175 \ln a_t \rightarrow a_t = 0,19$



Şekil E4.1. Temkin İzotermi grafiği örneği

EK- 5:

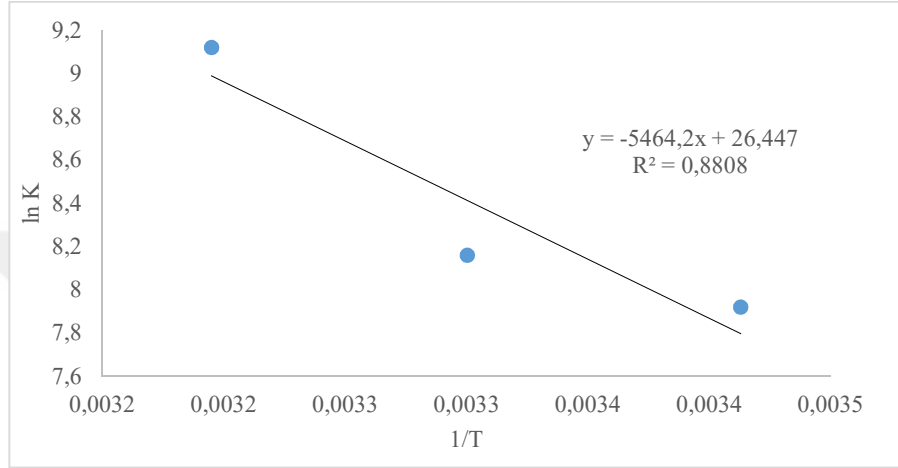
Termodinamik parametre ΔH° , ΔS° , ΔG° hesabı:

$$y = -5464,2x + 26,447$$

$$\text{Eğim} = -\Delta H^\circ/8,314 \rightarrow -5464,2 = -\Delta H^\circ/8,314 \rightarrow \Delta H^\circ = 45.429,36 \text{ j/mol K}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \rightarrow -8,314 \text{ j/molK} \cdot (40+273) \text{ K} \cdot 9,12 \text{ L/mol} \cdot 1 \text{ kJ/103 j} \rightarrow \Delta G^\circ = -23,73 \text{ (40 }^\circ\text{C)}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \rightarrow -23,73 = 45.429,36 - (40+273) \cdot \Delta S^\circ \rightarrow \Delta S^\circ = 145,22 \text{ kJ/mol}$$



Şekil E5.1. ln K değerleri sıcaklık ile değişimi

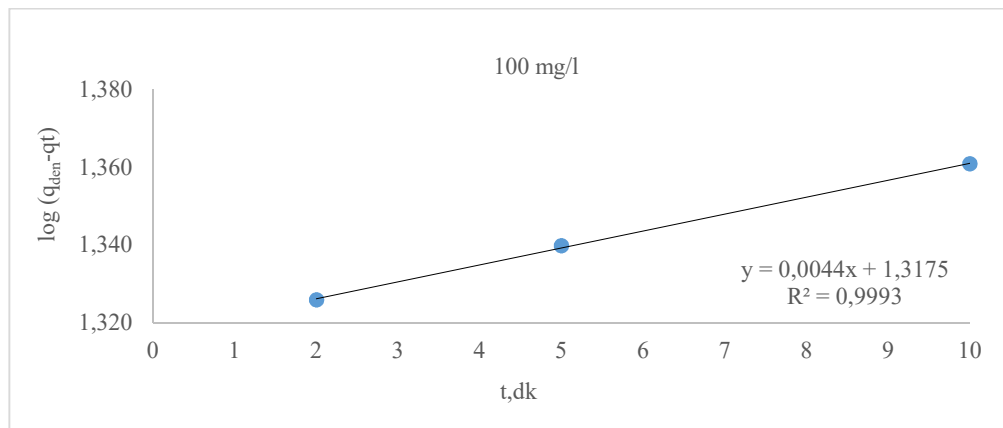
EK- 6:

I. Derece Pseudo Kinetik Modelde $k_{1,ad}$ ve q_{den} hesabı:

$$100 \text{ mg/L için } y = 0,0044x + 1,3175$$

$$\text{Eğim} = -k_{1,ad}/2,303 \rightarrow 0,0044 = -k_{1,ad}/2,303 \rightarrow k_{1,ad} = -0,01 \text{ dk}^{-1}$$

$$\text{Kayma} = \log(q_{den}) \rightarrow 1,3175 = \log(q_{den}) \rightarrow q_{den} = 20.77 \text{ mg/g}$$



Şekil E6.1. I. Derece Pseudo Kinetik Model grafiği

EK- 7:

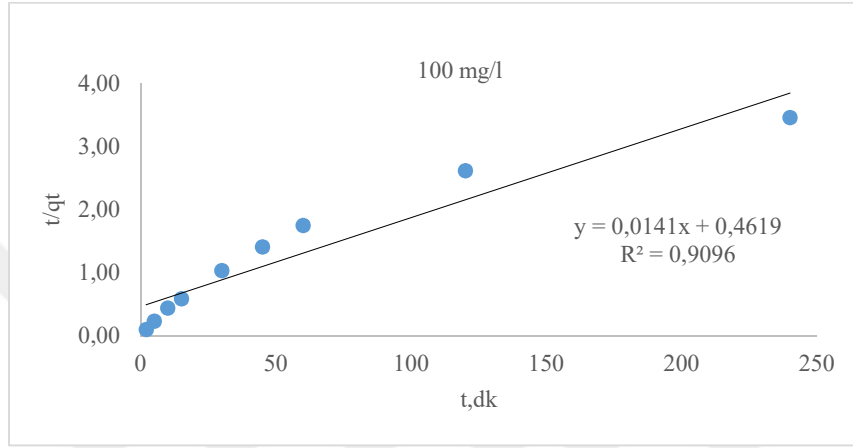
II. Derece Pseudo Kinetik Model q_{den} ve $k_{2,ad}$ hesabı:

100 mg/L için

$$y = 0,0141x + 0,4619$$

$$\text{Eğim} = 1/q_{den} \rightarrow 0,0141 = 1/q_{den} \rightarrow q_{den} = 70,92 \text{ mg/g}$$

$$\text{Kayma} = 1/k_2 \cdot q_{den}^2 \rightarrow 0,4619 = 1/k_2 \cdot 70,92^2 \rightarrow k_{2,ad} = 0,0004 \text{ mg/gd}$$



Şekil E7.1. II.Derece Pseudo Kinetik Model grafiği

ÖZGEÇMİŞ

Ayşe KILIÇ

██████████

10

████████████████████

██████████

██████████

114

11

114

████████████████████

██████████

© 2006 The Authors

██████████

11

██████████

██████████

1. *Journal of the American Medical Association*, 1997; 277: 1039-1043.

[REDACTED]

DEMİK FAALİYETLER

AKADEMİK FAALİYETLER

Kongreler: III. Uluslararası Battalgazi Bilimsel Çalışmalar Kongresi (21 – 23 Eylül 2019)

1. Deri Endüstrisi Üretim Prosesleri Ve Proses Sırasında Ortaya Çıkan Atık Karakterizasyonunun İncelenmesi, (Ayşe KILIÇ, Nilüfer NACAR KOÇER)
2. Ülkemizde Biyoyakıt Türleri Ve Mevcut Kurumsal Yapının Değerlendirilmesi, (Nilüfer NACAR KOÇER, Ayşe KILIÇ)