

**T.C.**  
**FIRAT ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



**REAKTİF BOYALARDAN REAKTİF BLUE 221 (RB 221)'İN**  
***ASPERGILLUS NİGER* İLE BİYOSORPSİYONUNUN**  
**KESİKLİ SİSTEMDE ARAŞTIRILMASI**

**Öznur ÖZGÜL**

Yüksek Lisans Tezi

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

AĞUSTOS-2021

**T.C**  
**FIRAT ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı  
Yüksek Lisans Tezi

**REAKTİF BOYALARDAN REAKTİF BLUE 221 (RB 221)'İN**  
***ASPERGİLLUS NİGER İLE BİYOSORPSİYONUNUN KESİKLİ SİSTEMDE***  
**ARAŞTIRILMASI**

Tez Yazarı  
Öznur ÖZGÜL

Danışman  
Prof. Dr. Gülşad USLU ŞENEL

AĞUSTOS, 2021  
ELAZIĞ

**T.C.**  
**FIRAT ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Başlığı: Reaktif Boyalardan Reaktif Blue 221 (RB 221)'in *Aspergillus niger* ile  
Biyosorpsiyonunun Kesikli Sistemde Araştırılması

Yazarı: Öznur ÖZGÜL

İlk Teslim Tarihi: 29.06.2021

Savunma Tarihi: 13.08.2021

**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.

İmza

Danışman: Prof.Dr.Gülşad USLU ŞENEL  
Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi

Onayladım

Başkan: Prof.Dr.Özge HANAY  
Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi

Onayladım

Üye: Doç.Dr.Mehtap TANYOL  
Munzur Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi

Onayladım

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

İmza

Doç. Dr. Kürşat Esad ALYAMAÇ  
Enstitü Müdürü

## BEYAN

Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım ”Reaktif Boyalardan Rektif Blue (RB 221)’in *Aspergillus niger* ile Biyosorpsiyonunun Kesikli Sistemde Araştırılması” başlıklı yüksek lisans tez çalışmamın içreğideki tüm bilgilerin doğru olduğunu , bilgilerin sağlanması ve sunulmasında bilimsel etik kurallarına uygun davrandığımı , kullandığım tüm kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.

13.08.2021

**Öznur ÖZGÜL**



# ÖNSÖZ

---

Bu çalışma Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Bölümü Çevre Teknolojileri Anabilim Dalı için Yüksek Lisans Tezi olarak hazırlanmıştır. Yüksek lisans çalışmalarımı gerçekleştirmemde her konuda yardımlarını esirgemeyen, bilgi ve yönlendirmeleriyle bilimsel araştırmalarımnda destekleriyle yanımda bulunan Prof. Dr. Gülşad USLU ŞENEL hocam'a teşekkür ederim. Çalışmalarım sırasında her konuda desteğini ve yardımını esirgemeyen Dr.Öğr.Üyesi Müslün Sara TUNÇ ve Arş.Gör.H.Barbaros DURMUŞ hocalarıma teşekkür ederim.

Tez yazım aşamasında yardım ve desteğiyle yanımda olan Mine TOKGÖZ'e teşekkür ederim.

Hayatımın her aşamasında olduğu gibi akademik hayatımda da yardımlarını esirgemeyen annem Günay ÖZGÜL, babam Hamdi ÖZGÜL ve tezimin hazırlık aşamasında her konuda fedakarlık gösteren kardeşlerim Özge ÖZGÜL ve Eyüp Can ÖZGÜL'e çok teşekkür ederim.

**Öznur ÖZGÜL**

Elazığ-2021

# İÇİNDEKİLER

---

|                                                                  |           |
|------------------------------------------------------------------|-----------|
| ÖNSÖZ .....                                                      | iv        |
| İÇİNDEKİLER .....                                                | iv        |
| ÖZET.....                                                        | vii       |
| ABSTRACT.....                                                    | viii      |
| ŞEKİLLER LİSTESİ .....                                           | ix        |
| TABLolar LİSTESİ .....                                           | x         |
| EKLER LİSTESİ .....                                              | xi        |
| SİMGELER LİSTESİ.....                                            | xii       |
| <b>1. GİRİŞ .....</b>                                            | <b>1</b>  |
| <b>2. GENEL BİLGİLER .....</b>                                   | <b>3</b>  |
| 2.1. Tekstil Atıksuları .....                                    | 3         |
| 2.1.1. Tekstil Atık Sularının Genel Karakteristiği .....         | 3         |
| 2.1.2. Tekstil Atık Sularında Kullanılan Arıtım Yöntemleri ..... | 5         |
| 2.2. Boyar Maddeler .....                                        | 5         |
| 2.2.1. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması .....                  | 5         |
| 2.3. Boyar Madde Giderim Yöntemleri .....                        | 7         |
| 2.3.1. Fiziksel Yöntemler.....                                   | 9         |
| 2.3.2. Kimyasal Yöntemler .....                                  | 9         |
| 2.3.3. Biyolojik Yöntemler .....                                 | 11        |
| <b>3. ADSORPSİYON .....</b>                                      | <b>14</b> |
| 3.1. Adsorpsiyon Çeşitleri.....                                  | 15        |
| 3.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler .....                      | 17        |
| 3.3. Adsorpsiyon İzotermi .....                                  | 18        |
| 3.3.1. Langmuir İzotermi .....                                   | 19        |
| 3.3.2. Freundlich İzotermi .....                                 | 20        |
| 3.3.3. Temkin İzotermi .....                                     | 21        |
| 3.4. Adsorpsiyon Kinetiği .....                                  | 22        |
| 3.4.1. Yalancı (Pseudo) I.derece Kinetik Model.....              | 23        |
| 3.4.2. Yalancı (Pseudo) II. derece Kinetik Model .....           | 23        |
| 3.5. Adsorpsiyon Termodinamiği .....                             | 24        |
| 3.6. Biyosorpsiyon .....                                         | 25        |
| 3.7.1. Biyosorpsiyon mekanizması .....                           | 25        |

|                                                                                                           |           |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 3.7. Funguslar ve Biyosorpsiyon.....                                                                      | 26        |
| 3.7.1. <i>Aspergillus niger</i> .....                                                                     | 27        |
| 3.7.2. Boyar Madde Giderimi İçin Yapılan Önceki Biyosorpsiyon Çalışmaları .....                           | 28        |
| <b>4. MATERYAL VE METOT.....</b>                                                                          | <b>30</b> |
| 4.1. Kullanılan Boyar Madde.....                                                                          | 30        |
| 4.2. <i>A.niger</i> 'in Üretilmesi .....                                                                  | 31        |
| 4.3. Biyosorbentin Hazırlanması.....                                                                      | 31        |
| 4.4. RB 221 Çözeltisinin Deneysel Çalışmalar İçin Hazırlanması.....                                       | 32        |
| 4.5. RB 221 Boyasının Analizi .....                                                                       | 32        |
| 4.6. RB 221 Standart Grafiğinin Çıkarılması .....                                                         | 33        |
| 4.7. Kesikli Sistemde Biyosorpsiyon Çalışmaları .....                                                     | 33        |
| 4.7.1. Denge süresinin belirlenmesi.....                                                                  | 34        |
| 4.7.2. Biyosorpsiyonu etkileyen çeşitli parametrelerin incelenmesi .....                                  | 34        |
| 4.8. RB 221 Biyosorpsiyonunun Uygun Olduğu Adsorpsiyon İzotermine Belirlenmesi .....                      | 35        |
| 4.9. RB 221 Biyosorpsiyonunun Uygun Olduğu Kinetik Modelin Belirlenmesi.....                              | 35        |
| 4.10. Cevap Yüzey Yöntemi Merkezi Kompozit Tasarım Deneysel Dizayn.....                                   | 36        |
| <b>5.BULGULAR VE TARTIŞMA .....</b>                                                                       | <b>40</b> |
| 5.1. RB 221 Boyasının Dalga Boyu Taraması .....                                                           | 40        |
| 5.2. RB 221 İçin Kalibrasyon Eğrisinin Tespiti .....                                                      | 41        |
| 5.3. Biyosorpsiyon Denge Süresinin Belirlenmesi.....                                                      | 41        |
| 5.3.1. RB 221 Biyosorpsiyonu Üzerine Başlangıç pH'ının Etkisi .....                                       | 43        |
| 5.3.2. RB 221 Boyasının <i>A. niger</i> Biyokütlesi İle Gideriminde Biyosorbent Değişiminin Etkisi .....  | 44        |
| 5.3.3. RB 221 Biyosorpsiyonu Üzerine Sıcaklığın Etkisi .....                                              | 46        |
| 5.3.4. Termodinamik Parametreler .....                                                                    | 51        |
| 5.3.5. Adsorpsiyon Kinetiği.....                                                                          | 53        |
| 5.3.6. Adsorpsiyona Kütle Transferinin Etkisi.....                                                        | 54        |
| 5.4.RSM Metodu Kullanılarak RB 221'in Biyosorpsiyon Kapasitesinin İstatistiksel Analizi<br>57_Toc80270849 |           |
| 5.4.1. Optimizasyon .....                                                                                 | 63        |
| <b>6. SONUÇ VE ÖNERİLER .....</b>                                                                         | <b>64</b> |
| KAYNAKLAR .....                                                                                           | 67        |
| EKLER.....                                                                                                | 72        |
| ÖZGEÇMİŞ                                                                                                  |           |

# ÖZET

---

## Reaktif Boyalardan Reaktif Blue 221(RB 221)'ın *Aspergillus niger* ile Biyosorpsiyonunun Kesikli Sistemde Araştırılması

Öznur ÖZGÜL

Yüksek Lisans Tezi

FIRAT ÜNİVERSİTESİ

Fen Bilimleri Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Ağustos 2021, Sayfa: xii+76

---

Bu tez çalışmasında, tekstil endüstrisinde kullanılan Reactive Blue 221 tekstil boyasının sulu çözeltiden *Aspergillus niger* mantarı ile biyosorpsiyonu çalışılmıştır. Sistem, kesikli karıştırmalı olarak çalıştırılmıştır. Bu amaçla çalışmanın ilk aşamasında, pH 4-6,5 arasında olan altı farklı pH değerinde adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Daha sonra 1-10 g/L arasında değişen dört farklı adsorban dozu incelenmiş ve optimum adsorban dozu belirlenmiştir. Optimum sıcaklığı belirlemek amacıyla 20-40°C arasında üç farklı sıcaklık değeriyle çalışılmıştır.

Yapılan deneysel çalışmalara Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermi uygulanarak, termodinamik parametreler hesaplanmış ve adsorpsiyon kinetikleri belirlenmiştir.

Gerçekleştirilen biyosorpsiyon işleminin ne doğrultuda uygulanabileceği ve biyosorpsiyon olayına etki eden unsurların birlikte karşılaştırılmasını sağlanması amacıyla elde edilen sonuçlar RSM metodu ile istatistiksel olarak analiz edilmiştir. Üç boyutlu cevap yüzey metodu ile elde edilen grafikleri yorumlayıp en uygun deney şartları yorumlandığında; başlangıç RB 221 derişimi 87,25 mg/L giderim ve %87 verim göz önüne alınarak, pH 5, sıcaklık 30°C ve sabit *A.niger* dozajı 5 g/L olarak belirlenmiştir.

Elde edilen sonuçlar doğrultusunda tez çalışmasında kullanılan *Aspergillus niger* fungus türünün tekstil endüstrilerinin oluşturduğu boyalı atıksuların arıtımında kullanılması açısından ümit vaat edici sonuçlara ulaşılmıştır.

**Anahtar kelimeler:** *Aspergillus niger*, Reaktif Boya, Tekstil Boyası, Reaktif Blue 221(RB 221)



# ABSTRACT

---

## Investigation of Biosorption of Reactive Blue 221(RB 221) from Reactive Dyes by *Aspergillus niger* in Batch System

Öznur ÖZGÜL

Master Thesis

FIRAT ÜNİVERSİTESİ

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Environmental Engineering Department

August 2021, Page: xii+76

---

In this thesis, the adsorption of Reactive Blue 221 textile dye used in the textile industry from aqueous solution with *Aspergillus niger* fungus was studied. The system was operated with batch mixing. For this purpose, in the first stage of the study, Adsorption studies were carried out at six different pH values between pH 4-6.5. Then, four different adsorbent doses ranging from 1-10 g/L were examined and the optimum adsorbent dose was determined. In order to determine the optimum temperature, three different temperature values between 20-40°C were used.

By applying Langmuir, Freundlich and Temkin isotherms to experimental studies, thermodynamic parameters were calculated and adsorption kinetics were determined.

The results obtained were statistically analyzed with the RSM method in order to ensure that the adsorption process can be applied in what direction and to compare the factors affecting the adsorption phenomenon together. When interpreting the graphics obtained by the three-dimensional response surface method and interpreting the most appropriate experimental conditions; The initial RB 221 concentration was determined as 87.25 mg/L removal and 87% efficiency, pH 5, temperature 30°C and fixed *A.niger* dosage 5 g/L.

In line with the results obtained, promising results were obtained in terms of the use of the *Aspergillus niger* fungus species used in the thesis study in the treatment of dyed wastewater generated by the textile industries.

**Keywords:** *Aspergillus Niger*, Reactive Dye, Textile Dye, Reactive Blue 221(RB 221)

## ŞEKİLLER LİSTESİ

|             |                                                                                                                                     |     |
|-------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Şekil 2.1.  | Tekstil endüstrisinin ıslak işlem basamaklarında kirlletici bileşenleri .....                                                       | 4   |
| Şekil 2.2.  | Boyar Maddelerin Sınıflandırılması .....                                                                                            | 6   |
| Şekil 2.3.  | Boyar madde içeren atıksuların arıtımında kullanılan prosesler diyagramı .....                                                      | 8   |
| Şekil 3.1.  | Adsorban içerisinde ve yüzeyinde meydana gelen gözenek ve film difüzyonu .....                                                      | 15  |
| Şekil 3.2.  | Hücre metabolizmasına bağlı biyosorpsiyon mekanizması .....                                                                         | 26  |
| Şekil 3.3.  | Kirlletici uzaklaştırılan bölgeye göre biyosorpsiyon mekanizması .....                                                              | 26  |
| Şekil 3.3.  | <i>A. niger</i> ’ in petri kutusunda üremesi .....                                                                                  | 267 |
| Şekil 4.1.  | RB 221’in molekül yapısı .....                                                                                                      | 30  |
| Şekil 4.2.  | Katı ve sıvı ortamda üretilen <i>A. niger</i> .....                                                                                 | 32  |
| Şekil 4.3.  | Deneylerde kullanılan UV-VIS spektrofotometresi .....                                                                               | 32  |
| Şekil 4.4.  | Biyosorpsiyon deneyi proses basamakları ve deney düzeneği .....                                                                     | 33  |
| Şekil 5.1.  | RB 221 boyasının 200-800 nm arasındaki dalga boyu taraması .....                                                                    | 40  |
| Şekil 5.2.  | RB 221 için kalibrasyon doğrusu .....                                                                                               | 41  |
| Şekil 5.3.  | RB 221 boyar maddesi derişiminin zamana bağlı olarak değişimi .....                                                                 | 42  |
| Şekil 5.4.  | Farklı başlangıç RB 221 konsantrasyonlarında biyosorpsiyon değerlerinin zamana karşı değişimi ...                                   | 42  |
| Şekil 5.5.  | <i>A. niger</i> üzerine RB 221 biyosorpsiyonuna başlangıç pH’ ının etkisi .....                                                     | 43  |
| Şekil 5.6.  | Farklı başlangıç biyosorbent derişimlerinde <i>A. niger</i> ile biyosorplanan RB 221 boyası % giderim ....                          | 45  |
| Şekil 5.7.  | Farklı sıcaklık değerlerinde RB 221 derişiminin zamanla değişimi .....                                                              | 46  |
| Şekil 5.8.  | Farklı sıcaklıklarda başlangıç RB 221 derişiminin biyosorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi .....                                     | 47  |
| Şekil 5.9.  | <i>A. niger</i> ile RB 221’in adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir izotermi .....                                                        | 48  |
| Şekil 5.10. | <i>A. niger</i> ile RB 221 ‘in adsorpsiyonuna ilişkin Freundlich izotermi .....                                                     | 50  |
| Şekil 5.11. | <i>A. niger</i> ile RB 221 biyosorpsiyonuna ilişkin Temkin izotermi .....                                                           | 51  |
| Şekil 5.12. | <i>A. niger</i> ile RB 221 biyosorpsiyonu için hesaplanan ln K değerlerinin sıcaklıkla değişimi .....                               | 52  |
| Şekil 5.13. | <i>A. niger</i> ile RB 221 biyosorpsiyonuna ilişkin Pseudo I. mertebeden kinetik model .....                                        | 53  |
| Şekil 5.14. | <i>A. niger</i> ile RB 221 ‘in biyosorpsiyonuna ilişkin Pseudo II. mertebeden kinetik model .....                                   | 54  |
| Şekil 5.15. | <i>A. niger</i> ile RB 221 biyosorpsiyonuna ilişkin Sınır tabakası difüzyonu .....                                                  | 55  |
| Şekil 5.16. | <i>A. niger</i> ile RB 221 biyosorpsiyonuna ilişkin Tanecik içi difüzyonu .....                                                     | 56  |
| Şekil 5.17. | Sıcaklık, pH ve Biyosorplanan RB 221’in Sabit konsantrasyon ve Adsorbent Dozundaki Birleşik Etkisi. ....                            | 62  |
| Şekil 5.18. | Sabit Sıcaklık ve Başlangıç RB 221 Konsantrasyonunda pH ve Adsorbent Dozunun RB 221 Biyosorpsiyonu Üzerindeki Birleşik Etkisi. .... | 62  |
| Şekil 5.19. | Sabit pH ve Başlangıç RB 221 Konsantrasyonunda Sıcaklık ve Adsorbent Dozunun RB 221 Biyosorpsiyonu Üzerindeki Birleşik Etkisi. .... | 63  |

## TABLolar LİSTESİ

|                                                                                                                                                                                          |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tablo 2.1.</b> Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Boyaların Karakteristik Özellikleri.....                                                                                              | 6  |
| <b>Tablo 3.1.</b> Fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyonun kıyaslanması .....                                                                                                      | 16 |
| <b>Tablo 3.2.</b> $R_L$ (Dağılma) Sabiti Değerleri ve İzoterm Tipleri .....                                                                                                              | 20 |
| <b>Tablo 4.1.</b> Cevap Yüzey Yöntemiyle Merkezi kompozit Desenine göre hazırlanan deneme deseni.....                                                                                    | 39 |
| <b>Tablo 5.1.</b> Farklı sıcaklık ve farklı başlangıç RB 221 derişimlerinde elde edilen denge anında birim adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ve % adsorpsiyon verimleri..... | 47 |
| <b>Tablo 5.2.</b> <i>A.niger</i> ile RB 221'in adsorpsiyonuna ait Langmuir izotermi hesaplanan adsorpsiyon sabitleri .....                                                               | 48 |
| <b>Tablo 5.3.</b> <i>A. niger</i> ile RB 221 adsorpsiyonunda çalışılan tüm sıcaklık ve konsantrasyon değerleri için $R_L$ uyumluluk değerleri .....                                      | 49 |
| <b>Tablo 5.4.</b> <i>A.niger</i> ile RB 221 'in adsorpsiyonuna ilişkin Freundlich sabitleri.....                                                                                         | 50 |
| <b>Tablo 5.5.</b> <i>A.niger</i> ile RB 221 adsorpsiyonuna ilişkin Temkin sabitleri.....                                                                                                 | 51 |
| <b>Tablo 5.6.</b> RB•221 'in <i>A.niger</i> ile biyosorpsiyonuna ait termodinamik sabitler .....                                                                                         | 52 |
| <b>Tablo 5.7.</b> <i>A.niger</i> ile RB 221 biyosorpsiyonuna ilişkin Pseudo I. mertebeden kinetik model sabitleri.....                                                                   | 53 |
| <b>Tablo 5.8.</b> <i>A.niger</i> ile RB 221 biyosorpsiyonuna ilişkin Pseudo II. mertebeden kinetik model sabitleri .....                                                                 | 54 |
| <b>Tablo 5.9.</b> <i>A.niger</i> ile RB 221 biyosorpsiyonuna ilişkin Sınır tabakası difüzyon model sabitleri .....                                                                       | 55 |
| <b>Tablo 5.10.</b> <i>A.niger</i> ile RB 221 biyosorpsiyonuna ilişkin tanecik içi difüzyon model sabitleri .....                                                                         | 56 |
| <b>Tablo 5.11.</b> Merkezi kompozit tasarım için yapılan deneyler ve sonuçları.....                                                                                                      | 58 |
| <b>Tablo 5.12.</b> RB 221 boyar maddesinin giderim veriminin cevap yüzeyi kuadratik modeli için varyans analizi...60                                                                     |    |

## EKLER LİSTESİ

---

|            |    |
|------------|----|
| EK-1:..... | 73 |
| EK-2:..... | 73 |
| EK-3:..... | 74 |
| EK-4:..... | 74 |
| EK-5:..... | 75 |
| EK-6:..... | 75 |
| EK-7:..... | 76 |



## SİMGELER LİSTESİ

---

|                                      |                                                                                                           |
|--------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>At</b>                            | : Toth sabiti (L/g)                                                                                       |
| <b>b (K)</b>                         | : Langmuir izoterm sabiti (l/mg)                                                                          |
| <b>C<sub>d</sub>(C<sub>eq</sub>)</b> | : Denge halinde çözeltide kalan çözünmüş derişimi (mg/L)                                                  |
| <b>C<sub>o</sub></b>                 | : Başlangıç çözünmüş derişimi (mg/L)                                                                      |
| <b>C<sub>t</sub></b>                 | : Her bir temas zamanında çözeltide kalan adsorbat derişimi (mg/L) çözünmüş miktarı (mg/g)                |
| <b>RB 221</b>                        | : Reactive Blue 221 tekstil boyar maddesi                                                                 |
| <b>ΔG<sub>0</sub></b>                | : Serbest enerji değışimi, Gibbs serbest enerjisi (kJ/mol)                                                |
| <b>ΔH<sub>0</sub></b>                | : Entalpi değışimi (kJ/mol)                                                                               |
| <b>ΔS<sub>0</sub></b>                | : Entropi değışimi (kJ/mol K)                                                                             |
| <b>k<sub>1</sub></b>                 | : Lagergren adsorpsiyon hız sabiti (dk <sup>-1</sup> ),                                                   |
| <b>k<sub>2</sub></b>                 | : Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti, (g/mg.min)                                             |
| <b>K<sub>f</sub></b>                 | : adsorbanın adsorplama kapasitesi ile ilgili Freundlich sabiti (mg/g) (L/mg) <sup>1/n</sup>              |
| <b>K<sub>p</sub></b>                 | : Parçacık içi difüzyon hız sabiti (mg/g dk <sup>0.5</sup> )                                              |
| <b>K<sub>T</sub></b>                 | : Temkin hız sabiti                                                                                       |
| <b>k<sub>t</sub></b>                 | : Sınır tabakası difüzyonu sabiti (zaman <sup>-1</sup> )                                                  |
| <b>n</b>                             | : Adsorpsiyon yoğunluğu, 1/n ise adsorpsiyon kuvveti                                                      |
| <b>Q<sup>0</sup></b>                 | : Yüzeyde tek bir tabaka oluşturmak için adsorbanın birim ağırlığında adsorplanan çözünmüş miktarı (mg/g) |
| <b>qd (qe)</b>                       | : Denge anında birim adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı (mg/g)                                 |
| <b>q<sub>t</sub></b>                 | : t zamanında birim adsorban üzerine adsorplanan adsorbat miktarı (mg/g)                                  |
| <b>R</b>                             | : Evrensel gaz sabiti (8,314 J/molK)                                                                      |
| <b>R<sub>L</sub></b>                 | : Langmuir izoterminin boyutsuz sabit ayırma faktörü                                                      |
| <b>t</b>                             | : Zaman (dk)                                                                                              |
| <b>T</b>                             | : Mutlak sıcaklık (K)                                                                                     |

# 1. GİRİŞ

Tekstil endüstrinde gerçekleştirilen yaş dokuma proseslerinde büyük miktarda su ve kimyasal kullanımı gerçekleşmektedir. Tekstil endüstrisinin atıksularından kaynaklanan atıksular yüksek konsantrasyonda organik ve inorganik kimyasal maddeler içermektedir. Boyama ve diğer proseslerde kullanılan organik ve inorganik maddelere bağlı olarak, meydana gelen atıksuların özellikleri ve etkileri de farklılaşmaktadır. Boyar madde içeren renkli atıksuların doğrudan alıcı ortama verilmesi, deşarjı gerçekleşen su kütlesinde ışık geçirgenliğini azaltır ve fotosentetik olayları olumsuz etkiler ve ileriki aşamalarda ortamdaki çözünmüş oksijen konsantrasyonunun düşmesine neden olur. Bu olayların gerçekleşmesi durumunda boyar maddelerin ve yan ürünlerinin doğaya verdiği zararları ve canlılar üzerindeki mutajenik ve kanserojenik etmenleri arttırdığından dolayı arıtılmadan doğaya deşarjı sakıncalıdır. Bu sebeple, renk parametresinin kirletici olarak kabul edilmesi ve önlenmesi açısından çalışmalar yapılması gerekmektedir.

Tekstil ve boyar madde üreten endüstrilerde oluşan yani boyar madde ihtiva eden atık suların, arıtılması karmaşık ve zor kabul edilen atıksulardır. Bunun sebepleri arasında boyar maddelerin içerikleri sentetik kaynaklı ve kompleks aromatik moleküler yapıya sahip olmaları ve boyar maddeler daha kararlı ve biyodegradasyona karşı dirençli olması bulunmaktadır. Boyar madde içeren suların arıtımını gerçekleştirilirken en önemli sorunlar atık suların içerikleri, boyar maddelerde bulunan kimyasal yapıları ve fiziksel özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Tekstil ve boyama endüstrilerinde sentetik boyar maddelerin kullanımı bu boyaların üretiminin kolay ve maliyetinin düşük olması, dayanıklı ve doğal boyalara göre renk çeşitliliğinin fazla olması nedeniyle giderek artmaktadır (Fu vd., 2001).

Boyar maddelerin atıksulardan gideriminin gerçekleşmesi hususunda genellikle fiziksel ve kimyasal yöntemlerin kullanımı yaygındır. Ancak kullanılan bu yöntemlerin maliyetinin yüksek olması ve arıtımın ardından ortaya çıkan büyük miktarda konsantre çamurun bertarafı problemlere yol açmaktadır. Bu nedenle biyolojik arıtım gibi alternatif arıtma sistemleri arayışına gidilmiştir. (Doğan vd., 2006). Bazı endüstriyel atıksular biyolojik olarak parçalanması zor veya imkânsız olan boyar maddeler ihtiva ettikleri için giderimlerinde fiziksel ve kimyasal yöntemlerin bir arada kullanılması daha uygundur.

Reaktif boyar maddeler içerikleri bakımından, pamuklu tekstil uygulamaları için tercih edilen boyaların başında gelmektedir (Tutak vd.,2011). Boyarmadde molekülü lif ile kimyasal reaksiyona girerek kovalent bağ oluşumunda boyamanın yaş haslıkları oranı yüksek çıkmaktadır (Özcan , 1978). Kompleks aromatik bir yapıya sahip olan bu boyarmaddeler toksik ve kanserojenik moleküllerdir. Renkli atık suların çevreye salınması, estetik olarak kirliliğin yanısıra suda ötrifikasyon ve pertürbasyon gibi problemler oluşturmaktadırlar. Deniz, göl ve nehir gibi su kütlelerinde yaşayan canlılar için mutajenik etki gösterirler. Ayrıca atık su kütlesinde bulunan boyarmadde molekülleri oksidasyonla, hidrolizle olurlar veya diğer kimyasallarla reaksiyona girerek tehlikeli yan ürünlerin oluşumuna neden olurlar. Reaktif boyarmaddelerin en önemli özelliği görünür bölgedeki bütün renkleri verebilmeleri, üründe parlak renk oluşturmaları , yüksek haslıkları ve kolay uygulanabilirliği ile selülozik liflerinin renklendirmesinde oldukça başarılıdır (Aksu vd., 2011; Özel ve Kara, 2018).

Reaktif boyarmaddeler, aerobik parçalanmaya karşı dirençlidirler ve bu boyarmaddelerin degradasyon ürünleri oldukça kanserojenik maddeler içermektedir. Geleneksel arıtma yöntemleri kullanımı ile bu boyar maddelerin giderimleri yetersiz kalmaktadır.

Biyolojik yöntemlerle yapılan atıksu arıtımı işleminin diğer fiziksel ve kimyasal yöntemlerinin yanında daha ekonomik ve çevre dostu olduğu sonucuna varılmaktadır. Farklı mikroorganizmalar (bakteri, maya, mantar ve algler gibi) farklı türdeki boyaları giderebilme özelliği gösterdiğinden mikrobiyolojik olarak renk giderme yöntemleri genellikle tekstil endüstrisi atıklarının arıtımında kullanılır. Biyolojik kökenli materyallerin kullanımı sulu ortamdan çeşitli kirleticilerin uzaklaştırılmasında biyosorpsiyon olayı ile atıksu arıtımı için umut verici bir alternatiftir (Fomina ve Gadd, 2014). Biyokütle olarak maya, alg, bakteri, mantar gibi mikroorganizmaların kullanılabildiği bu yöntemde, birçok bitkisel, hayvansal ve biyolojik kaynaklı farklı endüstriyel atıktan da faydalanabilmektedir. Biyosorpsiyon yöntemi kullanılarak atıksulardan boyarmadde, radyoizotop element, ağır metal, lantanit, aktinit, pestisit, ve fenol bileşikleri gibi kirleticiler giderilebilmektedir (Tsezos, 2001; Volesky, 2007; Gadd, 2009).

Funguslar (mantarlar), organik maddelerin parçalanması, gıda, tıbbi amaç, endüstriyel ürünlerin oluşturulması, enzim üretimi gibi pek çok alanda kullanılmışlardır (Akkara vd.,2014). Fungal (mantar) kökenli biyosorban maddelerin atıksulardan boyarmadde ve ağır metal giderimindeki kullanımı araştırmalarda incelenmiştir. Biyokütleler basit fermentasyon yöntemleri ve ekonomik besiyer ile yüksek üretim potansiyeline ulaşmaları açısından maliyet olarak da kullanışlıdır. Ayrıca funguslar aktif karbon, iyon değiştirici reçine gibi diğer kullanılan adsorbanlara göre daha yüksek biyosorpsiyon kapasitesine sahiptirler. Biyosorpsiyonda kullanılan fungal biyokütleler bu işlem için özel olarak üretiltikleri gibi *Aspergillus niger*, *Rhizopus arrhizus*, *Rhizopus nigricans*, *Saccharomyces cerevisia* kimya, ilaç ve fermentasyon, içecek endüstrisi atığı gibi birçok fungus türü de bu alanda bulunmaktadır (Wase ve Forster, 1997; Aksu, 2005 ).

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. Tekstil Atıksuları

Tekstil sektörü, birçok alt sektör biriminden oluşmaktadır. Endüstrinin üretim aşamalarının birçoğunda ıslak işlemler uygulanmaktadır. Bu aşamaları sıralayacak olursak sentetik elyaf üretimi; doğal-sentetik elyaf hazırlığı ve iplik üretimi; kumaş dokuma, örme, dokusuz yüzeyli kumaş üretimi ve halı üretim süreçleridir. Endüstride sıklıkla işlenecek lif türü ve istekler doğrultusunda değiştirilen terbiye-boyama tekniği, apre işlemleri ve boyar maddenin türü farklılıklar gösterebilmektedir. Bu durumda atıksuyun karakterizasyonunun değişmesine yol açmaktadır.

Tekstil atıksuları içerikleri belirlenirken şu hususlara dikkat edilir; uygulanan işletme koşullarına, ıslak ve kuru proseslerinde kullanılan değişik organik içerikli bileşiklere, boyamada ve diğer işlemlerin gerçekleştirilmesi için kullanılan organik ve inorganik içerikli kimyasalların çeşitli oluşuna bağlı olarak değişiklik oluşturur. Tekstil atıksularında genel olarak, KOI (Kimyasal Oksijen İhtiyacı), pH, BOI<sub>5</sub> (Biyolojik Oksijen İhtiyacı), renk ve tuzluluk oranı gibi kirlilik parametresi yüksek olmakta ve endüstride değişik teknolojilerin uygulanması ile farklı türdeki boyarmaddelerin kullanımı, açığa çıkan boyalı atıksuların geleneksel bir arıtma yöntemi ile arıtılmasını zorlaştırmaktadır.

#### 2.1.1. Tekstil Atık Sularının Genel Karakteristiği

Tekstil endüstrisinde oluşan atıksuların özellikleri genellikle miktarı ve bileşimi bakımından değişken yapıdadırlar. Sürekli değişen işletme prosesleri ve uygulanan teknolojik farklılıklar, oluşan atıksuların bileşiminin içeriğine etki etmektedir. Örnek olarak, haşılama işlemi gerçekleştiği sırada ortaya çıkan atıksu miktarı düşük, ancak kirlilik yükü yüksek çıkmaktadır. Yıkama, boyama ve ağartma proseslerinde büyük miktarda su kullanımı gerçekleşir, yüksek hacimli, renkli ve düşük organik madde ihtiva eden atıksuların meydana gelmesine neden olur.

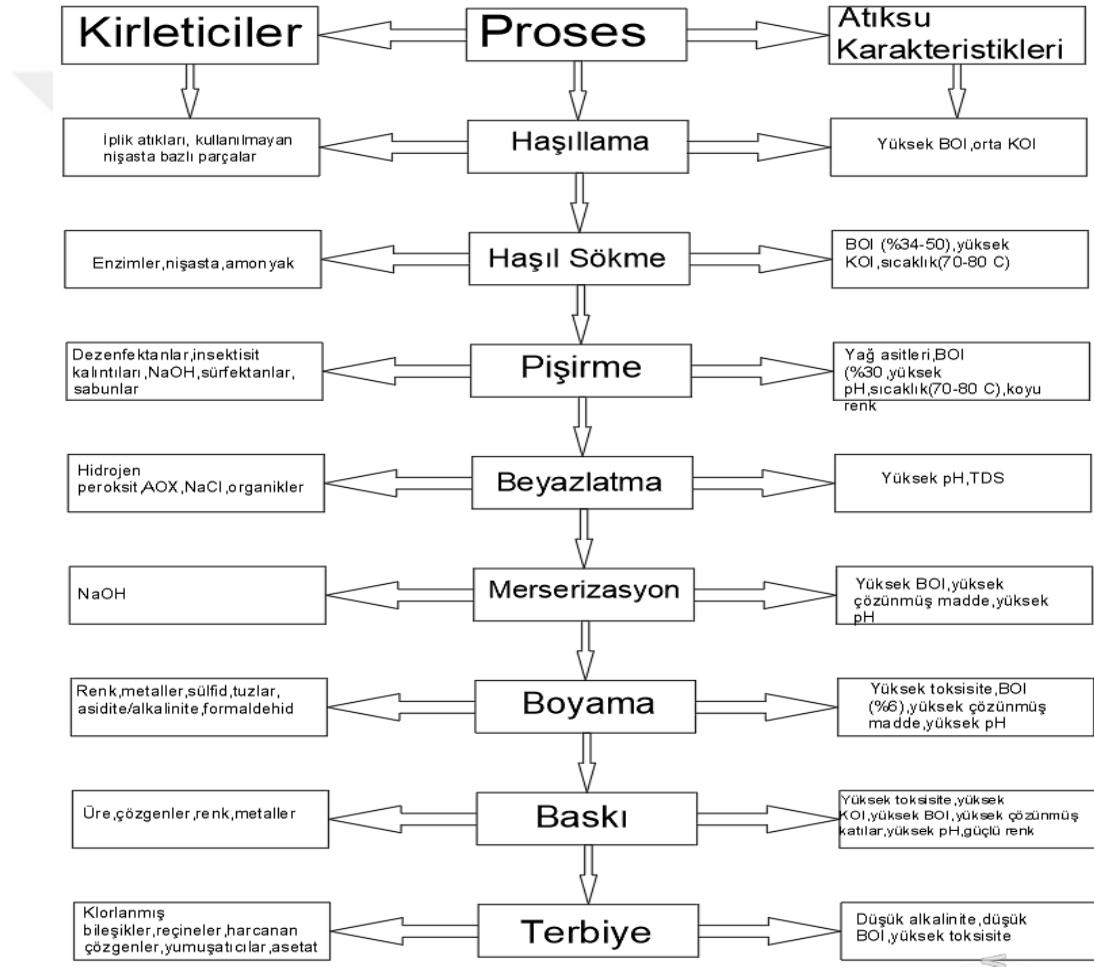
Tekstil endüstrisi farklı birçok basamaktan oluşmaktadır. Bu basamakların ıslak işlem içeren kısımlarının oluşturduğu atıksu bileşikleri şu şekilde olmaktadır:

- **Haşılama;** dokuma işlemine başlamadan önce yapılan işlemdir.
- **Haşıl Sökme;** haşılanan kumaşın üzerindeki haşılı yıkayarak çıkarma işlemidir.
- **Piştirme;** ürünün yıkama yapılarak uygulanacak olan diğer işleme hazır olması bakımından gerçekleştirilen yöntemdir.
- **Beyazlatma;** kimyasal maddeler kullanılarak üründe istemeyen renklerin arıtılmasının sağlanması işlemidir. Çoğunlukla sodyum hipoklorit, sodyum silikat, hidrojen peroksit ve enzimler gibi ağartma elemanları kullanılmaktadır. Yüksek oranda klorür veya peroksitler biyolojik arıtmı olumsuz etkileyebilir.



- **Merseerizasyon;** bu basamak boyanın ürüne daha iyi tutunması sağlamak amacıyla gerçekleştirilmektedir.
- **Boyama;** bu basamakta boya banyosu aşaması, boyama sonrası ve boyama sırasında da yüksek miktarda su tüketimi oluşmaktadır.
- **Baskı;** bu basamakta kullanılan boyarmaddeler ürünün sadece belli bölgelerine uygulanma aşamasını içermektedir.
- **Terbiye (Bitim İşlemleri);** dokumanın satışa hazır gelmesi bakımından istenilen özellikleri sağlanması için gerçekleştirilen basamaktır.

Tekstil endüstrisinin ıslak işlem basamaklarında kirletici bileşenleri Şekil 2.1’de verilmiştir.



**Şekil 2.1.** Tekstil endüstrisinin ıslak işlem basamaklarında kirletici bileşenleri (Verma vd., 2012)

Tekstil işletmesi atıksuları çoğunlukla 10-20 mg/L konsantrasyonunda boyar madde ihtiva etmektedirler ve yüksek oranda renkli atıksuları oluşturmaktadırlar. Tekstil endüstrisi atıksuları yüksek konsantrasyonlarda boyar madde, BOI, KOI ve AKM içerikli atıksulardır. Yüksek oranda KOI ve renk oluşumuna neden olan maddeler atıksuyu estetik açıdan kötü görünmesine, biyolojik canlılık için gerekli olan çözünmüş oksijen miktarını azaltmasına ve atıksuyun arıtımını güçleştirmesine neden olmaktadır.

### **2.1.2. Tekstil Atık Sularında Kullanılan Arıtım Yöntemleri**

Tekstil atıksularından rengin giderilmesi konusunda birçok fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler kullanılmaktadır. Fiziksel ve kimyasal yöntemlere göre biyolojik yöntemlerin kullanımı ekonomik ve çevreye zararsız olması bakımından daha yaygındır. Bunun yanısıra yapılan çalışmalarda boyar madde giderim proseslerinden yalnız birinin kullanılmasının çoğunlukla yeterli olmadığı, kompleks olarak yöntemlerin birlikte kullanılmasının daha teknik ve ekonomik açıdan uygun sonuçlar verdiği belirlenmiştir.

Özellikle pH, renk ve KOI bakımından oluşan farklılıklar; atıksuların, arıtılmasında uygulanacak metotların farklı olması ve debide, pH değerinde, sıcaklık ve kirletici oranlarındaki bu dalgalanmanın önüne geçmek için dengeleme tanklarında karıştırılması yöntemi ile dengelenebilir.

Tekstil endüstrisi atıksularından boyar madde ve kirleticilerin gideriminde fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma yöntemleri kullanabilmektedir (Alkan vd, 2006).

### **2.2. Boyar Maddeler**

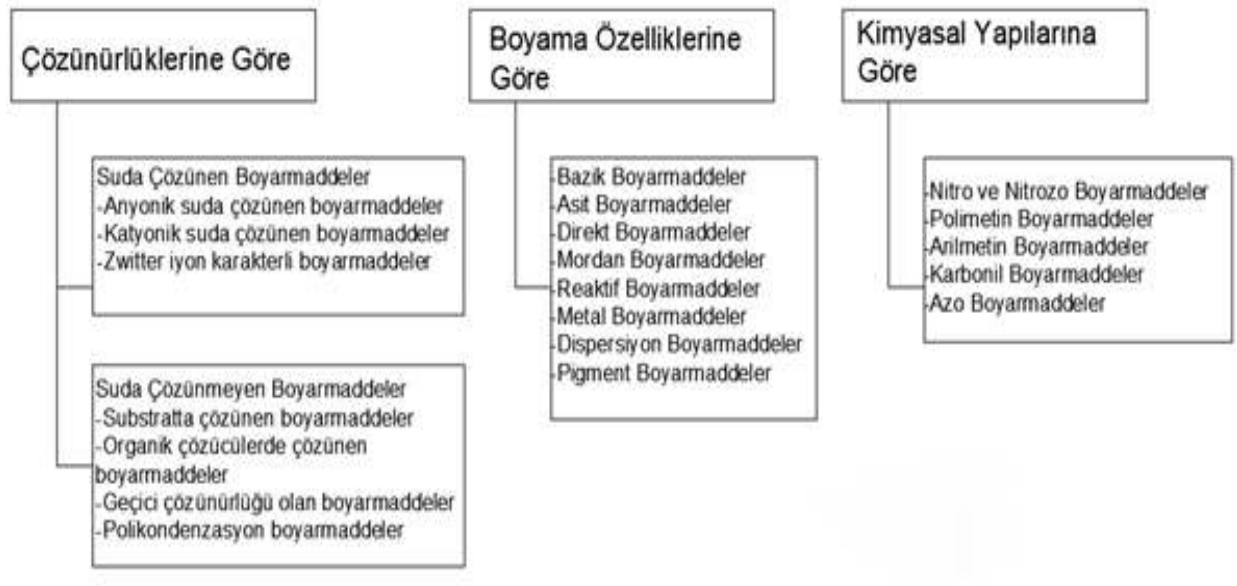
Boyar maddeler insanlığın ilk zamanlarından beri kullandığı ve üretimini yaptığı maddelerdir. 19. Yüzyıla kadar boyalar, bitki, liken, böcek ve mantar gibi doğal olarak bulunan maddelerden elde edilmiştir. Sentetik boyaların kullanımı ise 19. yüzyılın sonlarına dayanmaktadır.

Sentetik boyalar deri, tekstil ve kâğıt endüstrisi gibi çeşitli yerlerde renk verme özelliklerinden dolayı kullanılmaktadır. Her yıl 100.000 ticari boyadan 700.000 ton farklı boya üretildiği tahmin edilmektedir. Tüm sentetik boyalar tehlikeli ve zararlı bir yapıya sahiptirler. Bu nedenle sentetik boyaların su kaynaklarına karışacak şekilde çevreye deşarjına ve çevreyi kirletmelerine kesinlikle izin verilmemelidir (Katheresan vd. 2018).

Boyalar genellikle amaca hizmet etmeleri ve arıtma zorluğu sebebi neden gösterilerek çevredeki su kütlelerine dikkatsizce deşarj edilmektedir. Tekstil endüstrisi (% 54) dünyanın dört bir yanında çevrede bulunan boya atıklarında en fazla orana sahip olanıdır. Boyama endüstrisi (% 21), hamur ve kâğıt endüstrisi (% 10), tabakhane boya endüstrisi (% 8) ve boya imalat sanayisinin de (% 7) ile yüksek miktarlarda boya atığı ürettiği bilinmektedir (De Gisi vd., 2016).

#### **2.2.1. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması**

Tekstil endüstrisinde tercih edilen boyar maddeler kaynaktan kaynağa farklılık göstermektedir. Sınıflandırma kimyasal yapı, boyama özellikleri ve çözünürlüklerine bakılarak yapılmaktadır (Şekil 2.2). Tekstil endüstrisinde kullanılan boyaların karakteristik özellikleri (EPA, 1997) Tablo 2.1’de verilmiştir.



Şekil 2.2. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması

Tablo 2.1. Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Boyaların Karakteristik Özellikleri (EPA, 1997)

| Boya Sınıfı | Tanımı                                                             | Metodu                                                                       | Uygulanacağı Elyaf Tipi                     | Fikasyon ( % ) | Oluşturduğu Kirleticiler                                                                                                                                         |
|-------------|--------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|----------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Asit        | Suda çözünebilen anyonik bileşikler                                | Boya banyosu, silindir tekneler, devamlı boyama (halı)                       | Yün, naylon                                 | 80-93          | Renk, organik asitler, sabitlenemeyen boya artıkları                                                                                                             |
| Baz         | Suda çözünen, parlak boyalar                                       | Boya banyosu, silindir tekneler                                              | Akrilik, bazı polyesterler                  | 97-98          | N/A                                                                                                                                                              |
| Direkt      | Suda çözünen, anyonik bileşikler, selülozik elyafa direkt uygulama | Boya banyosu (yüksek ısıda sürekli boyama)                                   | Pamuk, rayon (suni ipek)-diğer selülozikler | 70-95          | Renk, tuz, kationik fikasyon kimyasalları, sabitlenemeyen boya artıkları, yüzey aktif maddeler, rearder ve apreleme maddeleri, köpük kırıcılar, düzgünleştirici, |
| Dispers     | Suda çözünmez                                                      | Boya banyosu (yüksek ısıda sürekli boyama)                                   | Polyester, azetat, diğer sentetikler        | 80-92          | Renk, organik asitler, taşıyıcılar, fosfitler, düzgünleştiriciler, köpük kırıcılar, ağartıcılar, parlaklaştırıcılar, dispers artlar, seyrelticiler               |
| Reaktif     | Suda çözünebilir, anyonik bileşiklerdir. En geniş, boya sınıfıdır. | Boya banyosu, silindir tekneler, fular soğuk besleme yöntemi, sürekli boyama | Pamuk, diğer selülozikler, yün              | 60-90          | Renk, tuz, alkalinite, sabitlenemeyen boya artıkları, yüzey aktif maddeler, köpük kırıcılar, seyrelticiler, apreleme maddeleri                                   |
| Vat         | Eski boyalar, kimyasal olarak daha kompleks, suda çözünmez         | Boya banyosu, bobinde boyama, sürekli boyama                                 | Pamuk, diğer selülozikler                   | 80-95          | Renk, alkalinite, oksidan ve maddeler, indirgen maddeler                                                                                                         |

- **Reaktif Boyar maddeler**

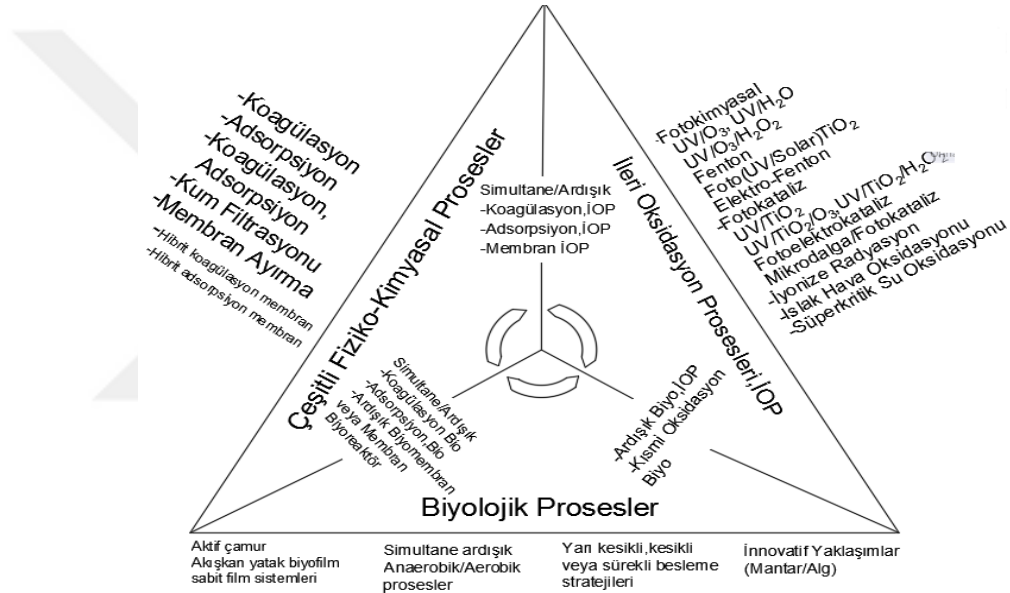
Reaktif boyarmaddeler 1956'da keşfedilen yeni tip boyarmaddelerdir. Tekstil endüstrisinde selülozik lif kaynaklı maddelerin boyanması için sıklıkla kullanımı olan bir boya türüdür (Zollinger, 1991). Bu boya tipi, uygun koşullar sağlandığında elyaf ile kimyasal bağlantı kurarak, kovalent bağın oluşumuna neden olur ve yüksek oranda suda çözünebilir anyonik boyaları meydana getirir. Gerçek kovalent bağ oluşturmalarından dolayı elyaf üzerine kuvvetle tutunmaktadırlar. Karakteristik özellikleri ise basit ve küçük molekül düzeneğine sahip olmalarıdır. Molekül ağırlıkları ortalama 69-221 g/mol civarındadır. Küçük partikül özellikleri sayesinde elyafa hızlı bir şekilde geçmektedirler. (Zollinger, 1987). Reaktif boyaların yaklaşık %80'i azo kromojen kaynaklıdır. Bütün reaktif boyaların yapısını oluşturan kromofor ileten renklilik veren grup, moleküler çözünürlük sağlayan grup ve tepkimeye giren grup olarak üç ana gruptan meydana gelmektedir (Gezen, 2007). Reaktif boyalarının parlak renklere sahip olanları basit yapılarından dolayı, spektrumlarında dar ve yüksek pikler gösterir. En çok tercih edilenleride mavi, kırmızı, oranj ve sarı renklerin oluşturulması için kullanılmaktadırlar. Reaktif boyarmaddeler öncelikle selüloz bazlı lifler (pamuk, viskon, keten vb.) için geliştirilmişlerdir. Ancak son zamanlarda çok tercih edilmeside yün, ipek, orlon, akrilik ve karışımları için de kullanılmaktadır. Bu boyalar, parlak, has ve çok maliyetli boyalardır. Reaktif boyarmaddeler Türkiye tekstil boyama endüstrisinde en fazla tüketilen boyarmaddelerin başında gelmektedir. Pamuklu dokuma ve pamuklu örme kumaşların %80'i reaktif boyarmaddeler kullanılarak renkleri verilmektedir. Türkiye'de reaktif boyarmadde kullanımı yaklaşık olarak 5700 ton dolayındadır (Clarke ve Anliker, 1980).

### **2.3. Boyar Madde Giderim Yöntemleri**

Tekstil sanayisinden kaynaklanan başlıca tehlike teşkil eden çevresel sorunlar; su kütlelerine ve havaya olan salınımları ile enerji tüketimine neden olmalarıdır. Atıksu deşarjı ve yüksek miktardaki su kullanımı sektörün birincil çevre sorunlarının başında gelmektedir. Tekstil sanayisinde su, kirleticilerin arındırılmasında, boyama ve kimyasal apre işlemlerinde ve buhar üretiminin gerçekleştirilmesinde kullanılmaktadır. Üretim işlemleri gerçekleştirilirken ürün tarafından emilen ve kurutma gerçekleşirken buharlaşan su miktarı göz önünde bulundurulmaz. Deşarjın oluşturduğu en büyük sorunların başında bu suların kirletici yükünün fazla olması ve önemli çevresel sorunlara yol açmasıdır. Boyahane atıksularından rengin arıtımı, tekstil endüstrisinde karşılaşılan zorlukların başında gelmektedir. Tekstil atık sularının deşarj kriterlerini sağlaması için kullanılan yöntemler fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtımı içermektedir (Nunn, 1979; Erdik, 2001).

Üretim ve kullanım aşamasında ortaya çıkan boyarmadde oranı göz önüne alındığında renkli atık suların çevresel açıdan oluşabilecek problemlerin önemi ortaya çıkmaktadır. Renkli atık suların doğrudan alıcı ortama verilmesinin anaerobik şartlarda toksik-karsinojenik aromatik aminlerin oluşması gibi çevresel olayların oluşumunun yanında estetik olarak çevreye zarar vermesi gibi etkisi de vardır.

Renk giderimi aşamalarının hızı ve uygulanabilirliği tekstil endüstrisindeki başlıca sorunlardandır. Arıtım süreçlerinin seçimde, işletme ve tesis masrafları, arazi gereksinimi, atık su karakteristiği farklılıklara karşın istenilen çıkış suyu değerlerinin sağlanması gibi hususlar göz önüne bulundurulmalıdır (Yusuf, 1998). Çünkü atık suyun karakteristik özelliğine göre kullanılacak arıtma prosesleri de farklılık göstermektedir. Boyar madde içeren atıksuların arıtımında kullanılan proseslerin diyagramı Şekil 2.3’de verilmiştir.



Şekil 2.3. Boyar madde içeren atıksuların arıtımında kullanılan prosesler diyagramı (Hai vd., 2007)

Atıksuların arıtımı için çoğunlukla aktif çamur sistemi ve kimyasal çöktürme uygulanmaktadır.

Arıtım aşamaları dört basamaktan oluşur:

1. Ön arıtma (dengeleme, nötrleştirme ve dezenfekte etme)
2. Birincil arıtma (kumaş-iplik parçalarından arıtılması, flotasyon ve çöktürme)
3. İkincil arıtma (fiziksel/kimyasal arıtım ve biyolojik oksidasyonla organik yükün indirgenmesi)
4. Tersiyer arıtma (Adsorbsiyon, kimyasal oksidasyon, elektroliz, ters ozmoz yöntemleriyle boyanın giderilmesi) (Margesin vd., 2001).

### 2.3.1. Fiziksel Yöntemler

- **Adsorpsiyon:** Adsorpsiyon maliyet açısından ekonomik bir yöntemdir. Bu proseste boya/sorbent arasında meydana gelen olaylar, adsorbanın yüzey alanına, tanecik boyutuna, sıcaklığına, pH ve temas süresine bağlıdır. Adsorpsiyonda kullanılan en önemli yöntem aktif karbon yöntemidir. Yöntemin verimini belirlerken dikkat edilmesi gereken hususlar kullanılan karbonun tipi ve atıksuyun bileşimi olarak belirlenebilir. Aktif karbon pahalı bir malzemedir bundan dolayı tekrar kullanımı, rejenerasyonun sağlanması ya da ucuz bir adsorbat tercih edilmesi önem taşımaktadır. Bu maddelere örnek olarak ağaç kırıntıları, uçucu kül, silika jel, mısır koçanı, doğal killeri verilebilir. Bu maddelerin ucuz ve elde edilebilir oluşu adsorpsiyonu cazip kılmaktadır (Kocaer ve Alkan ,2002).
- **Membran Filtrasyonu:** Bir katı-sıvı ayırma tekniğidir. Son zamanlarda sıklıkla tercih edilen bir yöntemdir. Bunun nedeni yüksek verimli arıtılmış su ve bunu sağlamak için küçük alan ihtiyacı, kolay işletilebilirlik, kolay kurulum, patojen giderimi düşük çamur ve enerji sarfıyatı sayılabilir. Bu avantajlarının yanında en önemli dezavantajı olarak membran filtrelerinin tıkanması gösterilebilir. Çoğunlukla biyolojik arıtma proseslerinde bu prosesin kullanımını sınırlandıran en önemli faktör atıksuyun çözünmüş ya da askıda bulunan biyomateriyalleri içermesidir. Bu maddelerin varlığı membran gözeneklerinin çabuk tıkanmasına yol açmaktadır (İmer vd. 2009).

Membran ayırma işlemleri aynı anda atıksuyun rengi ve KOI/BOI azaltması, boyar maddeleri hidrolize ve boyamaya yardımcı maddelerin ayrılmasını sağlamaya olanak sunar. Membran tercihi atıksuyun bileşimine bağlıdır (Babu vd., 2007).

- **İyon Değişimi:** Bu yöntemin her kirletici boya tipine uygunluğunun olmaması dolayısıyla kullanımı kısıtlıdır. Yöntemde atıksu iyon değiştirici reçineler üzerinden geçerek değişim bölgelerindeki doygunluğa ulaşmasıyla son bulur. Bu şekilde atıksudaki anyonik ve katyonik boyaların uzaklaştırılması sağlanabilir. Bu yöntemin dezavantajı ise maliyet yönünden ekonomik olmayışı ve dispers boyalarda etkili olmayışıdır (Robinson vd., 2001).

### 2.3.2. Kimyasal Yöntemler

Kimyasal prosesler en çok kullanılan yöntemlerden biri olmuştur. Bunu asıl sebebi istenilen dozda kullanımının olması ve atıksuda oluşan değişimleri tolere etme kapasiteleridir. Tekstil endüstrisi atıksularında gerçekleştirilen kimyasal yöntemler; oksidasyon, ozon, elektrokimyasal yöntem, fotokimyasal yöntem, kimyasal çöktürmeyi içermektedir (Yılmaz, 2010).

• **Oksidasyon:** Bu arıtma yönteminin mekanizması boyarmadde molekülündeki aromatik halkanın kırılması ve dolayısıyla atıksudaki rengin gideriminin sağlanmasına dayanmaktadır (Kocaer ve Alkan, 2002). Kolay uygulanması açısından kimyasal yöntemler arasında sık kullanılan uygulamadır. Bunun nedeni ise kullanımının kolay oluşudur.

Oksitleyici madde olarak ozon, hidrojen peroksit, oksijen, permanganat, klor ve hipoklorit, kloroksit gibi güçlü oksidasyon maddeler kullanılmaktadır (Yusuf, 1998).

Aktif çamur oluşumunun ardından çeşitli kimyasal çöktürücüler kullanılarak bu boyalar ayrıştırılır. Çöktürme prosesinde maliyetin yüksek oluşu ve işlemin ardından yüksek oranda aktif çamurun oluşması dezavantaj olarak değerlendirilmektedir.

• **Ozon İle Renk Giderimi:** Ozon ile arıtım çalışmaları 70'li yıllarda oluşturmaya başlanmıştır. Ozon etkili bir oksitleyici maddedir. Ozon, boyarmaddelerin kimyasal içeriğinde bulunan ve renk veren azo, sülfino, metal kompleks gibi kimyasal bileşiklerin oksidasyonu sağlayarak renk giderir. Yapılan çalışmalarda ozonlama yapılarak yüksek oranlarda renk giderilmiştir. Boyanın cinsi atıksudaki renk gideriminin verimini etkilemektedir (Robinson vd., 2001).

Ozon renk gidermede verimlidir ve büyük hacimlerde de kullanışlıdır. Yüksek kararsızlığına rağmen iyi bir yükseltgen olan ozon tekstil yaşı proseslerin oluşturduğu atık suların içerdikleri yüzey aktif maddeler ve taşıyıcıların arıtılmasında sağlamaktadır. Boya içeren atık sulara uygulanan miktar, rengin yoğunluğuna bağlıdır ve zararlı ara ürünlerin oluşumuna neden olmaz. Ozonlamanın dezavantajı ise ömrünün kısa olmasına bağlı devamlı olarak ozon maddesinin sisteme verilmesi maliyetin artmasına ve yüksek oranda atık çamurun oluşmasına neden olmaktadır (Başer vd., 1990 ; Robinson vd., 2001).

• **Elektrokimyasal Yöntem İle Renk Giderimi:** 90'lı yılların ortalarında geliştirilen bu yöntem elektrokimyasal bir reaktör, bir anot, bir katot, bir iletken elektrolit ve güç kaynağından meydana gelmektedir. Anotta yük reaktif türlerden elektroda iletilmesiyle oksidasyonun gerçekleşmesini sağlar. Katotta ise yük reaksiyonu oluşturan türlere bağlanarak oksidasyon durumunda azalmaya sebebiyet verir (Vlyssides vd., 2000).

Elektrokimyasal metodunun, atık suların boya gideriminin de verimli bir şekilde kullanılması önemli avantajlara sahiptir:

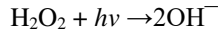
-kimyasal madde kullanımı çok azdır veya hiç bulunmamaktadır.

-işlem sonunda çamur oluşumu bulunmamaktadır.

-ekonomik ve etkili giderim verimi sağlar.

-işlem esnasında renk giderimin veriminde ve dirençli kirleticilerin giderilmesinde etkili bir yöntem olarak kullanılır. Yöntemin en önemli dezavantajı tehlikeli bileşikler oluşturma olasılığıdır.

• **Fotokimyasal Yöntem:** Bu yöntem boyarmadde moleküllerini, hidrojen peroksit içeriği ve UV radyasyonu ile CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O'ya dönüştürmektedir. İndirgenmesi yoğun miktarda konsantrasyonu bulunan hidroksil radikallerin meydana gelmesiyle oluşmaktadır. UV ışını hidrojen peroksiti harekete geçirerek iki hidroksil radikali oluşturur (Robinson vd., 2001). Bu aşamalarda organik maddenin kimyasal oksidasyonu gerçekleşir. Fotokimyasal çalışmalar gerçekleştirilirken UV radyasyonu çoğunlukla civa ark lambalarıyla yapılmaktadır.



• **Kimyasal Çöktürme:** Koagülasyon askıda ve kolloidal halde bulunan karışım içindeki yüklü moleküllerin zıt yüklü iyonlarla karşılaşması ve nötralize olması ile toplanıp çökmesi işlemi olayıdır. Flokülasyon ise bu yumakların daha büyük yumaklar haline gelmesi işlemidir. Alüminyum ve demir tuzları sık kullanılan maddelerdir. Koagülasyon ve flokülasyon işlemlerinin meydana gelmesi için üç aşama oluşması gereklidir. Bunlar; hızlı karıştırma, yardımcı koagülant ilavesi ve yumakların çökmesinin sağlanmasıdır. Bu işlemlerin gerçekleştirilmesi için en önemli parametreler pH ve optimum koagülant dozunun belirlenmesidir (Özyonar ve Karagözoğlu, 2011).

• **Fenton Prosesi:** Biyolojik olarak basit son ürünlere parçalanması zor olan kompleks organik bileşiklerin gideriminde tercih edilirler. Bunun yanısıra fenton prosesleri işletiminin kolay olması ve geniş sıcaklık aralıklı olması tercih sebeplerindendir.

### 2.3.3. Biyolojik Yöntemler

Biyolojik arıtım, endüstriyel proseslerden çıkan atıksuları alıcı ortamlara transfer edilecek olan organiklerin gideriminde kullanılan bir prosestir. Biyolojik arıtım yöntemleri, tekstil endüstrisi atık sularında kullanılan fiziksel ve kimyasal yöntemlere göre daha az maliyetle her boya için uygulanabilme özelliğine sahiptir. Biyoteknolojik metodları ön plana çıkmasındaki neden birçok boya türünün atıksudan arındırılmasında mikroorganizma türlerinin veriminin yüksek olmasıdır. Biyolojik arıtım sistemlerinde fiziksel ve kimyasal yöntemlerle kıyaslandığında daha az miktarda çamur oluşumu, maliyetinin düşük olması ve alıcı ortamlarda toksik yan ürünleri oluşturmaması gibi özellikleri bu yöntemin tercih edilmesini sağlamaktadır (Başer vd., 1990; Bozdoğan, 1984; Robinson vd., 2001).



• **Aerobik Yöntem:** Tekstil endüstrisi kaynaklı atık sular, pH dalgalanmalarına karşı duyarlılığı fazla olduğundan biyolojik arıtım tesislerinde önemli zorluklar oluşturmaktadır. Aerobik arıtmada aktif çamur sık kullanılan yöntem olarak tercih edilmektedir. Aktif çamur sistemi dört aşamada meydana gelmektedir; dengeleme, havalandırma, çöktürme ve dezenfeksiyon süreçlerini kapsamaktadır. Aktif çamur suda çözünmüş ya da kolloidal olarak bulunan maddelerin mikroorganizmalar yardımıyla çökebilir biyolojik floklar oluşmasına bağlıdır ve havalandırma havuzu içindeki mikroorganizmalar kolloidal ve homojen olarak dağılımını gerektirmektedir. Biyolojik arıtım mekanizması, havalandırma yapılarak organik maddelerin askıda bulunan mikroorganizmalar tarafından parçalanmasıyla oluşmaktadır. Mikroorganizmaların organik maddeleri oksitlemesiyle organik maddeler ya okside olur ya da biyokütleyle dönüşerek arıtım gerçekleştirilir. Arıtma verimine etki eden en önemli unsurlardan bir tanesinde ortamdaki mikroorganizma varlığıdır. Mikroorganizma varlığının sağlanması amacıyla atıksudan bir miktar biyokütle atılırken bir kısımda havalandırma ünitesine geri verilir ve buradaki sistem döngüsü devamı sağlanır. Aktif çamur sürecinde bakteri varlığı önemli bir yere sahiptir, çünkü organik maddelerin parçalanmasını sağlamaktadırlar. Arıtma sistemlerinde filamentli bakteriler sıklıkla kullanılır. Suda iyi çözünen bazik, direkt ve bazı azo boya gibi ayrıştırılması zor olan atıkların olması durumunda mikroorganizmalar bu tür bileşikleri biyolojik olarak indirgeme işlemi yapamamaktadır. Bundan dolayı boyanın bir kısmını adsorbe ederek atık sudaki rengi almakta ve renk giderimi sağlanabilmektedir (Banat vd., 1996).

Atıksuda flok halde bulunan bakteriyel kütle sürekli karışımı yapılan ve hava verilen bir havuzda atık su ile geri beslenerek organik maddeleri karbondioksit ve suya kadar parçalarlar. Atık sudaki, mikroorganizma kütlelerinin artmasını ve kirleticilerin giderilmesini sağlamak için biyokütlenin ihtiyacı olan azot ve fosfor ortamda eksik ise eklenmelidir. Organik yükü fazla olan atık suların arıtımının sağlanması amacıyla enerji gerekliliğinin fazla gerekmesinden dolayı direk aerobik yöntem kullanılmamalıdır. Organik yük bakımından fazla olan sulara birincil arıtım olarak anaerobik arıtım uygulanmalı ikicil olarak aerobik arıtım gerçekleştirilmelidir. Sentetik boyaların aerobik şartlar altında mikrobiyal olarak indirgenmeye karşı direncinin bulunmasının nedeni boya malzemelerinin, kimyasal ve ışık kaynaklı oksitleyici etkileri sonucunda, renklerinin solmasını engelleyecek şekilde üretilmeleridir. Boyar maddelerin aerobik biyolojik olarak parçalanmasının önüne geçen diğer bir faktör ise molekül ağırlıklarının yüksek olması ve hücre zarından geçişlerinin zor olmasıdır. Bazı boyar maddelerin aerobik olarak parçalanabileceğini belirlemek amacıyla bazı çalışmalarda yapılmıştır. Odunsu bitkilerin yapısında bulunan, polimer lignini ve ksenobiyotik maddelerin parçalanmasını sağlayabilen beyaz çürükçül küf mantarı *Phanerochaete chrysosporium*'un, lignin peroksidaz, manganaze bağlı peroksidaz gibi enzimlerin kullanılmasıyla boyar maddeleri indirgeyebildiği belirlenmiştir (Burkinshaw vd., 1994). Ancak beyaz çürükçül mantarların, ligninolitik enzimlerin düşük

pH değerlerinde de (pH= 4.5 -5) çalışabilmesi ve atık sularda bulunma ihtimalinin düşük olması, alkol maddelerine gereksinim duyulması gibi dezavantajları bulunmaktadır (Kaptan vd., 2000).

• **Anaerobik Yöntem:** Bu yöntemin gerçekleşebilmesi için oksijensiz bir ortama ihtiyaç duyulmaktadır. Boyar maddelerin anaerobik parçalanması için, aerobik ortamda parçalanamayan, molekül ağırlıkları yüksek olan reaktif ve azo boyar maddelerde etkilidir. Bu yöntemle tekstil atıklarının büyük bir kısmı klasik yollarla arıtımı gerçekleştirilemeyen azo boyalar ve diğer suda çözünen boyaların giderimi sağlanır. Bu işlem oksidasyon ve redüksiyon mekanizmalarının oluşmasıyla gerçekleşir. Anaerobik ortamda renk arıtımının sağlanması için biyokütlenin ihtiyacı olan karbon kaynağı eksikliği oluşumunda ortama ilave karbon verilmesi gerekmektedir. Bu ilave karbonun metan ve karbondioksit indirgenmesi sonucunda elektronlar oluşur ve ortamda reaktif boyayı kullanarak azo bağını indirgemektedir. Anaerobik sistemin çalışması sırasında biyogaz oluşmaktadır. Oluşan biyogaz ısı enerjisi ile güç kaynağı olarak kullanılmaktadır ve enerji maliyetini düşürmektedir bu durum sistemin en önemli avantajıdır. Birçok atık su arıtımında kullanılabilmesi ve verim açısından olumlu sonuçların alınması, enerji gereksiniminin düşük olması, hatta enerji üretebilmesi, düşük teknolojik yardımla çalışabilmesi ve maliyetinin az olması gibi avantajları da bulunmaktadır. Kullanılan alet ve mekanik donanımı bakımından aerobik arıtmaya göre daha az maliyetlidir. Aerobik olarak arıtım zorluğu yaşanan ya da yükün azaltılması amaçlanan atıksularda anaerobik arıtım verimi arttırmak açısından bir ön arıtım aşaması olarak kullanılabilir. Anaerobik indirgenme sonucu oluşan bazı aromatik aminler sitotoksik, mutajenik ve kanserojen etkisi olabileceğinden sonraki aşamalarda ikincil bir arıtım gerektirebilir.

• **Biyosorpsiyon:** Atıksudan kimyasal maddelerin mikrobiyolojik kütleler tarafından adsorpsiyonu ya da küttelede birikimi olan biyosorpsiyon olarak adlandırılmaktadır. Ölü mikroorganizmaların, maya ve mantar türleri boyar madde içeren atık suların renginin arıtılması aşamalarında kullanımı yaygındır. Tekstil boyalarının geniş kimyasal içerikleri nedeniyle mikroorganizma yapısı boyanın kimyasına ve mikrobiyal kütlenin kimyasına dayanarak muamele edilmelidir. Bu bilgiden yola çıkarak kullanılan mikroorganizmaların cinsine ve boyaya bağlı olarak farklı bağlanma hızları ve kapasiteleri göz önünde bulundurulmalıdır. Atıksudaki boyar madde oranının yüksek olması ve çok toksik olması durumunda biyosorpsiyon yöntemi avantajlı olarak kabul edilmektedir (Robinson vd., 2001).

### 3. ADSORPSİYON

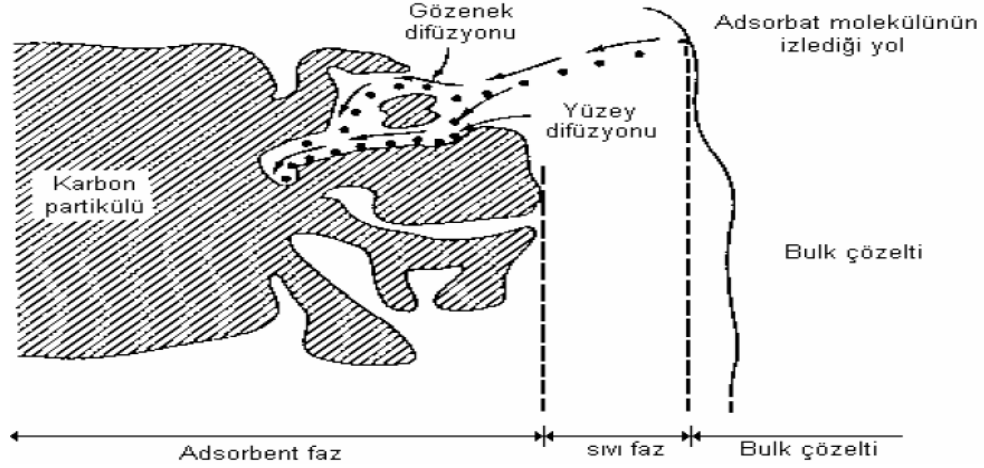
Adsorpsiyon yöntemi, bir maddenin bir yüzey veya ara kesitinin üzerinde tutunması ve derişiminin artması işlemidir. Adsorpsiyon işleminin gerçekleşmesi iki farklı faz kullanılarak oluşur. Bu işlem sıvı-sıvı, gaz-sıvı, gaz-katı, sıvı-katı gibi iki farklı fazın ara kesitinde oluşmaktadır (Kayacan, 2007).

Adsorpsiyonda maddeleri yüzeyine bağlayan maddeye adsorplayıcı veya adsorban, adsorpsiyona uğrayan maddeye ise adsorplanan veya adsorbat olarak adlandırılmaktadır. Adsorpsiyonla tutulan maddelerin yüzeyden ayrılması işlemine ise desorpsiyon denilmektedir. Yüzeyde tutulan maddelerin katı içerisine yayılmasına ise absorpsiyon adı verilmiştir. Absorpsiyon ve adsorpsiyonun aynı anda meydana geldiği durumlara sorpsiyon denir. Adsorpsiyon yüzeyde tutulma olarak tanımlanırken, absorpsiyon moleküllerin katı içinde homojen bir dağılım sağlanması olarak tanımlanır (Aksoy, 2012).

Sulu çözeltilerde oluşan adsorpsiyonda katı-sıvı fazların birbiriyle teması sonucu gerçekleşmektedir. Adsorplayıcı olan katı, hem çözüneni hemde çözücüyü adsorplayabilmektedir. Sadece çözünen maddenin adsorplandığı durumlara pozitif adsorpsiyon, hem çözünen maddenin hem de çözücü maddenin adsorplandığı durumlara ise negatif adsorpsiyon adı verilmektedir. Negatif adsorpsiyonda çözeltinin derişim oranı artmaktadır (Kipling, 1965).

Adsorpsiyon olayının gerçekleşmesi açısından aşağıda belirtilen bu 4 aşama oluşmalıdır. Bu aşamalar şu şekildedir:

1. Kirletici madde, çözelti içerisinden adsorban molekülünü çevreleyen su tabakası sınırına doğru geçer.
2. Kirletici madde, çözelti içerisinden katı yüzeyine (yüzey sınır tabakasına) doğru geçer. Bu olaya “film difüzyonu” denilmektedir.
3. Daha sonra kirletici maddenin, sınır tabakasına geçişi sağlanarak, adsorban yüzeyindeki (yüzeyin gözenekleri içindeki makro ve mikro polarlarındaki) bağlama noktalarına bağlanır. Meydana gelen bu olaya da “gözenek difüzyonu” denilmektedir.
4. İşlemin son aşamasında ise adsorpsiyon olayı gerçekleşir. Gözenek ve kapiler yüzeylerinde bağlanma oluşur. Adsorpsiyon hızını arttırmak için, kirleticinin bulunduğu çözelti uygun bir şekilde karıştırılması ile adsorban-çözelti sınır tabaka kalınlığını inceltir ve difüzyon ile taşınımı hızı arttırır. Ancak karıştırma işlemi, adsorbanın gözeneklerinde bulunan difüzyon hızına etki etmemektedir (Awwa, 1999). Adsorban içerisinde ve yüzeyinde oluşan gözenek ve film difüzyonu Şekil 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.1. Adsorban içerisinde ve yüzeyinde meydana gelen gözenek ve film difüzyonu (Bozkan, 2012)

### 3.1. Adsorpsiyon Çeşitleri

Adsorpsiyon olayının gerçekleşmesinde iki etkili kuvvet vardır. Bunlardan birincisi, çözünmüş maddenin çözünürlük derecesine bağlıdır. Madde çözücü içerisinde çözünürse yani hidrofilik özelliklere sahipse, sulu çözeltiden o kadar az adsorbe olmaktadır. Eğer suyu sevmeyen bir madde yani hidrofobik özelliklere sahip ise çözücü içerisinde çözünmez ve iyi adsorbe olur. Adsorpsiyon olayında ikinci etkili kuvvet sıvının katıya olan bağlanma oranıdır. Adsorpsiyon mekanizması kullanılmasının belirlenmesinde, sıvının adsorbana doğru elektriksel çekimi, Van der Waals çekimi ve kimyasal yapı gibi faktörler etkilidir (Fakı, 2007).

#### a) Fiziksel Adsorpsiyon

- Adsorpsiyon olayında katı yüzey ile adsorplanan madde arasında Van Der Waals kuvvetleri bulunuyorsa bu olay fiziksel adsorpsiyon olarak geçmektedir. Fiziksel adsorpsiyonun genel özellikleri:
- Adsorbe olan madde katı yüzeyinde herhangi bir yere tutunmamıştır yalnızca yüzey üzerinde hareket etmektedir.
- Düşük sıcaklıklarda oluşmaktadır ve sıcaklık artışıyla adsorpsiyon hızında azalma meydana gelir.
- Ayırma işlemi hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir.
- Tek tabakalı veya çok tabakalı olarak oluşabilir.
- Adsorpsiyon dengesi termodinamik bakımdan tersinirdir. Yani adsorplanan maddenin adsorban yüzeyini bırakması, desorpsiyonu mümkündür.
- Düşük adsorpsiyon ısıyla karakterize olurlar. (5-10 kcal/gmol)
- Özellikle düşük derişim aralıklarında yapılması planlanan adsorpsiyon olaylarında tercih sebebidir; (Uzunoğlu, 2014; Kayacan, 2007).

## b) Kimyasal Adsorpsiyon

Adsorban ile adsorbat arasında kimyasal bağlanmanın olduğu adsorpsiyondur (Fakı, 2007). Katı yüzey ile tanecikler arasında kimyasal bağ ve genellikle de kovalent bağ oluşmasıyla meydana gelmektedir. Kimyasal adsorpsiyonun genel özellikleri:

- Adsorban ile adsorbat arasında kimyasal bağ oluşumu meydana gelir.
- Gerçekleşmesi için yüksek sıcaklık gereklidir ve sıcaklık artışıyla adsorpsiyon hızında da artma gözlemlenir.
- Adsorpsiyon ısısı yüksektir (10-100 kcal/gmol).
- Kimyasal adsorpsiyon hızını aktiveleşme enerjisinin yüksek oluşu belirler.
- Tersinmezdir ve desorpsiyonu zordur (Uzunoğlu, 2014).

Fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyonun kıyaslanması Tablo 3.1’de verilmiştir.

**Tablo 3.1.** Fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyonun kıyaslanması (Ustabaş, 2016)

| PARAMETRE         | FİZİKSEL ADSORPSİYON                                            | KİMYASAL ADSORPSİYON                                              |
|-------------------|-----------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| Adsorban          | Tüm katı maddeler                                               | Bazı katı maddeler                                                |
| Adsorbat          | Kritik sıcaklığın altındaki gazlar, sıvılar ve çözünmüş katılar | Bazı kimyasal reaktif maddeler, Çözünmüş katılar                  |
| Sıcaklık Sınırı   | Düşük sıcaklık                                                  | Yüksek sıcaklık                                                   |
| Adsorpsiyon Isısı | Düşük                                                           | Yüksek                                                            |
| Hız               | Çok hızlı                                                       | Sıcaklığa bağlı değişim                                           |
| Desorpsiyon       | Yüksek dönüşüm                                                  | dönüşümsüz                                                        |
| Bağ Kuvvetleri    | Moleküller arasında (Van der Waals)                             | Moleküller içinde (kimyasal bağlar)                               |
| Entalpi Etkisi    | Daima ekzotermi, Yoğunlaşma derecesinde                         | Çoğunlukla ekzotermik, Reaksiyon ısıları derecesinde              |
| Önem              | Yüzey alanı ve gözenek boyutunun tayini                         | Yüzey-reaksiyon ifadelerinin derecesi ve aktif merkez alan tayini |

### c) Değişim Adsorpsiyonu

Değişim adsorpsiyonunda adsorbat ile yüzey arasında elektriksel çekim kuvvetlerinin etkisi ile oluşmaktadır. Negatif yüklü adsorbanın, pozitif yüklü adsorbata elektriksel çekim ile adsorpsiyon veriminin artışında etkili olmaktadır. Elektriksel yükü yüksek olan iyonlar ve küçük çapa sahip iyonlar daha iyi adsorbe edilirler (Kayacan, 2007). Değişim adsorpsiyonu kapasite bakımından adsorpsiyona en yakın rakip olarak gösterilir. İkisinin ortak noktası, çözünen iyonların katı tarafından tutulmasının gerçekleşmesidir. İkisi arasındaki fark ise; adsorpsiyonun aksine iyon değişiminin stokiometrik özelliğe sahip olmasıdır (Uzunoğlu, 2014).

### 3.2.Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyon olayına etki eden çeşitli faktörler bulunmaktadır. pH, sıcaklık, adsorbanın yapısı, adsorbat ve çözücü özellikleri, temas süresi bunların başında gelmektedir.

**a. pH:** pH adsorpsiyon olayının gerçekleşmesinde en önemli faktör kabul edilmektedir. Çoğunlukla pH değerinin nötr olduğu durumlar adsorpsiyon hızının artmasını sağlamaktadır. Bunun sebebi  $H^+$  ve  $OH^-$  iyonlarının adsorplama kabiliyetlerinin oldukça yüksek olmasıdır. Ortamda fazla miktarda  $H^+$  ve  $OH^-$  iyonu bulunduğunda, bu iyonlar giderimi yapılması sağlanacak maddenin iyonları ile yüzeye bağlanma yarışına girerek adsorpsiyon hızını azaltmasında etkili olacaktır (Kayacan, 2007). Ayrıca asidik ve bazik bileşiklerin iyonlaşma derecesi de adsorpsiyonu etkilemektedir. Özellikle sulu çözeltilerden organik kirleticilerin adsorplanması, pH azaldıkça artma durumu oluşmaktadır (Ustabaş, 2016).

**b. Sıcaklık:** Sıcaklık adsorpsiyon hızı üzerine etki etmektedir. Adsorpsiyon olayı genellikle ısı veren yani ekzotermik tepkime şeklindedir. Bu sebeple sıcaklığın azalması ile adsorplanan miktar artar. Adsorpsiyon olayının endotermik olduğu durumlarda ise sıcaklığın artması ile adsorplanan miktar artar (Aksoy, 2012).

**c. Adsorban Özellikleri:** Adsorpsiyon olayında giderimin oluşması istenen yüzeye sahip adsorbanın çeşitli özelliklerinin olması beklenir. Bu özellikler:

- Geniş yüzey alanına ve gözenek büyüklüğüne sahip olmalıdır
- Toksik madde içermemelidir
- Ucuz ve kolay bulunabilir olmalıdır
- Adsorbatlarla reaksiyona girmeli ve fonksiyonel gruplar bulundurmamalıdır
- Adsorpsiyonda kullanılabilirliği açısından bilimsel olarak kanıtlanmalıdır (Ustabaş, 2016).

**d. Adsorbat ve Çözücü Özellikleri:** Adsorpsiyonda giderimi yapılacak maddenin yani adsorbatın sahip olması gereken en önemli özellikler; tanecik boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapısının olmasıdır. Bu özellikler mevcut olduğu takdirde adsorpsiyon artışı sağlanır. Genel olarak, çözünen maddenin adsorpsiyon hızı ile sıvı haldeki çözünürlüğü arasında ters bir bağlantı vardır. Çözünürlüğün artması çözücü-çözünen bağıni kuvvetlendirir ve adsorpsiyon azalır (Uzunoğlu, 2014).

**e. Temas Süresi:** Adsorpsiyon uygulamaları yapılırken, başlangıçta adsorbanın sahip olduğu geniş yüzey alanı sebebiyle adsorplama miktarı yüksek olmaktadır. Sürenin ilerlemesiyle yüzey alanındaki azalma ile adsorpsiyon hızında da yavaşlama meydana gelir. Dış yüzeyin kaplanması durumunda doygunluk oluşur ve adsorplama dış tabakada değil adsorbanın gözeneklerinde gerçekleşir ayrıca iç yüzey kapasitesinin azlığı artan temas süresi, adsorplamanın azalmasını meydana getirir. Optimum temas süresine göre gözeneksiz adsorbanlarda kısa sürede, gözenekli adsorbanlarda ise daha uzun sürelerde ulaşılmaktadır (Göze, 2013).

### 3.3.Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon olayı bir denge durumudur. Çözeltili belirli miktardaki bir adsorban ile muamele edildiğinde, çözeltide adsorplanan madde konsantrasyonu, adsorplanan maddenin yüzeyindeki derişimle dengeye ulaşınca kadar azalır. Adsorpsiyon denge durumuna gelince, tutulan maddenin çözeltideki derişimi aynı kalmaktadır. Bu durumda adsorpsiyon hızı desorpsiyon hızına eşit olur. Denge durumundan sonra çözeltide geride kalan boyar madde konsantrasyonuna karşı, birim adsorban ağırlığında adsorplanan çözünen miktarı grafiğı yapılarak adsorpsiyon izotermi değeri bulunur (Fakı, 2007).

Adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon sistemlerinin tasarımında büyük önem taşır. Genel olarak izotermi adsorban ile adsorbat arasındaki etkileşimin nasıl gerçekleştiğini gösterir. Ayrıca adsorbanın atıksuyu arıtmada ekonomik olup olmayacağını, adsorbanın adsorbe edebileceğı en yüksek kirletici miktarının, adsorplayıcı içindeki adsorbanın ömrünün belirlenmesinde de kullanılır (Bozkan, 2012; Kayacan, 2007).

Birçok adsorpsiyon izotermi çalışması yapılmıştır ve bu izotermi derecelerini belirlemek amacıyla formüller geliştirilmiştir. Kullanılan izotermi arasında en yaygınları Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermi'dir. Adsorpsiyon olayının hangi izoterm ile daha iyi yorumlanabileceğini belirlemek için deneysel veriler bütün izoterm denklemlerinde yerine konulur ve grafik elde edilir. Bu veriler sonucunda oluşan grafiklerin korelasyon katsayılarına bakılır. Korelasyon katsayısının  $R^2=0,95$  'den büyük olduğu ve doğrusal bir grafiğın olduğu izoterm o adsorpsiyonun uygun şartlarda meydana geldiğini gösterir. Fakat bir veya birden fazla izoterm uygunluğuna da rastlanabilir (Kayacan, 2007).

### 3.3.1. Langmuir İzotermi

Langmuir izotermi adsorpsiyon olayının matematiksel eşitlikleri gösteren en önemli izotermilerdendir. 1932 yılında yüzey kimyası çalışmaları yapmaya başlayan Amerikalı bilim adamı Irving Langmuir (1881-1957) tarafından 1916'da Langmuir izotermi bulunmuştur (Abak, 2008).

Langmuir izotermi denkleminde, denge durumunda adsorpsiyon ve desorpsiyon hızlarının eşit olduğu varsayımı bulunmaktadır. Langmuir izotermi çeşitli varsayımlar içerir.

Bu varsayımlar:

- Katı yüzeyindeki bütün noktalarda aynı adsorpsiyon aktivitesi görülür. Adsorpsiyon işlemleri aynı sisteme göre gerçekleşir. Yani yüzeyde homojen enerji bulunmaktadır.
- Adsorpsiyon dinamik bir denge halinde bulunmaktadır, bir “d<sub>t</sub>” zamanında adsorplanan gaz miktarı, katı yüzeyinden ayrılan gaz miktarına eşittir (Adsorpsiyon=Desorpsiyon).
- Adsorban tarafından adsorplanmış moleküller arasında etkileşim bulunmamaktadır. Bu sebeple birim yüzeyde adsorplanmış madde miktarının adsorpsiyon hızına etkisi bulunmamaktadır.
- Adsorpsiyon bir tabakada gerçekleşir ve adsorplayıcı yüzeyine bağlanan moleküllerin yoğun bir tabaka oluşturduğu andaki adsorpsiyon maksimum adsorpsiyondur.
- Desorpsiyon hızı yalnızca yüzeyde adsorplanan madde miktarına bağlıdır (Arslan, 2009; Savcı, 2005).

Langmuir izoterm 3.1 eşitliğinde 'de gösterildiği gibidir (Çalık vd.,1999):

$$q_{eq} = \frac{Q^0 K C_{eq}}{1 + K C_{eq}} \quad (3.1)$$

$C_{eq}$ : Denge halinde çözeltide kalan çözünen derişimi (mg/L)

$q_{eq}$ : Denge anında birim adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı (mg/g)

$K$ : Adsorpsiyon enerjisi ile ilgili Langmuir sabiti (l/mg)

$Q^0$ : Yüzeyde tek bir tabaka oluşturmak için adsorbanın birim ağırlığında adsorplanan çözünen miktarı (mg/g)

Langmuir denkleminin lineer bir şekli 3.2 eşitliğinde gösterilmektedir;

$$1/q_d = 1/Q^0 + (1/K \cdot Q^0) \cdot 1/C_d \quad (3.2)$$

Bu denklemden yola çıkılarak  $1/C_d$ 'ye karşılık  $1/q_d$  değerleri grafiği oluşturulur. Bu grafik doğrultusunda Langmuir sabiti  $K$  ve  $Q^0$  değerleri hesaplanmaktadır.



Tek tabakalı adsorpsiyonun gerçekleştiği heterojen adsorpsiyon sistemlerinde denge durumunu bu izoterm net olarak açıklayamaz. Langmuir izoterminin uygunluğunu tam olarak anlamak için  $R_L$  sabitine de bakılır. Langmuir izoterminin önemli özelliklerini boyutsuz sabit ayırma faktörü ( $R_L$ ) yardımıyla belirlenir ve bu sabitin 0-1 arasındaki değerleri adsorpsiyonda elverişlilik sağlandığını göstermektedir. Aşağıdaki 3.3 eşitliğinde  $R_L$  değerleri hesaplanmaktadır. Tablo 3.2’de  $R_L$  değerleri için izoterm tipleri verilmiştir (Aksu ve Yener, 2001; Başbüyük ve Forster, 2003).

$$R_L = 1 / (1 + b \cdot C_0) \quad (3.3)$$

$R_L$ : Langmuir izoterminin boyutsuz sabit ayırma faktörü

$C_0$ : Başlangıç çözünen derişimi (mg/L)

$b$  (K): Langmuir izoterm sabiti (l/mg)

**Tablo 3.2.**  $R_L$  (Dağılma) Sabiti Değerleri ve İzoterm Tipleri

| <b><math>R_L</math> (Dağılma Sabiti)</b> | <b>İzoterm Tipi</b> |
|------------------------------------------|---------------------|
| $R_L > 1$                                | Uygun Olmayan       |
| $R_L = 1$                                | Lineer              |
| $0 < R_L < 1$                            | Uygun               |
| $R_L = 0$                                | Tersinmez           |

### 3.3.2. Freundlich İzotermi

Freundlich izotermi, adsorpsiyon için tanımlanan en eski modellerden biri olan ve tek tabaka oluşumuyla sınırlandırılmayan modeldir. Freundlich’e göre “bir adsorbanın yüzeyinde bulunan adsorplama yüzeyleri heterojendir yani farklı türde adsorplama alanları bulunmaktadır”. Freundlich izotermi, heterojen yüzey tabakasında adsorpsiyon ısısının ve ilgisinin eşit olarak dağılmadığı, çok tabakalı adsorpsiyon için uygulanabilmektedir. Freundlich eşitliği 3.4 formülüyle açıklanır (Dağdelen, 2012; Uzunoğlu, 2014):

$$q_d = K_f \cdot C_d^{(1/n)} \quad (3.4)$$

$K_f$ : adsorbanın adsorplama kapasitesi ile ilgili Freundlich sabiti (mg/g) (L/mg)<sup>1/n</sup>

$n$ : adsorpsiyon yoğunluğu,  $1/n$  ise adsorpsiyon kuvvetidir.

Freundlich izotermi sabitlerini bulabilmek için eşitlik 3.5’den yararlanılır.

$$\ln(q_d) = \ln K_f + 1/n \cdot \ln C_d \quad (3.5)$$

Eşitlik 3.5'den yola çıkılarak  $\ln C_d$ 'ye karşılık  $\ln q_d$  grafiği oluşturulur ve elde edilen doğrunun eğimi ile kayma noktasından  $K_f$  ve  $n$  sabitleri belirlenir.

Bu eşitlikte  $K_f$  ve  $n$  değerleri sıcaklık, adsorban ve adsorplanan maddeye göre belirlenmektedir.  $n$  sabiti değeri 1'den büyük olması gerekmektedir. Bu durum ( $n>1$ ) gerçekleştirilen adsorpsiyon işleminin elverişli olduğunu hakkında bilgi verir (Arslan, 2009).  $K_f$  değeri, adsorpsiyon kuvveti ile bağlantılıdır.  $C_d$  ve  $1/n$  değerlerinin sabit olması,  $K_f$  değerinin yüksek olması ile adsorplanan miktar ( $q_{den}$ ) yüksek olacaktır. Bu izoterminden elde edilen sonuçlar doğrultusunda, heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermine göre daha iyi olduğu sonucuna varılır (Uzunoğlu, 2014).

### 3.3.3. Temkin İzotermi

Temkin izotermi adsorban-adsorbat arasındaki etkileşimin adsorpsiyon üzerindeki farklı etkilerini ifade etmekte ve çeşitli varsayımları yorumlamakta kullanılır. Bu varsayımlar:

- Adsorbanın yüzeyindeki boşluklar adsorplanan madde ile doygunluğa ulaşınca, adsorpsiyon enerjisinde doğrusal olarak azalma meydana gelmektedir.
- Adsorpsiyon yüzeyi birbirleriyle etkileşen birçok parçadan oluşur ve her bir parça kendi içerisinde homojen yapıya sahiptir ve Langmuir izoterm modelinin özelliklerini taşır. Fakat, adsorbanın her bir parçası farklı adsorpsiyon enerjisi ile açıklanmaktadır.

Bu izotermde adsorpsiyon enerjisindeki azalmanın Freundlich eşitliğindeki gibi üstel olmadığı, doğrusal olduğu kabul edilmektedir (Dağdelen, 2012).

Temkin izotermi aşağıdaki 3.6 eşitliğiyle tanımlanabilir (Bozkan, 2012):

$$q_d = \frac{R_T}{b} \ln(a_t \cdot C_d) \quad (3.6)$$

Bu eşitlikte  $R_T/b = K_T$  şeklinde tanımlanır ve eşitlik doğrusallaştırılırsa 3.7'deki eşitlik elde edilir;

$$q_d = K_T \ln a_t + K_T \ln C_d \quad (3.7)$$

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

$R$ : Gaz sabiti (J/molK)

$T$ : Mutlak Sıcaklık (K)

$a_t$ : Toth sabiti (L/g)

Bu eşitlikten yola çıkılarak  $q_d$ 'ye karşılık  $\ln C_d$  grafiği oluşturulur ve oluşan doğrunun eğim ve kayma değerlerinden yola çıkılarak  $a_t$  ve  $K_T$  sabitleri bulunur.

### 3.4.Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorban-adsorbat temas süresinin belirlenmesi aşamasında adsorpsiyon mekanizmasının anlaşılması gerekmektedir. Adsorpsiyon kinetiğinin belirlenmesi adsorpsiyon olayının hızına etkileyen adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önem teşkil etmektedir (Savcı, 2005).

Adsorbanın bulunduğu tabaka hareketsiz olarak bulunuyorsa bu basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızına etki eden basamak olabileceği gibi eğer akışkan hareket ettirilirse, yüzey tabakası kalınlığı hareketlilikle beraber azalacağı için adsorpsiyon hızını arttıracaktır. Son basamağın ölçülemeyecek kadar hızlı olduğu ve ilk basamağında iyi bir karıştırma olduğu söylenebilirse adsorpsiyon hızına aksi bir etki yapmadığı, bu sebeple ikinci ve üçüncü basamağın hız belirleyici basamaklar olduğu belirlenebilir (Keskinkan vd., 2003; Başbüyük ve Forster, 2003).

Adsorpsiyon işleminin ilk dakikalarında sınır tabakası difüzyonu gerçekleşmektedir; tanecik içi difüzyon ise adsorpsiyon işleminin ilerleyen zamanlarında meydana gelmektedir. Bu nedenlere bağlı olarak adsorpsiyon hızını tam olarak etkileyen basamağın tanecik içi difüzyon (Weber-Morris) olduğu söylenilebilir (Başbüyük ve Forster, 2003). Adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında (ilk 5-10 dk'lık kısım) sınır tabakası difüzyonunun etkisini anlamak için zamana (t) karşılık,  $-\log (C_t - C_0)$  değerleri grafiğe geçirilir. Grafikte oluşan eğrinin doğrusallığı 1'e ne kadar yakın olursa sınır tabakası difüzyonunun etkisi o kadar önem teşkil eder (Savcı, 2005). Weber- Morris tarafından geliştirilen tanecik içi difüzyonun hıza etkisinin bulunması için ise; zamanın kareköküne ( $t^{0.5}$ ) karşılık  $q_t$  değerleri grafikte gösterilir. Bu grafikten elde edilen eğim hız sabitini vermektedir (Waranusantigu vd., 2003).

$$-k_t = 2.303 \log C_t/C_0 \text{ (Sınır Tabakası Difüzyonu Denklemi)} \quad (3.8)$$

$C_t$ : Her bir temas zamanında çözeltide kalan adsorbat derişimi (mg/L).

$C_0$ : Başlangıçtaki adsorbat derişimi (mg/L)

$k_t$ : Sınır tabakası difüzyonu sabiti (zaman<sup>-1</sup>)

$$k_p = q_t/t^{0.5} \text{ (Tanecik İçi Difüzyon Denklemi)} \quad (3.9)$$

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

t: zaman (dakika)

$k_p$ : Parçacık içi difüzyon hız sabiti (mg/g dakika<sup>0.5</sup>)

### 3.4.1. Yalancı (Pseudo) I.derece Kinetik Model

1898 yılında Lagergren tarafından oluşturulan, sıvı-katı sisteminin adsorpsiyonunu belirlemek için Yalancı I.dereceden bir eşitlik önerilmiştir. Bu eşitlik;

$$dq/dt = k_1 (q_d - q_t) \quad (3.10)$$

$$\log (q_d - q_t) = \log (q_d) - k_1 \cdot t / 2.303 \quad (3.11)$$

şeklindedir.

$q_d$ : Denge anında birim adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı (mg/g),

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

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

t: zaman (dakika)

Eşitlik 3.11'den yola çıkılarak t'ye karşılık  $\log (q_d - q_t)$  grafiğe geçirilir ve elde edilen doğrunun eğimi ve kaymasından teorik  $q_d$  ve  $k_1$  hız sabiti bulunur (Ho ve Mckay, 1998; Uzunoğlu, 2014).

### 3.4.2. Yalancı (Pseudo) II. derece Kinetik Model

Yalancı ikinci derece kinetik model diğer modelden farklı olarak, tüm adsorpsiyon süresince olan davranışı belirlemede kullanılmaktadır. Yalancı (Pseudo) II. derece kinetik model eşitliği;

$$dq/dt = k_2 (q_d - q_t)^2 \quad (3.12)$$

$$t/q_t = 1/k_2 \cdot q_d^2 + t/q_d \quad (3.13)$$

şeklindedir.

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

t: zaman

Eşitlik 3.13'den yola çıkılarak t'ye karşılık  $t/q_t$  grafiğe geçirilir. Elde edilen doğrunun eğimi ve kaymasından teorik  $q_d$  ve  $k_2$  hız sabiti bulunur (Ho ve Mckay, 1998; Uzunoğlu, 2014).

### 3.5. Adsorpsiyon Termodinamiği

Gibbs serbest enerjisi ( $\Delta G^\circ$ ), adsorpsiyon entalpisi ( $\Delta H^\circ$ ) ve adsorpsiyon entropisi ( $\Delta S^\circ$ ) değerlerinin belirlenmesi için aşağıdaki eşitlikler kullanılmaktadır;

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

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

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

K: Denge sabiti (Langmuir denkleminde)

T: Mutlak sıcaklık (K)

R: Evrensel gaz sabiti (8,314 J/molK)

$\Delta G^\circ$ : Serbest enerji değişimi, Gibbs serbest enerjisi (kJ/mol)

$\Delta H^\circ$ : Entalpi değişimi (kJ/mol)

$\Delta S^\circ$ : Entropi değişimi (kJ/mol K)

Denklem 3.15'den yola çıkılarak  $1/T$  değerlerine karşılık  $\ln K$  değerleri grafiği oluşturulur. Oluşan doğrunun eğim ve kayması yardımıyla  $\Delta H^\circ$  ve  $\Delta S^\circ$  değerleri hesaplanır.

Entalpi değişimi ( $\Delta H^\circ$ ), sabit basınç ile gerçekleştirilen bir prosesin adsorpladığı ısıya denir. Entalpi değişiminin pozitif değeri prosesin ısı alan (endotermik), negatif değeri prosesin ısı veren (ekzotermik) bir proses olduğunu gösterir.

Adsorpsiyonun molar Gibbs serbest enerjisi ( $\Delta G^\circ$ ); prosesin kendiliğinden (spontane) gerçekleşip gerçekleşmediğini belirlemede kullanılır.  $\Delta G^\circ$ 'nin negatif değeri ne kadar fazla ise prosesin kendiliğinden oluşması o kadar fazladır ve buna bağlı olarak prosesin uygulanabilirliği artmaktadır.

Entropi değişimi ( $\Delta S^\circ$ ); adsorplanacak olan maddenin adsorbana olan ilgisi hakkında bilgi verir. Negatif  $\Delta S^\circ$  değeri; adsorpsiyonun stabil olduğunu ve katı-sıvı ara yüzeyinde yapısal değişiklik olmadığını, pozitif  $\Delta S^\circ$  değeri ise katı-sıvı ara yüzeyindeki artan düzensizliği gösterir (Uzunoglu, 2014).

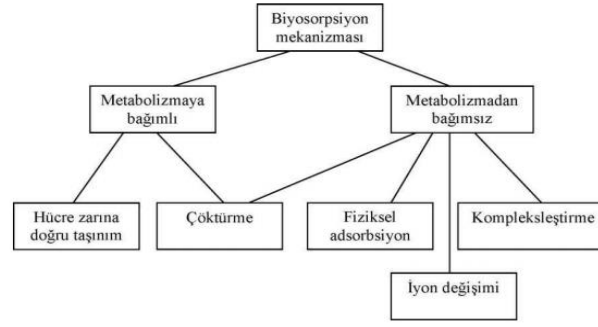
### 3.6. Biyosorpsiyon

Biyolojik kökenli materyaller kullanılarak sulu ortamdan çeşitli kirleticilerin uzaklaştırılmasını sağlayan biyosorpsiyon, atıksu arıtımı için umut verici bir alternatiftir (Fomina ve Gadd, 2014). Biyokütle olarak maya, alg, bakteri, mantar gibi mikroorganizmaların kullanılabilirdiği bu yöntemde, birçok bitkisel, hayvansal ve biyolojik tabanlı çeşitli endüstriyel atıktan da yararlanılabilmektedir. Bu yöntem kullanılarak atıksulardan boyarmadde, ağır metal, lantanit, aktinit, pestisit, radyoizotop element ve fenol bileşikler gibi kirleticiler uzaklaştırılabilmektedir (Tsezos, 2001; Volesky, 2007; Gadd, 2009).

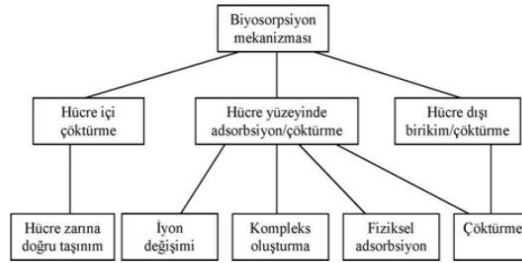
Biyolojik adsorpsiyon işleminde, bir inert madde üzerinde tutunmasıyla mikroorganizma taşınmasına bağlı fiziksel adsorpsiyon ile biyolojik parçalanmasıyla oluşmaktadır. İnert madde üzerine bağlanan mikroorganizmanın taşınması adsorpsiyon hızında artışa neden olur ve işlemin devamlılığını etkiler. İnert maddeler, adsorplama olayında taşınan mikroorganizmayı zehirli maddelerin etkisini azaltmada yardımcı olur, ayrıca zehirli maddenin biyo parçalanma açısından ihtiyaç duyduğu ortamı da sağlar. Biyolojik desorpsiyon için sıcaklık değerleri ve adsorpsiyon ısısı mikroorganizmanın türüne bağlıdır (Çalık, 1999).

#### 3.7.1. Biyosorpsiyon mekanizması

Mikroorganizma yapısının karmaşıklığı değişik yollardan metalin hücre tarafından tutulmasını etkiler. Biyosorpsiyon mekanizması değişik ve bazı durumlarda da kolay anlaşılır değildir. Şekil 3.2; ve Şekil 3.3'de gösterildiği gibi mekanizmayı tanımlamak mümkündür (Veglio ve Beolchini, 1997). Hücre metabolizmasına göre; metabolizmaya bağlı ve bağımsız olabilir. Kirleticinin çözüldüğü ortamdan uzaklaştırıldığı bölgeye göre; hücre dışı birikim/çöktürme, hücre yüzeyi biyosorpsiyon/çöktürme, hücre içi birikim gerçekleşir. Hücre zarına doğru metalin taşınımı sonucu hücre içinde birikim meydana gelir. Bu da hücrenin metabolik yapısına bağlı bir durumdur. Bu tip biyosorpsiyon sadece yaşayan metabolizmada gerçekleşir. Açıkça, bu biyosorpsiyon türü oldukça yavaş gerçekleşmektedir. Mikrobiyal biyokütlelerin hücre duvarı, genel olarak polisakkarit, protein ve lipidler metal bağlayıcı fonksiyonel gruplar karboksilat, hidroksil, sülfat, fosfat ve amino grupları gibi yapılardan oluşur. Değişik mekanizmaların varlığı da, iyon değiştirici reçineler veya aktif karbon gibi, biyosorpsiyonu etkileyen faktörlerdir. Biyosorpsiyonun endüstriyel uygulamalarında karakteristik olarak bu iki maddenin kullanılması en çok karşılaşılan yöntemlerdir (Veglio ve Beolchini, 1997).



Şekil 3.2. Hücre metabolizmasına bağlı biyosorpsiyon mekanizması (Veglio ve Beolchini, 1997)



Şekil 3.3. Kirlenici uzaklaştırılan bölgeye göre biyosorpsiyon mekanizması (Çubukçu, 1998).

### 3.7.Funguslar ve Biyosorpsiyon

Fungusların oluşumu ekonomik olarak dezavantajlara sahiptir. Ancak avantajları da yadsınamayacak boyutta olduğundan arıtım açısından kullanılması uygun bulunmaktadır. Funguslar protein kaynağı açısından sitrik asit ve penisilin gibi biyokimyasalların üretiminde kullanılabilirler. Fungal (mantar) kökenli biyosorbanların atıksulardan boyarmadde ve ağır metal gideriminde kullanımı birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir. Bu tür biyokütleler basit fermentasyon yöntemleri ve ekonomik besiyer ile yüksek üretim potansiyeline ulaşabilirler. Ayrıca funguslar aktif karbon, iyon değiştirici reçine gibi diğer geleneksel adsorbanlara nazaran daha yüksek biyosorpsiyon kapasitesine sahip materyallerdir. Biyosorpsiyonda kullanılan fungal biyokütleler bu işlem için özel olarak üretilbildikleri gibi *Aspergillus niger*, *Rhizopus arrhizus*, *Rhizopus nigricans*, *Saccharomyces cerevisiae* gibi kimya, ilaç ve fermentasyon, içecek endüstrisi atığı olan birçok fungus türü de bu alanda değerlendirilebilmektedir (Wase ve Forster, 1997; Aksu, 2005). Genellikle boyarmaddelerin biyolojik olarak giderimini sağlamak amacıyla yapılan deneylerde sıklıkla kullanılan beyaz çürükçül mantar türüdür. Bu mikroorganizmalar, bitki kaynaklı olan ligninin ayrışmasını gerçekleştirerek küresel karbon döngüsüne yardımcı olmaktadır. Beyaz çürükçül mantar grubu, lignin ve biyolojik olarak ayrıştırılması zor olan organik kirlenicilerin biyolojik parçalanmasında da etkilidirler (Glenn vd.,1983). Fungusların hücre duvarını oluşturan polisakkarit, lipid, polifosfat ve inorganik iyonlar gibi fonksiyonel grupları ile kirliliğe neden olan madde arasında etkileşim bulunmaktadır.

Fungal hücre duvar bileşenlerinden kitin, biyosorpsiyonda etkin rol oynamaktadır. Kitin, N–asetilglukozamin içeren bir polisakkarittir. Kitin ve kitin türevi olan kitosan da biyosorpsiyonda başlı başına kullanılabilen etkili biyosorbanlar arasındadır (Fu ve Viraraghavan, 2002a; Wang ve Chen, 2009).

### 3.7.1. *Aspergillus niger*

*Aspergillus niger* bir mantardır. Aspergilli türleri meyve, sebze ve besin sağlayabilen diğer substratlar üzerinde tutunduklarından doğada yaygın olarak bulunurlar. Bazı türleri gıda ürünlerinin bozulmasına sebep olmaktadır. Ekonomik açıdan önemlidirler çünkü; *A. niger*' in bolluğunda üreyen sitrik asit ve glikozik asitin üretildiği endüstriyel fermantasyon ünitelerinde kullanılırlar. Morfolojik olarak, Aspergilli türleri nutrient içinde kalan bitkisel kısımlar ile miselyumların dallanmasıyla bölmeler üretir. Gövde kısmından ikiye ayrılabilir ya da ayrılmayabilir. Tepe kısmı yuvarlak, oval, eliptik ya da diğer şekillerde olabilir. Basit ya da bileşik, renkli ya da renksiz olabilirler. Üreme faaliyetini gerçekleştiren sporlar çeşitli renklerdedir ve türleri çok karakteristiktir. En yaygın renkleri siyah, kahverengi ve yeşildir. Şekil 3.4'de *A. niger*'in petri kutusundaki kültür ortamı verilmektedir. Aspergilli türleri, nispeten kuru ortamlarda büyümeleri için gerekli suyu ekstrakte edebildiklerinin göstergesi olarak yüksek tuz ve şeker konsantrasyonlarında üreyebilmektedir (Pelczar ve Reid, 1965). Diğer Aspergilli türlerine göre insanlarda hastalığa sebep olma olasılığı daha azdır. Fakat çok miktarda spor içe çekilirse ciddi akciğer hastalıkları meydana gelebilir. *A. niger* ağrı, geçici duyma kaybı, bazı durumlarda kulak kanallarında ve kulak zarında hasar şeklinde açığa çıkan kulak enfeksiyonlarına sebep olan en bilinen türlerden biridir ([http://en.wikipedia.org/wiki/Aspergillus\\_niger](http://en.wikipedia.org/wiki/Aspergillus_niger); 26.12.2007).



Şekil 3.4. *A. niger*' in petri kutusunda üremesi

Bu tez çalışmasında adsorban madde olarak kullanılan *A. niger* fungusu, mantar kültürlerinden elde edilmiştir. Küfler doğada hava, toprak, su ve organik maddeler üzerinde yaygın olarak bulunan çok hücreli ökaryotik mikroorganizmalardır. Bunlardan *Aspergillus*, nem içeren hemen her ortamda kolaylıkla gelişebilen ve yaklaşık 340 mantar türünden oluşmuş bir cinstir (Park vd., 2017). Doğadaki esas işlevi karbon ve nitrojen çevrimiyle ilgilidir, biyodegradasyonda da rol alır. *Aspergillus*'lar ekonomik, ekolojik ve tıbbi yönden önemlidirler (Asan, 2004). Bunlardan *A. niger* ağırlıklı olarak büyük ölçekli enzim, organik asit ve biyoaktif bileşiklerin üretiminde kullanılmaktadır (Park vd., 2017).



Mezofilik bir canlı olarak *A. niger*'in 50°C ve üzerinde büyümesinin durması beklenen bir durumdur. Literatürde katalaz kaynağı olarak kullanılan çeşitli *Aspergillus* suşlarıyla yapılan çalışmalarda sıcaklık olarak genellikle 30°C tercih edilir (Sooch vd., 2014). Yüksek sıcaklıklarda gelişen mikroorganizmalardan sıcaklığa dayanıklı enzimler üretilir (Bender vd., 2017). Bu nedenle literatürde katalaz üreticisi olarak kullanılan *Aspergillus*'lara kıyasla daha yüksek sıcaklıkta büyütülebilen *A. niger*'in kullanılmasının ticari enzim uygulamalarında bir avantaj oluşturacağı önerilebilir.

### 3.7.2. Boyar Madde Giderimi İçin Yapılan Önceki Biyosorpsiyon Çalışmaları

Khambhaty vd. (2012) gerçekleştirdikleri biyosorpsiyon çalışmasında, *Aspergillus wentii* isimli mantar kullanılarak Brilliant Blue G (BBG) boyasının atıksudan arıtmayı denemişlerdir. Başlangıç boya konsantrasyonunu 119.3–544.8 mg/L ve pH değerini 2–10 arasında ayarlayarak 0–80 dakika boyunca deneylerini gerçekleştirmişlerdir. En yüksek verimi pH 2, 312.5 mg/g olarak bulmuşlardır. İzoterm denge saitleri bulunarak Langmuir modeline uygunluğu tesbit edilmiştir.

Aksu ve Dönmez (2003) biyosorpsiyon çalışmasında *S. cerevisiae* dahil olmak üzere dokuz farklı türdeki maya mantarının yardımıyla, deney sıcaklıklarını 25 °C, pH 2-6 olarak ayarlayarak sıcaklığın biyosorpsiyon üzerindeki etkisi belirlemişlerdir.

Zhang vd. (2003) biyosorpsiyon çalışmasını gerçekleştirirken, *Pencillium oxalicum* mantarını kullanmışlardır. Reactive Blue 19 boyasının atıksudan gideriminin en yüksek verimini 100 mg/L ve pH 2' de ve biyosorbent dozunu 0,25 g/100 mL olarak belirleyerek; 80. dakikada %91 oranında giderimi gerçekleştirerek sağlamışlardır.

Aksu ve Tezer (2000) Reactive Black 5 boyasının arıtmını gerçekleştirmek için *Rhizopus arrhizus* mantarının dozunu 1 g/L kullanarak, boya konsantrasyonunu da 800 mg/L olarak belirledikleri deneylerinde, 24 saat boyunca süren deneyde en yüksek giderim değerini pH 2'de olduğu verimi % 62,5 bulmuşlardır.

Chen ve vd. (2003) *A.hydrophila* mikroorganizması kullanarak yoğun Red RBN boyasının 8 saatlik çalışma süresinde % 90 oranında giderim gerçekleştirdiği ve algal mikroorganizmaların boya renginin giderim veriminin boya derişimine bağlı olduğunu belirlemişlerdir.

Nacera ve Aicha, (2006) *Streptomyces rimosus* ile metilen Blue bazık boyası biyosorpsiyonu deneyi yapılmıştır. 50 mg/L boya miktarı, sıcaklık 20 °C'den başlayarak 50 °C'ye kadar uygulama yapılmıştır. Deney sonucunda sıcaklığın artmasıyla verimin 9,86'dan 6,93 mg/g'a kadar gerilediği belirlenmiştir.

Xiong vd. (2010) bu çalışmada biyosorbent miktarı 6 g/L *Aspergillus niger*'in, 400 mg/L konantrasyonundaki Direct Blue 199 boyasının arıtımını sağlamak amacıyla çalışmalar yapmışlardır. 4. saatin sonunda en yüksek giderimin 45 °C sıcaklıkta, pH 3'de, % 44,9 verim elde etmişlerdir.

Aksu ve Dönmez (2003) gerçekleştirdikleri biyosorpsiyon çalışmasında organik asitlerde ön işlemden geçen mayalarla, 100-400 mg/L lık Remazol Blue giderimini sağlamaya çalışmışlardır. *S. Cerevisiae* 100 mg/L konsantrasyon için 90 mg/g verim elde edilmiştir. Ön işlemden geçen mikroorganizmaların verimi arttırdığı belirlenmesine rağmen yüksek maliyet oluşturması işlem kısıtlılığine neden olmaktadır. 200 mg/L konsantrasyon da *S. cerevisiae* için 15. dakikada % 69 oranında verim elde edilmiştir.

Korhan H. vd. (2012) *Saccharomyces cerevisiae* mikroorganizması yardımıyla yapılan çalışmada RNB boyar maddesinin biyosorpsiyon ile giderilmesinde başarılı sonuçlar alınmıştır. 150 mg/L RNB başlangıç konsantrasyonu için % 97,94 verim elde etmişlerdir.

Liu vd. (2019) çalışmalarında Metilen Blue ve Crystal Violet boyalarının biyosorpsiyon verimine bakmışlardır. 2 gr/L *Aspergillus niger* kullanarak fungusu geliştirmek için katı endüstriyel atık üzerinde çalışmışlardır. Başlangıç boya konsantrasyonlarını 20-500 mg/L olarak bu aralıkta denedikleri çalışmalarında 100 mg/L'de tercih ettikleri her iki boyada % 100'e varan değerlerde giderim verimi elde etmişlerdir. Ancak 400 mg/L'de bu iki boyada % 40 gibi bir oranda verim sonucuna varılmıştır.

Yapılan bu çalışmalar referans alınarak ,yüksek miktarda kirlilik yükü barındıran tekstil atıksularının arıtımını sağlamaya yönelik alternatif yöntemlerin belirlenmesini amaçlanmıştır. Hedeflenen sonuçlara ulaşmak için deneyler yapılarak optimum şartlar belirlenmiştir ve sonuçların tatmin edici olduğu noktaya kadar çalışmalar tekrarlanmıştır. Çalışmaların sonuçlarına bakılarak ilerde yapılacak çalışmalara ışık tutmak ve uygulanabilirliğini belirlemek için deneyler sürdürülmüştür. Bulunan veriler doğrultusunda grafikler tasarlanmış ve sonuçların ilerde yapılacak olan çalışmaları destekleyen sonuçlara ulaşılmıştır.

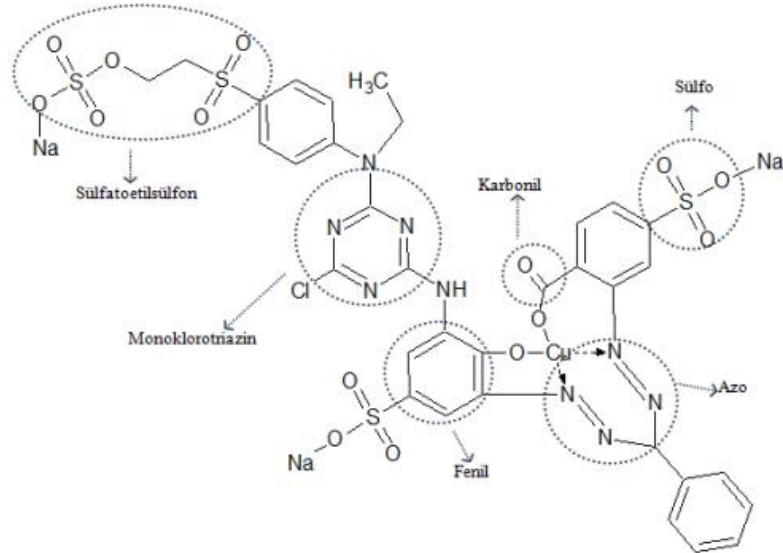
İnsan ve çevre sağlığı açısından tekstil atıksularının oluşturabileceği tehlikeler göz önüne alındığında alternatif arıtma yöntemlerinin kullanılması ve yöntemlerin geliştirilmesi ile ilgili çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu nedenle yapılan bu çalışmada alternatif yöntem olarak biyosorpsiyon ile arıtımın sağlanabilirliği test edilmesi amaçlanmıştır.

## 4. MATERİYAL VE METOT

Bu çalışmada Reaktif Mavi 221 (RB 221) boyasının kesikli sistemde *A. niger* biyokütlesi üzerinde giderimi incelenmiştir. Kullanılan *A. niger* laboratuvar ortamında üretilmiştir. Çalışma kapsamında biyosorpsiyonu etkileyen; pH, başlangıç boyar madde derişimi, biyosorbent derişimi ve sıcaklık parametreleri incelenmiştir. Başlangıç deney koşulları literatürdeki benzer çalışmalar ışığında belirlenmiştir. Yapılan parametrik incelemenin yanı sıra pH, başlangıç boya derişimi ve biyosorbent derişimi parametreleri ile Cevap Yüzey Yöntemi kullanılarak optimizasyon çalışması yapılmıştır.

### 4.1.Kullanılan Boyar Madde

Bu çalışmada *A. niger* kullanılarak biyosorpsiyon ile giderimi hedeflenen Reaktif Mavi 221 (RB 221), Malatya İli'nde faaliyet gösteren bir tekstil firmasından temin edilmiştir. RB 221,  $C_{33}H_{25}ClCuN_9Na_3O_{15}S_4$  molekül formülüne ve 1083,83 g/mol molekül ağırlığına sahip ve azo grubuna ait bir reaktif boyar maddedir. RB 221' in molekül yapısı Şekil 4.1'de verilmiştir. RB 221, monoklorotriazin ve sülfatoetilsülfon gibi reaktif iki grup içeren heterobifonksiyonel bir boyarmaddedir. Boyarmadde de bulunan diğer gruplar ise Şekil 4.1'de gösterildiği üzere azo, karbonil, fenil ve sülfon gruplarıdır. RB 221'in kromoforu azo grupları oluşturmıştır. Uçlarda bulunan sülfon grupları ise oksokromu meydana getirmektedir.



Şekil 4.1. RB 221'in molekül yapısı

#### 4.2. *A.niger*'in Üretilmesi

Biyosorpsiyon çalışmalarında kullanılan *A. niger*, Trakya Üniversitesi Biyoloji Bölümü'nden temin edilerek çalışmalarda kullanılmak üzere laboratuvar şartlarında üretilmiştir. *A. niger*, 250 mL'lik erlenler içerisinde 100 mL hazırlanan üreme ortamına (30 g/L sakkaroz, 0,2 g/L  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ , 0,5 g/L  $K_2HPO_4$ , 0,5 g/L  $KH_2PO_4$  ve 2 g/L maya ekstraktı) aktarılmış ve erlenlerin ağızları pamuk tıkaç ile kapatılmış ve alüminyum folyo ile sarılmıştır.. Ortamın pH'ları 0,1 M  $H_2SO_4$  ve NaOH çözeltileri ile istenilen değerlere ayarlanmıştır. Çalışılan ortamlarda oluşabilecek her türlü kontaminasyonun engellenmesi için tüm canlı organizmayla yapılan çalışmalar steril koşullarda gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla besin ortamı içeren erlenler ve kullanılan pipetler 1 Atm basınç altında 121 °C'de 15 dakika süre ile otoklavlanarak steril edilmiştir. Üretime hazırlanan besiyerleri steril koşullarda oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Daha sonra steril koşullarda *A. niger*'in ekimi yapılmıştır. *A. niger*'in, 30 °C sıcaklık ve pH 5'de, 150 rpm karıştırma hızında çalışan orbital inkübatörde (Gallankamp marka, termostat ve karıştırma hızı ayarlı) 72 saat süre ile kesikli karıştırılmalı tepkimeli kapta üremesi sağlanmıştır. Üretilmiş olan mikroorganizma, 4 °C'de buzdolabında saklanmıştır. Buzdolabında saklanan mikroorganizma 15 günde bir zengin besin ortamlarına 1/10 oranında nakledilerek mikroorganizmanın aktifliğini koruması sağlanmıştır (Şekil 4.2).

#### 4.3. Biyosorbentin Hazırlanması

Yumaklar halinde büyüme gösteren *A. niger* kültürü 72 saatlik inkübasyondan sonra vakum filtre cihazı ile filtre kağıdından süzülerek sıvı besiyerinden ayrılmıştır. Bu şekilde *A. niger* miselleri içindeki sıvı kısmın ayrılması sağlanarak ıslak biyokütle tartıma hazır hale getirilmiştir. Toplanan canlı *A. niger* hücreleri hiç bekletilmeden deiyonize su ile yıkanarak 60 °C sıcaklıkta 16 saat süreyle etüvde (Nüve FN 500) kurutulmuştur. Kurutulan biyokütleler belli partikül boyutlarında öğütücü ile öğütüldükten sonra elek analizi yöntemi ile 200 µm partikül boyutlarına küçültülmüştür ve deneysel aşamalarda kullanıma hazır olarak kapalı cam şişede saklanmıştır.



Şekil 4.2. Katı ve sıvı ortamda üretilen *A. niger*

#### 4.4. RB 221 Çözeltisinin Deneysel Çalışmalar İçin Hazırlanması

Stok RB 221 çözeltisi, 1 g/L derişiminde olacak analitik saflıktaki kimyasalından tartılıp, üzeri saf suyla tamamlanarak hazırlanmıştır. Çalışmalarda istenen derişimler, hazırlanan bu stok çözeltiden seyreltmeler yapılarak kullanılmıştır.

#### 4.5. RB 221 Boyasının Analizi

Organik kirletici olarak reaksiyon kabına eklenen RB 221 boyarmaddesinin konsantrasyonu spektrometrik yöntem ile tayin edilmiştir. Çalışmada Perkin Elmer marka Lambda 365 model UV-VIS Spektrofotometre kullanılmıştır (Şekil 4.3.). RB 221'in kantitatif tayini için UV-vis spektrometresinde 200-800 nm dalgaboyu aralığında ölçümler alınmıştır. Yapılan ölçümlerle maksimum adsorbsiyonun sağlandığı dalga boyu 615 nm olarak belirlenmiştir. RB 221'in UV spektrumunda 615 nm'deki pik azo bağına aittir. Fenil gruplarına ait 200 nm civarındaki pikler ise spektrumda net olarak görülmemiştir.



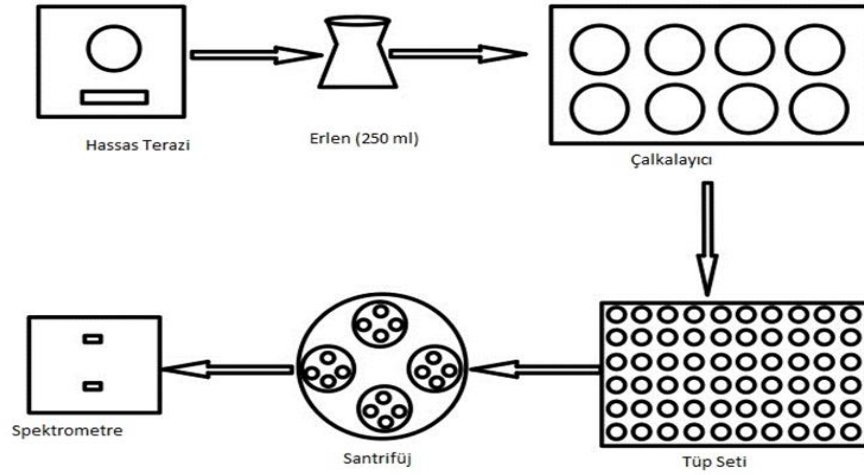
Şekil 4.3. Deneylerde kullanılan UV-VIS spektrofotometresi

#### 4.6.RB 221 Standart Grafiğinin Çıkarılması

RB 221 stok çözeltisinden 10 mg/L, 20 mg/L, 30 mg/L, 40 mg/L, 50 mg/L, 60 mg/L, 70 mg/L, 80 mg/L, 90 mg/L ve 100 mg/L standart çözeltileri hazırlanacak şekilde numuneler alınmış ve bu derişimlerde seyreltik standart çözeltiler hazırlanmıştır. Spektrofotometre de  $\lambda_{\max} = 615 \text{ nm}$  dalga boyunda absorpsanlar okunmuş ve RB 221 çözeltisinin standart grafiğı elde edilmiştir.

#### 4.7.Kesikli Sistemde Biyosorpsiyon Çalışmaları

*A. niger* ile RB 221'in biyosorpsiyonun en uygun koşullar altında gerçekleşmesi amacıyla biyosorpsiyona etki eden parametreler incelenmiş ve en uygun biyosorpsiyon şartları belirlenmiştir. Ortamın pH'ları 0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ve NaOH çözeltileri ile istenilen değerlere ayarlanmıştır ve bu ayarlama esnasında eklenen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ve NaOH hacmi ihmal edilmiştir. Biyosorpsiyon deneylerinin hepsi 150 rpm hızındaki çalkalamalı inkübatörde gerçekleştirilmiştir. Karıştırma işlemi boyunca belirli zaman aralıklarında otomatik pipet yardımıyla 5 ml örnekler alınıp santrifüjleme (4000 rpm) ile katı faz sıvı fazdan ayrılmış ve sıvı ortamda adsorplanmadan kalan boyarmadde derişimi tayin edilmiştir. Biyosorpsiyon deneyinin proses basamakları ve deney düzeneğı genel hatlarıyla Şekil 4.4'te gösterilmiştir.



Şekil 4.4. Biyosorpsiyon deneyi proses basamakları ve deney düzeneğı

#### 4.7.1. Denge süresinin belirlenmesi

Bu 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 30°C sıcaklık, 100 ppm başlangıç boya derişimi, 5 g/L biyosorbent derişimi ve 150 rpm karıştırma hızında yapılmıştır. Deney süresince (0-240 dakika) çeşitli zaman dilimlerinde numuneler alınmış ve UV cihazıyla absorbans ölçümleri gerçekleştirilmiştir ve derişime karşı süre verileriyle çizilen grafikten dengeye gelme süresi belirlenmiştir.

#### 4.7.2. Biyosorpsiyonu etkileyen çeşitli parametrelerin incelenmesi

Bu tez çalışmasında *A. niger* ile RB 221 biyosorpsiyonuna pH, başlangıç boya madde derişimi, biyosorbent derişimi ve sıcaklık parametrelerinin etkisi incelenmiştir.

- **pH'nin etkisi:** RB 221 boyasının *A. niger* ile biyosorpsiyonuna pH'nin etkisini incelemek için 30°C sıcaklık, 100 mg/L başlangıç boya derişimi, 5 g/L başlangıç biyosorbent derişimi ve çeşitli pH değerlerinde (4, 4,5, 5, 5,5, 6, 6,5) deneyler yapılarak optimum pH değeri belirlenmiştir.
- **Başlangıç boya madde derişiminin etkisi:** RB 221 boyasının *A. niger* ile biyosorpsiyonuna başlangıç boya derişiminin etkisini incelemek için; 30°C sıcaklık, 5 g/L biyosorbent derişimi ve pH:5 koşullarında çeşitli başlangıç boya derişimi değerlerinde (25, 50, 75, 100, 150 mg/L) deneyler yapılmıştır.
- **Biyosorbent derişiminin etkisi:** RB 221 boyasının *A. niger* ile biyosorpsiyonuna biyosorbent derişiminin etkisini incelemek için; 30 °C sıcaklık, 100 mg/L başlangıç boya derişimi ve pH 5 koşullarında çeşitli biyosorbent derişimi değerlerinde (1–10 g/L) deneyler gerçekleştirilerek optimum biyosorbent miktarı belirlenmiştir.
- **Sıcaklığın etkisi:** RB 221 boyasının *A. niger* ile biyosorpsiyonuna sıcaklığın etkisini incelemek için; 100 mg/L başlangıç boya derişimi, 5 g/L biyosorbent derişimi ve pH 5 koşullarında çeşitli sıcaklıklarda (20-40°C) deneyler yapılmıştır.

Kesikli düzendeki tüm biyosorpsiyon çalışmalarında biyosorbentin çözeltiye ilave edilmeden önceki an  $t=0$  olarak alınmıştır. Biyosorbent ilave edildikten sonra numuneler karıştırmaya bırakılmıştır. Biyosorpsiyon sırasında önceden belirlenen zaman aralıklarında otomatik pipet yardımıyla 5 ml örnek alınarak 4000 rpm'de 5 dakika santrifüjlendikten (Nüve, NF 400) sonra sıvı kısım RB•221 analizi için kullanılmıştır. RB 221 analizleri 615 nm dalga boyunda UV-spektrofotometre kullanılarak yapılmıştır.

Gerçekleştirilen deneylerde boyar maddelerin biyosorpsiyonu zamana karşı incelenmiş ve % boyar madde giderimi ve biyosorpsiyon kapasitesi, belirli zaman aralıklarında çözeltiden alınan örneklerin absorban değerlerinin ölçülmesi ile belirlenmiştir. RB 221'in giderim verimi aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

$$\%Ads = ((C_o - C_t)/C_o) \cdot (100) \quad (4.1)$$

Herhangi bir t anında adsorplanmış RB 221 miktarı aşağıdaki ilişki kullanılarak hesaplanmıştır:

$$q_t = (C_o - C_t) V/m \quad (4.2)$$

Dengede adsorplanmış RB 221 miktarı aşağıdaki ilişki kullanılarak hesaplanmıştır:

$$q_{den} = (C_o - C_{den}) V/ m \quad (4.3)$$

Bu denklemlerde;

$C_o$  ve  $C_t$  : Sırasıyla  $t=0$  ve  $t=t'$ 'de çözeltideki RB 221 konsantrasyonu (mg/L),

$C_{den}$  : Dengede çözeltideki RB 221 konsantrasyonu (mg/L),

$V$ : Çözeltinin hacmi (L),

$q_t$  : Herhangi bir t anında adsorplanmış RB 221 miktarı (mg/g),

$q_{den}$  :Dengede adsorplanmış RB 221 miktarı (mg/g) ve

$m$ : Biyosorbentin kütlesidir (g).

#### 4.8. RB 221 Biyosorpsiyonunun Uygun Olduğu Adsorpsiyon İzoterminin Belirlenmesi

RB 221 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 izotermine uygulanarak en uygun denge modeli seçilmiştir.

#### 4.9. RB 221 Biyosorpsiyonunun Uygun Olduğu Kinetik Modelin Belirlenmesi

İnaktif *A. niger* ile kesikli sistemde RB 221 boyar maddesinin biyosorpsiyon çalışmalarının değerlendirilmesinde; Lagergren'in yalancı birinci derece kinetik modeli, yalancı ikinci derece kinetik modeli ve tanecik içi difüzyon modeline uygulanarak uygun kinetik model seçilmiştir.



#### 4.10. Cevap Yüzey Yöntemi Merkezi Kompozit Tasarım Deneysel Dizayn

Cevap yüzey yöntemi (RSM), regresyon modeli denklemlerini ve çalışma koşullarını belirlemek için uygun deneylerden elde edilen nicel verileri kullanan istatistiksel bir yöntemdir. RSM, ilgilenilen bir cevabın birkaç değişkenden etkilendiği problemlerin modellenmesi ve analizi için matematiksel ve istatistiksel tekniklerin bir koleksiyonudur. RSM tasarım ve deneyler; regresyon yoluyla cevap yüzeyi modellenmesi ve optimizasyon olmak üzere üç adımdan oluşur (Jain vd., 2011).

Merkezi Kompozit Tasarım, RSM içerisinde bulunan ve en çok kullanılan istatistiksel optimizasyon yöntemidir (Şahan, 2008). Merkezi kompozit tasarım deneylerinde çalışılan parametrelerin düzeyleri de iki düzey noktalar, aksiyal noktalar (iki düzey ötesi  $\alpha$ ) ve merkez noktalar olmak üzere üç bölüme ayrılmaktadır. Bunlar Yöntemin iki düzey (faktöriyel) noktaları, bir faktörün +1 veya -1 yani en yüksek veya en düşük düzeylerinden oluşur. Bu çalışmada, bir kesikli reaktörde A. niger biyokütlesi kullanılarak sulu çözeltiden RB 221 boyarmaddesinin biyosorpsiyon değişkenlerini incelemek için merkezi kompozit tasarımı adı verilen standart bir RSM tasarımı uygulanmıştır. Merkezi kompozit tasarım, ikinci dereceden bir modelin uygulanması için yaygın olarak kullanılır. Bu yöntemi kullanarak, modelleme mümkündür ve yalnızca minimum sayıda deney gerektirir. Matematiksel model ampirik olduğu için modelleme prosedüründe detaylı reaksiyon mekanizmasını bilmek gerekli değildir. Genel olarak, merkezi kompozit tasarım,  $2^n$  eksenel çalışma ve  $n_c$  merkez çalıştırma (altı tekrar) ile  $2^n$  faktöriyel çalıştırmadan oluşur. Bu tasarımlar,  $2^n$  eksen noktası  $(\pm \alpha, 0, 0, \dots, 0)$ ,  $(0, \pm \alpha, 0, \dots, 0)$ , ...,  $(0, 0, \dots, \pm \alpha)$  ve  $n_c$  merkez noktalarıdır  $(0, 0, 0, \dots, 0)$ . Her değişken iki düzeyde incelenir. Merkez noktalar ise; deneysel hatayı tahmin etmek için tekrar edilen noktalarlardır. Parametrelerin iki düzey (faktöriyel) noktalarının orta noktalarıdır. Sonuç olarak merkezi kompozit tasarımda her bir parametrenin beş düzeyi vardır. Bunlar +1 ve -1 ile ifade edilen faktöriyel noktalar, 0 olarak ifade edilen merkez noktalarıdır. Bu arada, faktör sayısı  $n$  arttıkça, tasarımın tam bir tekrarı için çalıştırma sayısı hızla artar. Bu durumda, ana etkiler ve etkileşimler, yalnızca minimum sayıda deney çalıştıran kesirli faktöriyel tasarımlarla tahmin edilebilir. Bireysel ikinci mertebe etkiler,  $2^n$  faktöriyel tasarımla ayrı ayrı tahmin edilemez. Bu nedenle, bu çalışmada merkezi kompozit tasarım kullanılmıştır. Yanıtlar ve karşılık gelen parametreler, yanıt yüzeyi yöntemleri aracılığıyla istatistiksel parametreleri tahmin etmek için ANOVA kullanılarak modellenir ve optimize edilir.

Temel olarak bu optimizasyon süreci, istatistiksel olarak tasarlanmış deneylerin gerçekleştirilmesi, matematiksel bir modelde katsayıların tahmin edilmesi ve yanıtın tahmin edilmesi ve modelin yeterliliğinin kontrol edilmesi olmak üzere üç ana adımı içerir.

$$Y = f(X_1, X_2, X_3, X_4, \dots, X_n) \quad (4.4)$$

Burada Y, sistemin yanıtıdır ve  $X_i$ , faktör adı verilen eylem değişkenleridir. Amaç, yanıt değişkenini (Y) optimize etmektir. Bağımsız değişkenlerin sürekli olduğu ve ihmal edilebilir hatalarla deneylerle kontrol edilebilir olduğu varsayılır. Bağımsız değişkenler ve yanıt yüzeyi arasındaki gerçek fonksiyonel ilişki için uygun bir yaklaşım bulunması gerekmektedir. *A. niger* kullanılarak RB 221 giderimini etkileyen önemli süreç değişkenleri, biyosorpsiyon sürecinin deneysel tasarımı, modellemesi, istatistiksel analizi, varyans analizi (ANOVA) ve grafiksel analizleri, Desing Expert (deneme sürümü 7.0, ABD) yazılımı kullanılarak elde edilmiştir. Dört değişkenli deneylerin toplam sayısı 30 olarak tespit edilmiştir. Bir quadratik model eşitliği 4 parametre için aşağıdaki gibi verilebilir (Aktaş, 2005). Yanıt ve proses değişkenleri arasındaki etkileşimi elde etmek için ANOVA testi içeren Dizayn-Expert 7.0.0 programı kullanılarak Eşitlik 4.5 elde edilmiştir. Modelin uygunluğu belirlenen  $R^2$  ile ifade edilerek istatistiksel önemi aynı programda bulunan F testi ile incelenmiştir.

$$\hat{y} = \beta_0 + \sum_{i=1}^4 \beta_i X_i + \sum_{i=1}^4 \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^4 \sum_{j=i+1}^4 \beta_{ij} X_i X_j \quad (4.5)$$

$\hat{y}$ : Tahmin edilen yanıt (RB 221 Giderim verimi,%)

$\beta_0$ : sabit katsayı

$X_i$ : çalışılan değişkenler

$\beta_i$ : lineer katsayı

$\beta_{ii}$ : quadratik katsayı

$\beta_{ij}$ : interaksiyon katsayısı olarak verilmektedir.

Merkezi kompozit tasarım için gereken testlerin sayısı, merkezde olan standart  $2^n$  faktöriyelini, aksenel olarak belirli bir mesafede sabitlenmiş  $2^n$  noktayı, diyelim ki ikinci dereceden terimleri oluşturmak için merkezden  $\epsilon$  ve merkezde testleri tekrarlamak; burada n değişkenlerin sayısıdır. Aksenel noktalar, model tahmininin varyansının tasarım merkezinden eşit uzaklıkta tüm noktalarda sabit olmasını sağlayan okunabilirliğe izin verecek şekilde seçilir. Merkezdeki testin tekrarları, deneysel hatanın bağımsız bir tahminini sağladıkları için çok önemlidir. Dört değişken için merkezde önerilen test sayısı altıdır.

Bu nedenle, dört bağımsız değişken için gereken toplam test sayısı (N)

$$N = 2^n + 2^n + n_c = 24 + (2 \times 4) + 6 = 30 \quad (4.6)$$

Değişkenlerin istenen değer aralıkları tanımlandıktan sonra, faktöriyel noktalar için  $\pm 1$ , merkez noktalar için 0 ve eksen noktaları için  $\pm_c$  olacak şekilde kodlanırlar.

*A. niger* ile RB 221 boyar maddesinin biyosorpsiyonunu etkileyen pH, başlangıç boya derişimi, sıcaklık ve biyosorbent derişimi parametrelerinin % boya giderimi ve biyosorbent kapasitesi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Merkezi Kompozit Tasarımı yöntemi kullanılarak yanıt ve proses değişkenleri arasındaki etkileşimi elde etmek ve bir model önermek amaçlanmıştır. pH ayarlamaları için kullanılan kimyasal hacimleri ihmal edilmiştir.

Bu metodoloji, optimum koşulların belirlenmesinde faydalı bir sistem olarak kullanılmaktadır. RSM cevap yüzeyleri grafiksel olarak çok değişkenli denklemleri belirlemek ve aynı anda çözüme kavuşturmak amacıyla elde edilen nicel verileri kullanmaktadır. Veriler doğrultusunda elde edilecek grafiklerden yola çıkılarak nihai kullanılacak miktar, maliyet ve verim değişiklikleri belirlenebilir. Bilimsel araştırmalar yapılırken neden sonuç ilişkilerinin kurulmasında faydalıdır ve farklı deneme dizaynlarının kullanılmasını sağlamaktadır. Çalışmada Cevap Yüzey Yöntemine (RSM) bağlı olarak Merkezi Kompozit Desenine göre hazırlanan ve Tablo 4.1’de gösterilen deneme deseni kullanılmıştır.

**Tablo 4.1.** Cevap Yüzey Yöntemine bağlı olarak merkezi kompozit desenine göre hazırlanan deneme tasarımı

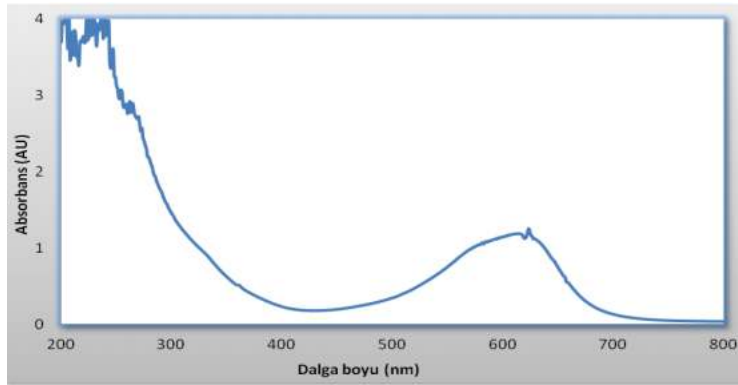
| Deney Numarası | X <sub>1</sub> : pH | X <sub>2</sub> : Adsorbent g/l | X <sub>3</sub> : Sıcaklık °C | X <sub>4</sub> : C <sub>0</sub> , mg/L |
|----------------|---------------------|--------------------------------|------------------------------|----------------------------------------|
| 1              | 5.88                | 0.78                           | 25.00                        | 56.25                                  |
| 2              | 4.63                | 0.78                           | 35.00                        | 118.75                                 |
| 3              | 5.25                | 0.10                           | 30.00                        | 87.50                                  |
| 4              | 4.63                | 0.33                           | 25.00                        | 118.75                                 |
| 5              | 5.25                | 0.55                           | 30.00                        | 87.50                                  |
| 6              | 5.25                | 0.55                           | 30.00                        | 87.50                                  |
| 7              | 5.25                | 0.55                           | 30.00                        | 87.50                                  |
| 8              | 4.63                | 0.78                           | 25.00                        | 118.75                                 |
| 9              | 5.88                | 0.78                           | 35.00                        | 56.25                                  |
| 10             | 5.25                | 0.55                           | 30.00                        | 87.50                                  |
| 11             | 5.25                | 1.00                           | 30.00                        | 87.50                                  |
| 12             | 5.88                | 0.33                           | 35.00                        | 118.75                                 |
| 13             | 5.25                | 0.55                           | 30.00                        | 25.00                                  |
| 14             | 4.63                | 0.78                           | 35.00                        | 56.25                                  |
| 15             | 5.88                | 0.33                           | 35.00                        | 56.25                                  |
| 16             | 5.88                | 0.33                           | 25.00                        | 118.75                                 |
| 17             | 6.50                | 0.55                           | 30.00                        | 87.50                                  |
| 18             | 4.63                | 0.33                           | 35.00                        | 118.75                                 |
| 19             | 4.63                | 0.33                           | 35.00                        | 56.25                                  |
| 20             | 5.25                | 0.55                           | 30.00                        | 87.50                                  |
| 21             | 5.88                | 0.33                           | 25.00                        | 56.25                                  |
| 22             | 5.25                | 0.55                           | 20.00                        | 87.50                                  |
| 23             | 4.63                | 0.33                           | 25.00                        | 56.25                                  |
| 24             | 5.25                | 0.55                           | 30.00                        | 150.00                                 |
| 25             | 5.25                | 0.55                           | 40.00                        | 87.50                                  |
| 26             | 5.88                | 0.78                           | 35.00                        | 118.75                                 |
| 27             | 4.00                | 0.55                           | 30.00                        | 87.50                                  |
| 28             | 4.63                | 0.78                           | 25.00                        | 56.25                                  |
| 29             | 5.88                | 0.78                           | 25.00                        | 118.75                                 |
| 30             | 5.25                | 0.55                           | 30.00                        | 87.50                                  |

## 5. BULGULAR VE TARTIŞMA

RB 221 ile gerçekleştirilen biyosorpsiyon işleminde; başlangıç pH'ı, sıcaklık, başlangıç RB 221 konsantrasyonu ve başlangıç adsorban dozunun biyosorpsiyon verimine etkileri araştırılmıştır. Sıcaklığa bağlı olarak elde edilen denge verileri Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modellerine uygulanmıştır. Kinetik sabitlerin hesabı için I. ve II. derece kinetik modeller hesaplanmıştır. Ayrıca biyosorpsiyon mekanizmasının anlaşılması amacıyla sınır tabaka ve tanecik içi difüzyon modeli sabitleri belirlenmiş ve biyosorpsiyon işleminin uygulanabilirliğini anlamak için termodinamik parametreler hesaplanmıştır.

### 5.1. RB 221 Boyasının Dalga Boyu Taraması

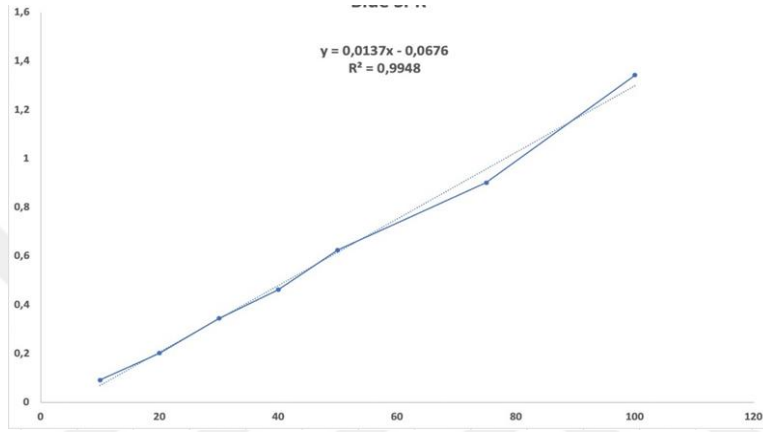
Bu tez çalışmasında kullanılan RB 221 boyasının maksimum absorbans değerine sahip olduğu dalga boyunu belirlemek amacıyla Perkin Elmer marka Lambda 365 model UV-VIS Spektrofotometre kullanılmıştır. UV/VIS Spektrometresi kullanılarak 200–800 nm aralığında dalga boyu taraması yapılmıştır. Yapılan dalga boyu taraması sonucunda farklı dalga boylarına karşılık gelen absorbans değerleri kaydedilmiştir. Şekil 5.1'den de görüldüğü gibi, maksimum absorbans değerine 615 nm dalgaboyunda ulaşılmıştır. Bu tez çalışmasında UV-VIS Spektrofotometrede ölçülen bütün analizlerde 615 nm dalga boyu kullanılmıştır.



Şekil 5.1. RB 221 boyasının 200-800 nm arasındaki dalga boyu taraması

## 5.2.RB 221 İçin Kalibrasyon Eğrisinin Tespiti

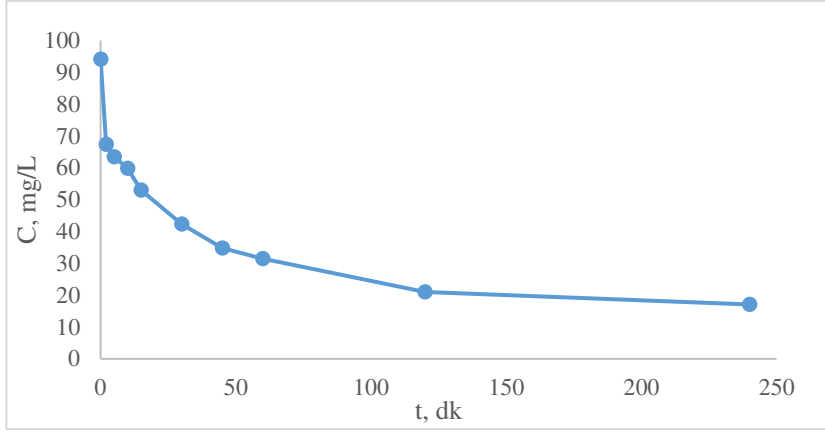
10-100 mg/L derişimlerinde hazırlanan RB 221 boya çözeltilerinin absorbans değerleri Perkin Elmer marka Lambda 365 model UV-VIS Spektrofotometre ile ölçülmüş ve veriler kaydedilmiştir. Hazırlanan örneklerin kalibrasyon grafiğı ve regresyon denklemi Şekil 5.2’de verilmiştir. Kalibrasyon doğrusunun  $R^2$  değeri 0,9948 olarak bulunmuştur. Çözeltideki boya derişimini belirlemek için bu kalibrasyon doğrusu kullanılmıştır.



Şekil 5.2. RB 221 için kalibrasyon doğrusu

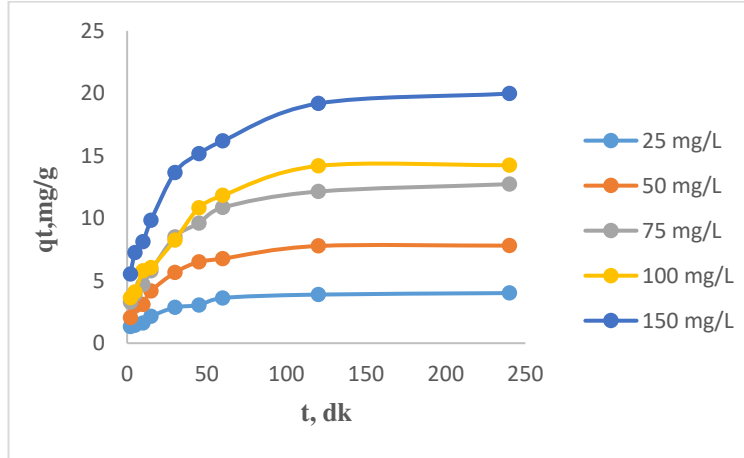
## 5.3. Biyosorpsiyon Denge Süresinin Belirlenmesi

Bu tez çalışmasında kesikli sistemde RB 221 tekstil boyasının *A. niger* ile biyosorpsiyon işleminin dengeye gelme süresi belirlenmiştir. Bu amaçla dengeye gelme süresi deneyleri 30 °C sıcaklık, 100 mg/L başlangıç RB 221 derişimi, 5 g/L biyosorbent derişimi ve 150 rpm karıştırma hızında yapılmıştır. Deney süresince (0–240 dakika) çeşitli zaman dilimlerinde numuneler alınmış ve UV cihazıyla absorbans ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Öncelikle oluşabilecek hataları önlemek için, deney sırasında cam erlen kullanıldığında RB 221 derişiminde azalma olup olmadığı, yani boyar maddenin cam tarafından adsorbe edilip edilmediğı kontrol edilmiştir. Bu deney sonunda, cam erlende hazırlanan 100 mg/L RB 221 çözeltilisinin derişiminin değişmediğı görülmüştür. Elde edilen verilerle çizilen zamana karşı çözeltide adsorplanmadan kalan boya derişimi değişimi Şekil 5.3’de verilmiştir. Şekil 5.3’den de görüldüğü gibi ilk 30 dakikada RB 221 derişimi çok hızlı bir şekilde 94 mg/L seviyesinden 42 mg/L seviyesine inmiştir. Bu aşamadan sonraki süreçte ise biyosorpsiyon, yavaşlayan hızda devam etmiştir. Biyosorpsiyon işleminin 45-120. dakikaları arasında RB 221 derişiminin neredeyse sabit kaldığı ve bu andan 240’ıncı dakikaya kadar derişimin 17 mg/L’ye kadar düştüğü gözlenmiştir. Dengeye gelme süresinin koşullara göre değişebileceğı göz önüne alınarak bu süre 30 dakika olarak belirlenmiştir.



**Şekil 5.3.** RB 221 boyar maddesi derişiminin zamana bağılı olarak değişimi (pH=5; T=30 ° C; C<sub>0</sub>=100 mg/L; X<sub>0</sub>=5 g/L; Karıştırma hızı=150 rpm)

Deneylerde kullanılan RB 221 hidrofilik özelliğe sahip olması bakımından belli aralıklardaki konsantrasyonlarda çalışılmıştır (25 -150 mg/L). Zaman (t)'a karşı, herhangi bir zamanda adsorplayıcı başına adsorplanan RB 221 miktarı (EK-1) (q<sub>t</sub>, mg/g) grafiğe geçirildiğinde, sulu çözelti ortamda birim adsorban ağırlığı başına adsorplanan boya miktarının, zamana bağılı olarak arttığı Şekil 5.4'te görülmektedir. Bu sonuçlar göstermiştir ki RB 221 konsantrasyonunun artmasıyla birlikte adsorban olarak kullanılan *A.niger*' in adsorplama miktarının arttığını ve belli bir süreden sonra adsorplama miktarının dengeye ulaşmıştır (Şekil 5.4.).

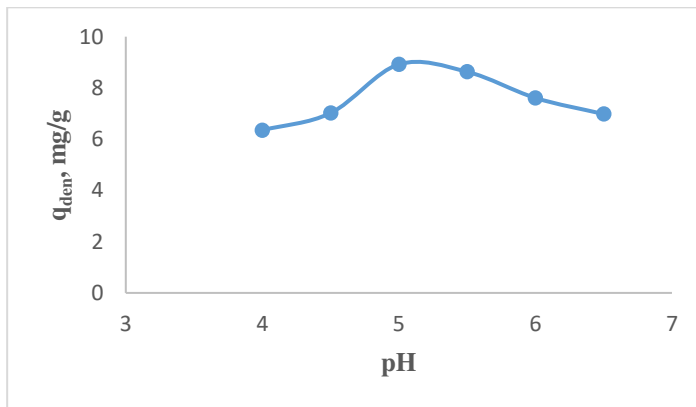


**Şekil 5.4.** Farklı başlangıç RB 221 konsantrasyonlarında biyosorpsiyon değerlerinin zamana karşı değişim grafiği (pH=5; T=30 ° C; X<sub>0</sub>=5 g/L; KH=150 rpm)

### 5.3.1. RB 221 Biyosorpsiyonu Üzerine Başlangıç pH'ının Etkisi

Çözeltinin pH değeri tüm biyosorpsiyon sürecinde, özellikle de biyosorpsiyon kapasitesinde önemli bir rol oynar. Çözeltinin pH'ını, adsorbentin yüzey yükü, adsorplanan molekülün iyonlaşma derecesi ve adsorbentin aktif bölgeleri üzerindeki fonksiyonel grupların ayrışması değiştirebilir. O nedenle de çözeltinin pH değeri, hem biyosorbanın yüzey yükünü hem de boyarmaddenin sulu çözeltideki karakterini etkilediği için biyosorpsiyon sürecinde önemli bir parametredir. Başlangıç pH'ının RB 221 biyosorpsiyon hızına etkisi, 100 mg/L başlangıç boya derişiminde, pH= 4, 4,5, 5, 5,5, 6, 6,5'da incelenmiştir. En yüksek biyosorpsiyon kapasitesinin pH= 5,0 değerinde elde edildiği, daha düşük ve daha yüksek pH değerlerinde ise biyosorpsiyon kapasitesinin azaldığı gözlenmiştir (Şekil 5.5). 250 mL'lik erlenlerde 200 mL hazırlanan çözeltilerin pH ayarı için 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve 0,1 M NaOH çözeltileri kullanılmıştır.

Şekil 5.5. den de görüldüğü gibi 100 mg/L başlangıç RB 221 konsantrasyonunda, dengede birim biyosorplayıcı başına biyosorplanan RB 221 miktarı ( $q_{den}$ ) sırasıyla pH=4 için 7,11 mg/g, pH=4.5 için 8,03 mg/g, pH=5 için 10,05 mg/g ve pH=5.5 için 9,85 mg/g pH=6 için 8,93 mg/g, pH=6.5 için 7,14 mg/g dir. Maksimum biyosorpsiyon pH=5'te elde edilmiştir. Sıvı fazda oluşan giderme proseslerinde pH'a bağlı olarak ortamın iyonik yükü ile kullanılan adsorbanın yüzey özellikleri de değişmektedir. Zayıf asidik maddeler, çözeltide az miktarda iyonize olurlar ve bu iyonlar negatif yükleneceğinden, pozitif yüklenmiş yüzeylerde elektrostatik kuvvetlerin etkisinden dolayı, basit bir şekilde çekilebilirler. *A.niger*'in yüzeyi, sıfır yük noktasından küçük pH değerlerinde pozitif yüklüken; sıfır yük noktasından büyük pH değerlerinde ise negatif yüklüdür. RB 221 boyarmaddesi sahip olduğu negatif yüklü sülfo gruplarından dolayı *A.niger* yüzeyi ile arasında Coulomb etkileşimleri oluşur. Böylece pozitif yüklü yüzey RB 221'in negatif yüklü sülfo gruplarını kendine çeker ve biyosorpsiyon yüzdesi artar. *A.niger*'in yüzeyi yüksek pH değerlerinde ise negatif yüklü olarak bulunur ve negatif yüklü sülfo grupları yüzey tarafından itilir. Böylece *A.niger*'in biyosorpsiyon yüzdesi oldukça düşük olur.



**Şekil 5.5.** *A.niger* üzerine RB 221 biyosorpsiyonuna başlangıç pH' ının etkisi (T= 30 °C; C<sub>0</sub>= 100 mg/L; X<sub>0</sub>=5 g/L; KH=150 rpm)



pH'ın, biyosorpsiyon kapasitesini etkileyen en önemli parametrelerden biri olmasının yanı sıra boyanın çözünürlüğü ve renk vermesini etkilediğinden literatürde pH'ın etkisi üzerine çeşitli araştırmalar mevcuttur. *S. cerevisiae* ile Remazol Red RR biyosorpsiyonu için en uygun ortam pH'ını belirlemeden önce, yapılan literatür taraması sonucu, azo reaktif boyaların biyosorpsiyonunda daha düşük pH'larda tutunumların yüksek olduğu görülmüştür. Negatif yüklü boya iyonları ve pozitif yüklü hücre yüzeyi arasındaki elektrostatik çekim nedeniyle daha düşük pH değerlerinde daha yüksek tutulum olabilir. Hidrojen iyonları da maya hücre duvarı ve boya molekülü arasında bir köprü ligantı olarak rol almaktadır (Banks ve Parkinson, 1992). Çözelti ortamından Reaktif Kırmızısı 2 boyarmaddesinin uzaklaştırılması için manyetik özellik kazandırılan kitosanın süreç performansını inceleyen Cao ve ekibi, biyosorpsiyon için optimum pH değerinin 2,0 ve bu noktadaki maksimum sorpsiyon kapasitesinin 476,8 mg/ g olduğunu rapor etmişlerdir (Cao vd., 2014). Özgür (2013) yaptığı bir çalışmada organik kirletici olarak seçilen Reaktif Mavi 221 (RB 221)'in sulu TiO<sub>2</sub> suspansiyonlarındaki adsorpsiyonunu incelemişlerdir ve maksimum adsorpsiyon pH=3'te elde edilmiştir. Aksu ve Dönmez (2003), *S. cerevisiae* maya biyosorbentini kullanarak gerçekleştirdiği deneylerinde azo reaktif boyalar olan remazol blue, remazol black ve remazol red RB'nin biyosorpsiyonuna başlangıç pH'sının etkisi incelemişler ve benzer olarak en yüksek giderim değerinin pH 3'te sırasıyla 28,1 mg/g, 22,3 mg/g ve 11,5 mg/g miktarlarında olduğunu gözlemişlerdir (Aksu ve Dönmez, 2003).

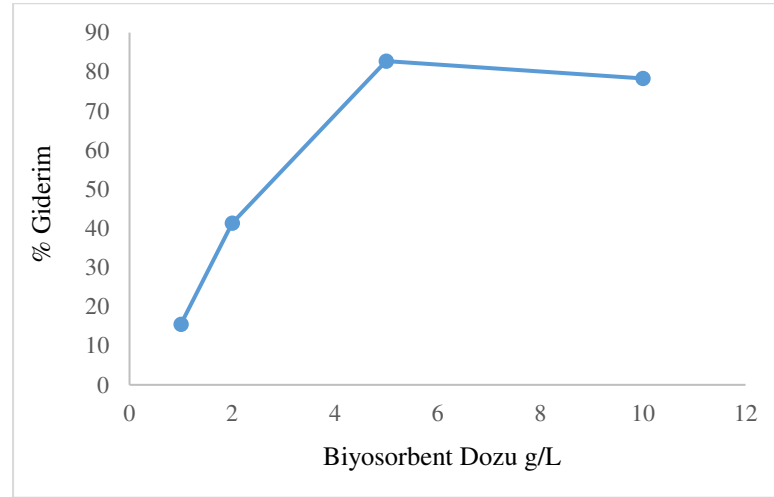
Rapor edilen bu çalışmalarda reaktif boyaların biyosorpsiyonunda asidik pH'larda daha yüksek giderim sonuçları elde edildiği vurgulanmakta ve bu durum anyonik karakterdeki boya ile katyonik karakterdeki hücre duvarı arasındaki elektrostatik etkileşimle açıklanmaktadır. Bu çalışmada pH'ın 5 olarak belirlenmesi, sonucun literatürle uyumlu olduğunu göstermektedir.

### **5.3.2. RB 221 Boyar Maddesinin *A. niger* Biyokütlesi İle Gideriminde Biyosorbent Derişiminin Etkisi**

Çözeltiye eklenecek olan biyosorbent miktarı, biyosorplanacak boya madde miktarının verimini etkileyen önemli faktörlerden biridir. Biyosorbent madde dozajı boya maddenin biyosorpsiyonu için gerekli yüzey alanı ve bağlanma yerleri sağladığı için uygun miktarda seçilmesi önemlidir. Kullanılacak biyosorbent miktarının az olması durumunda gerçekleşebilecek maksimum biyosorpsiyon verimi azalırken çözeltiye fazla miktarda biyosorbent eklenmesi durumunda ise biyosorpsiyon verimi olumsuz yönde etkilenebilmektedir. RB 221 gideriminde biyosorbent madde dozunun etkisi; 100 mg/L başlangıç RB 221 konsantrasyonunda pH=5 değerinde ve T=30°C'de gerçekleştirilmiş olup sonuçlar Şekil 5.6'da verilmistir. *A.niger* dozu 1 g/L, 2 g/L, 5 g/L ve 10 g/L olarak ayarlanmış, elde edilen veriler ışığında biyosorban dozuna bağlı olarak denge anında biyosorpsiyon verimleri hesaplanmıştır.

Şekil 5.6’da görüldüğü biyosorbanın biyosorpsiyon verimleri, belirli noktalara kadar miktarlarının arttırılması ile artmaktadır. Elde edilen bu sonuç, artan biyosorban miktarı ile boyarmadde molekülünün bağlanabileceği yüzey alanının artması ve belirli bir noktadan sonra da biyosorbanın sorbat moleküllerine doygunluğu ile izah edilebilir (Özer vd., 2005; Das ve Das, 2013). Şekil 5.6’ya göre biyosorbent derişimi 1-5 g/L arasında arttırıldığında RB 221 giderimi %15,48’den %82,72’ye arttığı görülmüştür. Biyosorbent derişimi ile RB 221 giderimi arasındaki bu ilişki literatürde artan biyosorbent derişimi ile adsorpsiyon yüzeyinin artması ve dolayısıyla ortamda daha fazla adsorpsiyon bölgesinin bulunmasıyla açıklanmaktadır (Ghaedi vd, 2013). Ayrıca biyosorbent miktarı 5-10 g/L arasında ise RB 221 giderim verimi %82,72’ den %78,26’ya gerilemiştir. Belli bir biyosorbent derişiminin üzerinde biyosorbent derişiminin artmasıyla biyosorpsiyon kapasitesinde görülen azalma şu şekilde açıklanmaktadır; artan adsorbent miktarıyla adsorpsiyon için kullanılabilen adsorpsiyon bölgesi sayısı artmakta ardından bu bölgeler adsorpsiyon süresince doymamış halde kalmakta ve yüksek biyokütle derişimlerinde biyosorbent agregatlarının oluşumu nedeniyle etkin yüzey alanı azalmaktadır (Özdemir, 2001).

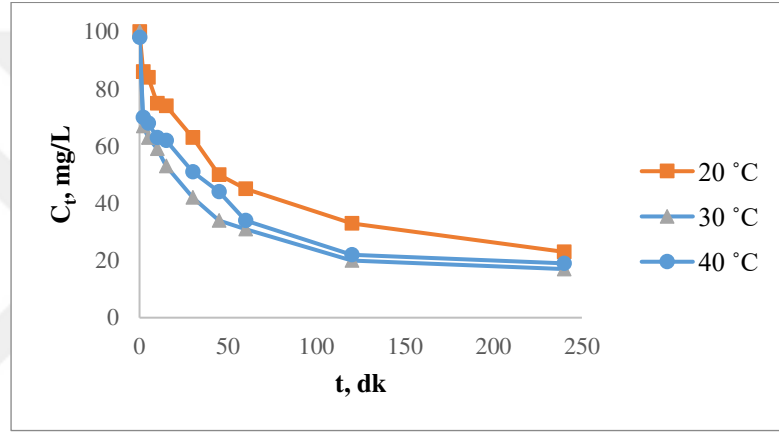
Sorban miktarının biyosorpsiyon üzerindeki etkisi bu alanda çalışan birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir. *Aspergillus niger* fungusunu kullanarak sulu ortamdan Reaktif Mavisi 221 boyar maddesinin uzaklaştırılması hedeflenen bir denemede, sorban miktarı 4,00–12,00 mg/L aralığında değiştirilerek biyosorpsiyon verimi gözlemlenmiştir. Bu proseste en yüksek verim 8,00 mg/L madde miktarı ile %80 olarak elde edilmiştir (Khalaf, 2008).



**Şekil 5.6.** Farklı başlangıç biyosorbent derişimlerinde *A.niger* ile biyosorplanan RB 221 boyar maddesinin % giderim (  $C_0= 100$  mg/L; pH=5.0; T=30°C; KH=150 rpm)

### 5.3.3. RB 221 Biyosorpsiyonu Üzerine Sıcaklığın Etkisi

Çalışmanın bu aşamasında kesikli sistemde RB 221 boyar maddesinin giderim çalışmasına ortam sıcaklığının etkisini araştırmak için 20 °C, 30 °C ve 40 °C olmak üzere üç farklı sıcaklık değerinde biyosorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiş ve çözeltide kalan boya konsantrasyonu  $C_t$  (mg/L) Şekil 5.7’de verilmiştir. Ayrıca başlangıç RB 221 konsantrasyonu 25-150 mg/L arasında değişen RB 221 çözeltileri, 5 g/L Sabit *A.niger* ile 20-40°C aralığında sabit sıcaklıkta ve optimum sürede temas ettirilerek hem sıcaklığın hem de başlangıç RB 221 derişiminin etkisi de incelenmiştir. Farklı sıcaklıklarda ve farklı başlangıç RB 221 derişiminin biyosorpsiyon hızı üzerine etkisi Şekil 5.8’de verilmistir. Tablo 5.1’ de ise farklı sıcaklıklarda, farklı boya derişimleri için, denge anında birim biyosorban tarafından biyosorplanan boya miktarları ve % biyosorpsiyon verimleri verilmiştir.

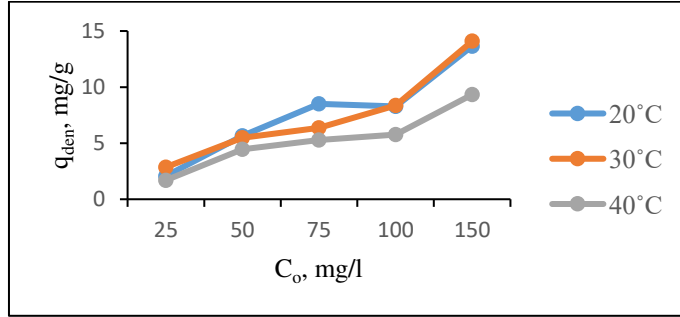


Şekil 5.7. Farklı sıcaklık değerlerinde RB 221 derişiminin zamanla değişimi ( $C_0= 100$  mg/L; pH=5;  $X_0=5$  g/L; KH=150 rpm)

Tablo 5.1’e göre 100 mg/L’de sıcaklık 20-30 °C arasında arttırıldığında RB 221 gideriminin %77.55’den %82,72’e arttığı; biyosorpsiyon kapasitesinin ise benzer bir artış trendiyle 8,26 mg/g’dan 8,92 mg/g’a arttığı görülmüştür. Artan sıcaklıkla biyosorpsiyon veriminin artması, sıcaklığın bağlanma bölgelerinde moleküller arası çekimi arttırması ve söz konusu biyosorpsiyon işleminin endotermik olması ile açıklanmıştır (Halipçi vd., 2012). Sıcaklığın değişmesiyle biyosorpsiyon verimi ve denge anında birim adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı da değişmektedir. En yüksek  $q_{den}$  ve biyosorpsiyon verimleri tüm konsantrasyonlar için 30°C’de elde edilmiş ve optimum sıcaklık 30°C olarak belirlenmiştir

Yapılan bazı çalışmaların sonuçlarına bakıldığında benzer sonuçların ortaya çıktığı gözlemlenmiştir. Korhan H. vd. (2012) farklı adsorbanlarla yaptıkları deneysel çalışmalarda Remazol Navy Blue (RNB) boyasının en yüksek verimle arttırılmasını 30°C’de % 96,56 olarak gözlemlemişlerdir (Korhan H. vd., 2012).

Literatürde sıcaklığın % boya giderimi ve kapasite değerleri üzerine etkisinin incelendiği çeşitli çalışmalarda rapor edilen sonuçlar mevcut çalışma kapsamında elde edilen sonuçlarla benzerlik göstermekte olup belirtilen açıklamaların mevcut deney sistemi için de geçerli olabileceği düşünülmektedir.



**Şekil 5.8.** Farklı sıcaklıklarda başlangıç RB 221 derişiminin biyosorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi (pH=5; X<sub>0</sub>=5 g/L; KH=150 rpm)

**Tablo 5.1.** Farklı sıcaklık ve farklı başlangıç RB 221 derişimlerinde elde edilen denge anında birim adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ve % biyosorpsiyon verimleri (pH=5; X<sub>0</sub>=5 g/L; KH=150 rpm)

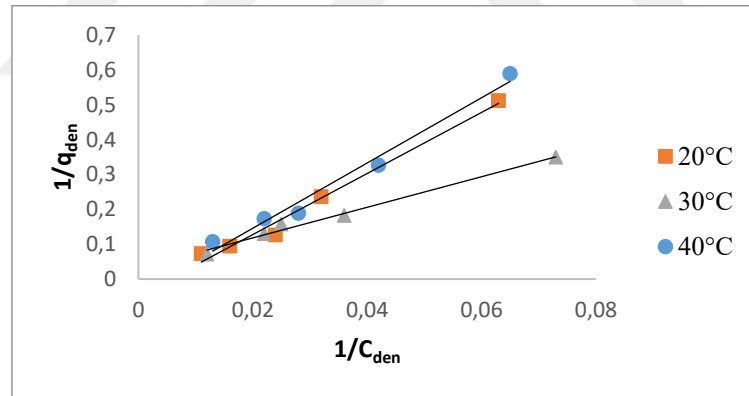
| C <sub>0</sub> , (mg/L) | 20 °C                   |         | 30 °C                   |         | 40 °C                   |         |
|-------------------------|-------------------------|---------|-------------------------|---------|-------------------------|---------|
|                         | q <sub>den</sub> , mg/g | % Verim | q <sub>den</sub> , mg/g | % Verim | q <sub>den</sub> , mg/g | % Verim |
| 25                      | 2,067                   | 58,61   | 2,862                   | 72,66   | 1,695                   | 62,37   |
| 50                      | 5,245                   | 77,97   | 5,493                   | 78,41   | 4,457                   | 77,014  |
| 75                      | 7,514                   | 79,26   | 7,855                   | 82,97   | 5,286                   | 79,16   |
| 100                     | 8,264                   | 77,55   | 8,92                    | 82,72   | 5,776                   | 78,90   |
| 150                     | 13,657                  | 70,62   | 14,090                  | 78,32   | 9,332                   | 75,17   |

#### • Farklı Sıcaklıklarda Elde Edilen Adsorpsiyon İzotermi

Biyosorpsiyon dengesi biyosorpsiyon izotermi olarak bilinen bağıntılarla ifade edilir. Bu izotermi biyosorban-biyosorbat arasındaki etkileşim şeklini ifade eder ve biyosorbanların optimizasyonları için kullanılmaktadır. Biyosorpsiyon denge izotermi, biyosorpsiyon prosesi bir denge durumuna ulaştığında, sıvı ve katı fazlar arasında boya moleküllerinin dağılım biçimi hakkında açık bir ipucu verdiği için önemlidir. RB 221 boyasının *A.niger* ile biyosorpsiyonunun uygun olduğu biyosorpsiyon izotermi incelemek amacıyla pH 5 ve 5 g/L biyosorbent derişimi şartlarında; 25, 50, 75, 100 ve 150 mg/L başlangıç boya derişimlerinde; 20, 30 ve 40 °C sıcaklıklarda deneyler yapılmıştır. Bu amaç doğrultusunda elde edilen veriler Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermine uygulanmıştır. En uygun izoterm belirlenebilmesi için korelasyon katsayısı (R<sup>2</sup>) değerlendirilmiştir. Korelasyon katsayısının 0-1 arasında olması ve özellikle 1'e yakınlığı kullanılan adsorbanın uygunluk derecesini göstermektedir (Başbüyük ve Forster, 2003; Chiou ve Li, 2002).

#### a) Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Langmuir izotermi farklı RB 221 derişimlerinde, 3 farklı sıcaklıkta ve pH=5.0' te çalışılmıştır.  $1/C_{den}$ 'ye karşılık  $1/q_{den}$  grafiğe geçirilmiş ve her bir sıcaklık için doğru denklemi elde edilerek Langmuir adsorpsiyon izoterm sabitleri (EK-2) belirlenmiştir. Langmuir adsorpsiyon izotermi, Şekil 5.9'da, Langmuir sabitleri  $Q^o$  ve  $b$  ise Tablo 5.2'de verilmiştir. Sabit *A.niger* ile gerçekleştirilen deneylerde  $Q^o$  değerinde en yüksek  $Q^o$  değeri 30 °C'de gözlemlenmiştir. Benzer sonuç bir diğer Langmuir izoterm sabiti olan  $b$ 'de de görülmüştür. En yüksek  $Q^o$  değeri 30 °C'de 32,894 mg/g olarak, en yüksek  $b$  değeri de yine 30 °C'de 0,006 l/mg olarak bulunmuştur. Bu da prosesin endotermik özelliğe sahip olduğunu göstermektedir.  $Q^o$  ve  $b$  katsayılarının yüksek çıkması *A.niger* fungusunun RB 221 boyasının gideriminde kullanılabilecek etkili bir adsorban madde olduğunu göstermektedir. Regrasyon katsayılarının da oldukça yüksek olması çalışmanın Langmuir izotermine uygun olduğunu göstermektedir.  $Q^o$  adsorbent yüzeyinin tam bir tek tabaka halinde kaplanması durumunda birim adsorban kütlesinde adsorplanan madde miktarını,  $b$  ise adsorpsiyon entalpisi ile ilgili bir sabitin karşılığıdır. Ayrıca Langmuir izotermi sabiti  $Q^o$  değerinin  $q_{den}$  değerlerinden büyük olması RB 221 'in *A.niger* fungusuna tek tabaka halinde bağlandığının bir göstergesidir.



Şekil 5.9. *A.niger* ile RB 221'in adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir izotermi ( $X_0=5$  g/L; pH=5.0; KH=150rpm)

Tablo 5.2. *A.niger* ile RB 221'in adsorpsiyonuna ait Langmuir izotermine göre hesaplanan adsorpsiyon sabitleri

| Sıcaklık (°C) | Langmuir Sabitleri |            |       |
|---------------|--------------------|------------|-------|
|               | $Q^o$ (mg/g)       | $b$ (L/mg) | $R^2$ |
| 20            | 21,008             | 0,005      | 0.98  |
| 30            | 32,894             | 0,006      | 0.99  |
| 40            | 24,096             | 0,004      | 0.98  |

*A.niger* fungusu ile gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinde Langmuir izoterminin uygunluğunun belirlenmesi amacıyla  $R_L$  (dağılma sabiti) tüm sıcaklıklar için ayrı ayrı hesaplanmış ve sonuçlar Tablo 5.3'te gösterilmiştir.

**Tablo 5.3.** *A. niger* ile RB 221 adsorpsiyonunda çalışılan tüm sıcaklık ve konsantrasyon değerleri için  $R_L$  uyumluluk değerleri

| $C_0$ , mg/L | $R_L$ |       |       |
|--------------|-------|-------|-------|
|              | 20 °C | 30 °C | 40 °C |
| 25           | 0,896 | 0,869 | 0,909 |
| 50           | 0,784 | 0,742 | 0,817 |
| 75           | 0,727 | 0,678 | 0,769 |
| 100          | 0,660 | 0,616 | 0,698 |
| 150          | 0,563 | 0,526 | 0,609 |

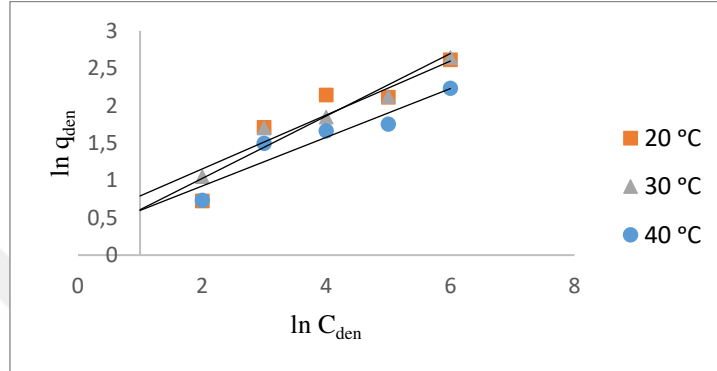
Tablo 5.3'te de görüldüğü gibi  $R_L$  dağılma sabiti değerlerinin hepsi 0-1 arasında bulunmaktadır.  $R_L$  değerlerinin 0'dan büyük 1'den küçük olması RB 221 ve Sabit *A.niger* arasında gerçekleştirilen biyosorpsiyon prosesinin uygulanabilirliğini göstermektedir. Bu değerler RB 221 in Sabit *A.niger* üzerine olan biyosorpsiyonu sonucunda elde edilen yüksek korelasyon ve hesaplanan  $R_L$  değerleri Langmuir izotermi için kullanabilirliğinin ve prosesin uygulanabilirliğinin göstergesidir.

#### b) Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

pH 5 ve üç farklı sıcaklık değerlerinde elde edilen Freundlich adsorpsiyon izotermi, Şekil 5.10' da, Freundlich sabitleri  $K_f$  ve  $n$  ise Tablo 5.4'te verilmiştir. İzoterm hesabı için  $\ln C_{den}$ 'ye karşılık  $\ln q_{den}$  grafiğe geçirilmiş ve elde edilen doğruların eğim ve kayma noktalarından Freundlich sabitleri (EK-3) ve regresyon katsayıları hesaplanmıştır.  $K_f$  adsorbanın adsorpsiyon kapasitesinin bir ölçüsüdür,  $n$  ise adsorpsiyon şiddetinin gösteren değerlerdir. Tablo 5.4'de görüldüğü gibi  $K_f$  değerleri artan sıcaklıkla birlikte artmıştır. Ayrıca çalışmaların gerçekleştiği bütün şartlarda  $n$ 'nin değerleri 1' den büyüktür ve sıcaklıkla değişim göstermiştir. Değişen sıcaklıkların hepsinde  $n$  değerlerinin 1' den büyük olması RB 221 ile Sabit *A.niger* arasında etkileşim olduğunu ifade etmektedir.

Freundlich izoterm sabitleri olan  $K_f$  ve  $n$  nin büyüklüğü atıksulardaki boyanın aktif karbonla kolaylıkla uzaklaştırılabileceğini gösterir.  $n$  nin 1' den küçük değerlerinde yüzey tabakası arasındaki kuvvetler birbirini çekerler. 1' den büyük değerlerinde ise bu kuvvetler birbirlerini iterler. Deneysel  $n$  değerinin 1' den büyük olması RB 221 'in Sabit *A.niger* e adsorpsiyonla bağlandığını göstermektedir.

Literatürde adsorpsiyon prosesinin uygulanabilirliği  $0 < 1/n < 1$  olarak kabul edilmiştir (Rauf vd., 2008; Aksoy, 2012). Tablo 5.4’deki  $n$  değerleri dikkate alındığında  $1/n$  değerlerinin 0-1 aralığında olduğu ve adsorpsiyon prosesinin elverişliliği görülmektedir. Oluşan doğrulardan elde edilen Regrasyon katsayılarının bu izoterm için de yüksek değerlerde olması *A.niger* fungusu ile RB 221’e adsorpsiyonunun Freundlich izotermine de uygun olduğunu göstermektedir. Çalışmanın Langmuir ve Freundlich izotermine her ikisine de uygunluğu saptanmıştır. Fakat  $R_L$  değerleri göz önünde bulundurulduğunda sistemin Langmuir izotermine daha uygun olduğu görülmektedir.



Şekil 5.10. *A.niger* ile RB 221 ‘in adsorpsiyonuna ilişkin Freundlich izotermi ( $X_o=5$  g/L; pH=5.0; KH=150rpm)

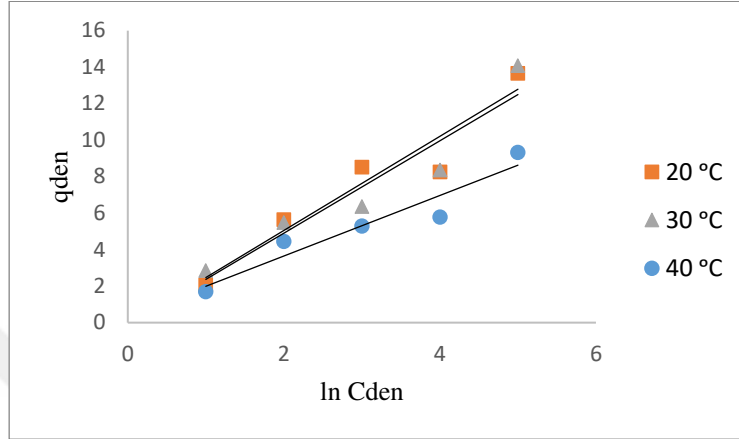
Tablo 5.4. *A.niger* ile RB 221’in adsorpsiyonuna ilişkin Freundlich sabitleri

| Sıcaklık (°C) | Freundlich Sabitleri |       |       |
|---------------|----------------------|-------|-------|
|               | $K_f$                | $n$   | $R^2$ |
| 20            | 0,221                | 1,081 | 0,92  |
| 30            | 0,217                | 1,043 | 0,97  |
| 40            | 0,219                | 1,149 | 0,92  |

### c) Temkin Adsorpsiyon İzotermi

Temkin adsorpsiyon izotermi için pH 5 ve üç farklı sıcaklıkta çalışılmış,  $\ln C_{den}$ ’ye karşılık  $q_{den}$  değerleri grafiğe geçirilerek elde edilen doğrulardan Temkin sabitleri hesaplanmıştır. Farklı sıcaklıklardaki temkin izotermi Şekil 5.11’de, izotermi elde edilen  $K_T$  ve  $a_t$  adsorpsiyon sabitleri (EK-4) ve regresyon katsayıları ise Tablo 5.5’te verilmiştir. Tablo 5.5 incelendiğinde sıcaklık değişmesiyle birlikte  $K_T$  ve  $a_t$  değerleri kısmen artış ve azalışlar göstermiş olup 30°C’de  $K_T$  sabiti 6,535;  $a_t$  sabiti ise 0.66 dm<sup>3</sup>/g olarak bulunmuştur. En yüksek  $K_t$  değeri 30 °C’de tespit edilmiştir.

Sistemde sıcaklık değişmesi ile birlikte farklılaşan  $a_t$  değerleri maksimum bağlanma enerjisinin adsorban-adsorbat arasındaki ilişkinin zayıflaması şeklinde yorumlanabilir.  $K_T$  değerleri ise bağ enerjisini yansıtan değerlerdir (Zafar vd., 2007; Aksoy, 2012). Regrasyon katsayıları incelendiğinde bulunan değerler her ne kadar yüksek olsa da Langmuir izotermine elde edilen regrasyon katsayılarının daha yüksek oluşu sistemin Temkin izotermine uygun olmadığını göstermektedir.



Şekil 5.11. *A.niger* ile RB 221 adsorpsiyonuna ilişkin Temkin izotermi ( $X_0=5$  g/L; pH=5.0; KH=150rpm)

Tablo 5.5. *A.niger* ile RB 221 adsorpsiyonuna ilişkin Temkin sabitleri

| Sıcaklık (°C) | Temkin Sabitleri |       |       |
|---------------|------------------|-------|-------|
|               | $K_T$            | $a_t$ | $R^2$ |
| 20            | 5,482            | 0,642 | 0,90  |
| 30            | 6,535            | 0,660 | 0,87  |
| 40            | 4,355            | 0,651 | 0,92  |

#### 5.3.4. Termodinamik Parametreler

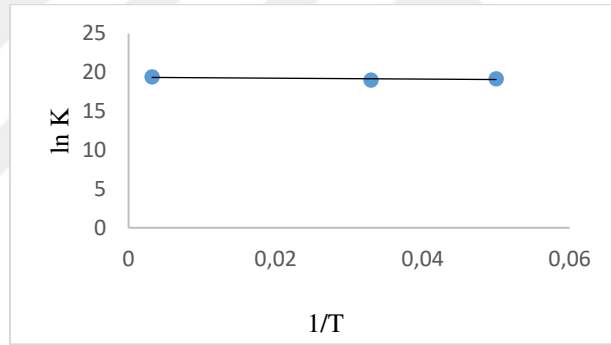
RB 221 boyar maddesinin *A. niger* biyokütlesine biyosorpsiyonu prosesinde sıcaklığın etkisini ayrıntılı değerlendirebilmek amacıyla, Gibbs serbest enerji değişimi ( $\Delta G$ ), entalpi değişimi ( $\Delta H$ ) ve entropi değişimi ( $\Delta S$ ) gibi termodinamik parametreler belirlenmiştir. Bu amaçla; Tablo 5.2' de verilen Langmuir izoterm sabiti olan  $b$  değerleri kullanılmıştır.  $b$  değerleri L/mg birimi ile verildiğinden, RB 221' in atom ağırlığı ile çarpılıp L/mol'e dönüştürülerek  $b$  değerleri elde edilmiştir. *A.niger* için,  $b$  değerlerinin logaritması alınıp,  $1/T'$  ye karşı  $\ln K$  değerleri grafiğe geçirilmiştir (Şekil 5.12) . Elde edilen doğrunun eğiminden  $\Delta H^\circ$  hesaplanmıştır.



Yapılan hesaplamalar sonucunda  $\Delta H^\circ$  değeri 48,634 j/mol K olarak bulunmuştur. Entalpi değişimi ( $\Delta H^\circ$ ) pozitif işaretlidir. Bu durum adsorpsiyon çalışmalarının yapıldığı sıcaklıklarda prosesin endotermik olduğunu göstermektedir.  $\Delta G^\circ$  değerleri bütün sıcaklıklar için negatif olarak ve  $\Delta S^\circ$  değerleri de bütün sıcaklıklar için pozitif olarak hesaplanmıştır (Tablo 5.6).

Gibbs serbest enerji değişimi ( $\Delta G^\circ$ )'nin negatif oluşu tepkimenin kendiliğinden gerçekleştiğini, dışarıdan hiçbir enerjiye ihtiyaç duyulmadığını ve entropi değişimi ( $\Delta S^\circ$ )'nin pozitif oluşu da sistemin stabil olmadığını, katı-sıvı ara yüzeyindeki artan düzensizliği göstermektedir. Daha önceden yapılan çalışmalarda adsorpsiyon olaylarının kendiliğinden gerçekleşebildiğini gösteren birçok çalışma vardır (Chieng vd., 2015; Foo ve Hameed, 2012; Bhatnagar vd., 2010).

Wu, 2006 yılında yaptığı çalışmada  $\Delta H^\circ$  değerinin 40 kJ/mol'den daha az olduğu durumlarda olayın fiziksel adsorpsiyon olduğunu belirtmiştir. Wu'nun yaptığı çalışmadan yola çıkarak *A.niger* ile gerçekleştirilen biyosorpsiyon olayının fiziksel adsorpsiyon olduğu söylenebilir (Wu, 2006).



**Şekil 5.12.** *A.niger* ile RB 221 biyosorpsiyonu için hesaplanan ln K değerlerinin sıcaklıkla değişimi

**Tablo 5.6.** RB 221 'in *A.niger* ile biyosorpsiyonuna ait termodinamik sabitler

| Sıcaklık (°C) | $\Delta G^\circ$ | $\Delta S^\circ$ |
|---------------|------------------|------------------|
| 20            | -46,757          | 0,184            |
| 30            | -47,894          | 0,188            |
| 40            | -50,528          | 0,197            |

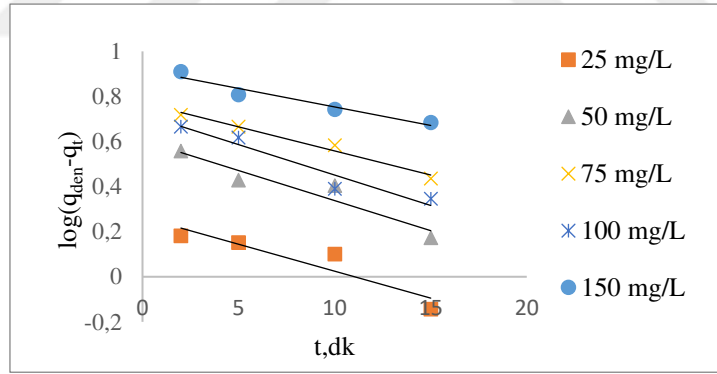
### 5.3.5. Biyosorpsiyon Kinetiği

RB 221'in Sabit *A.niger* üzerine biyosorpsiyonu için I. Derece Yalancı (Pseudo I. Derece) Kinetik Model, II. Derece Yalancı (Pseudo II. Derece) Kinetik Model, Sınır Tabaka Difüzyonu ve Tanecik İçi Difüzyon Modeli incelenmiştir.

Pseudo I. Mertebeden Kinetik Model için Şekil 5.13'de  $t'$ 'ye karşılık  $\log(q_{den}-q_t)$  grafiğe geçirilmiş ve bu grafikten elde edilen denklemden yola çıkarak hesaplanan (EK-6) sabitler Tablo 5.7'de verilmiştir. Bununla birlikte Pseudo II. Mertebeden Kinetik Model için Şekil 5.14'de görüleceği üzere  $t'$ 'ye karşılık  $t/q_t$  grafiğe geçirilmiş ve aynı şekilde elde edilen sabitler (EK-7) ve korelasyon katsayıları Tablo 5.8'de verilmiştir.

Tablo 5.7 ve 5.8 incelendiğinde  $R^2$  değerleri Pseudo II. Mertebe Kinetik Model için daha yüksek değerlerde bulunmuştur. Bu da RB 221 'ün Sabit *A.niger* ile biyosorpsiyonunun Pseudo II. Mertebeden kinetik modele uygunluğunun göstergesidir.

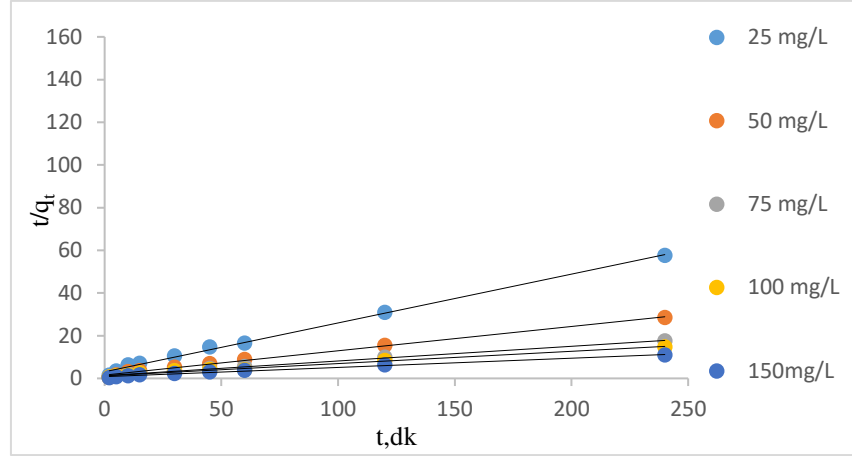
Pseudo II. mertebeden kinetik modelin uyumluluğunu gösteren birçok çalışma yapılmıştır. Savcı'nın (2005), Aksoy'un (2012), Ustabas'ın (2016), Bozkan'ın (2012) ve Abak'ın (2008) yılında yaptıkları adsorpsiyon çalışmalarının Pseudo II. mertebe kinetik modele uygunluğu gözlemlenmiştir (Savcı, 2005; Aksoy, 2012; Ustabas, 2016; Bozkan, 2012; Abak, 2008).



Şekil 5.13. *A.niger* ile RB 221 biyosorpsiyonuna ilişkin Pseudo I.mertebeden kinetik model ( $X_0=5$  g/L; pH=5; KH=150 rpm T=30°C )

Tablo 5.7. *A.niger* ile RB 221 biyosorpsiyonuna ilişkin Pseudo I. mertebeden kinetik model sabitleri

| Konsantrasyon,<br>mg/L | Pseudo I. Mertebeden Kinetik Model |       |                     |                  |
|------------------------|------------------------------------|-------|---------------------|------------------|
|                        | $k_1, ad (dk^{-1})$                | $R^2$ | $q_{den, h} (mg/g)$ | $q_{den} (mg/g)$ |
| 25                     | 0,055                              | 0,86  | 1,836               | 2,86             |
| 50                     | 0,061                              | 0,90  | 4,023               | 5,45             |
| 75                     | 0,049                              | 0,97  | 5,914               | 7,855            |
| 100                    | 0,062                              | 0,92  | 5,264               | 8,92             |
| 150                    | 0,038                              | 0,94  | 8,274               | 14,090           |



**Şekil 5.14.** *A. niger* ile RB 221 ‘in biyosorpsiyonuna ilişkin Pseudo II. mertebeden kinetik model ( $X_0=5$  g/L; pH=5; KH=150rpm T=30°C )

**Tablo 5.8.** *A. niger* ile RB 221 biyosorpsiyonuna ilişkin Pseudo II. mertebeden kinetik model sabitleri

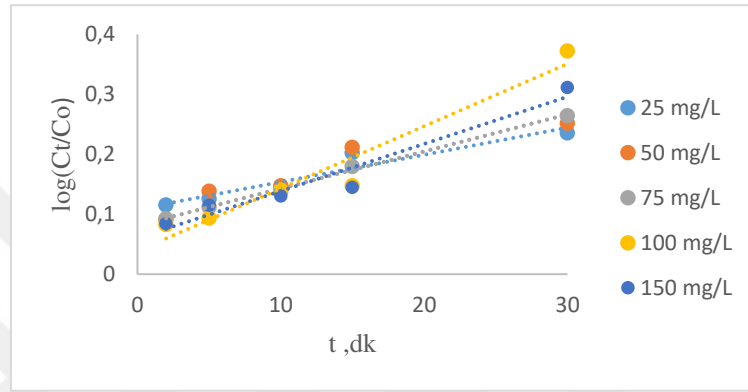
| Konsantrasyon<br>mg/L | Pseudo II. Mertebeden Kinetik Model |       |                     |                  |
|-----------------------|-------------------------------------|-------|---------------------|------------------|
|                       | $K_{ad}$ (mg/g d)                   | $R^2$ | $q_{den}, h$ (mg/g) | $q_{den}$ (mg/g) |
| 25                    | 0,169                               | 0,99  | 4,373               | 2,862            |
| 50                    | 0,008                               | 0,99  | 8,787               | 5,493            |
| 75                    | 0,004                               | 0,99  | 14,535              | 7,855            |
| 100                   | 0,003                               | 0,98  | 17,421              | 8,92             |
| 150                   | 0,002                               | 0,99  | 23,095              | 14,090           |

### 5.3.6. Adsorpsiyona Kütle Transferinin Etkisi

RB 221 boyar maddesinin *A. niger* biyokütlesine biyosorpsiyon prosesine kütle aktarımının etkisinin belirlenebilmesi amacıyla deneysel verilere Weber–Morris (tanecik içi) modeli ile sınır tabakası modeli uygulanmıştır.

RB 221’in Sabit *A. niger* üzerine biyosorpsiyonunun kinetik aşamasının ilk basamağı olan film difüzyonu etkisini incelemek için ilk 5-10 dakikalık zamana karşılık  $-\log (C_t/C_0)$  grafiğe geçirilmiş ve oluşan doğrular yardımıyla sabitler ve korelasyon katsayıları belirlenmiştir. Sınır tabaka sabitleri ve korelasyon katsayıları Tablo 5.9.’da verilmiştir.

Elde edilen denklem sabitleri ve korelasyon katsayıları incelendiğinde korelasyon katsayılarının 1'e yakın olması adsorban ile adsorbat arasındaki etkileşimde RB 221 boyasının sabit *A.niger* yüzeyine tutunduğunun göstergesi olarak kabul edilebilir. Korelasyon katsayıları incelendiğinde tanecik içi difüzyonun adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olduğu görülmektedir. Fakat Şekil 5.14 ve 5.15 incelendiğinde çizimlerin doğrusal olması ve Şekil 5.15' deki doğrunun orjinden geçmemesi hız belirleyici basamağın yalnız tanecik içi difüzyon değil sınır tabakası difüzyonun da hız belirleyici basamak olabileceğini göstermektedir. Benzer sonuçlar 2005 yılında Erdoğan ve 2009 yılında Arslan'ın yaptıkları çalışmalarda da görülmektedir (Erdoğan, 2005; Arslan,2009).

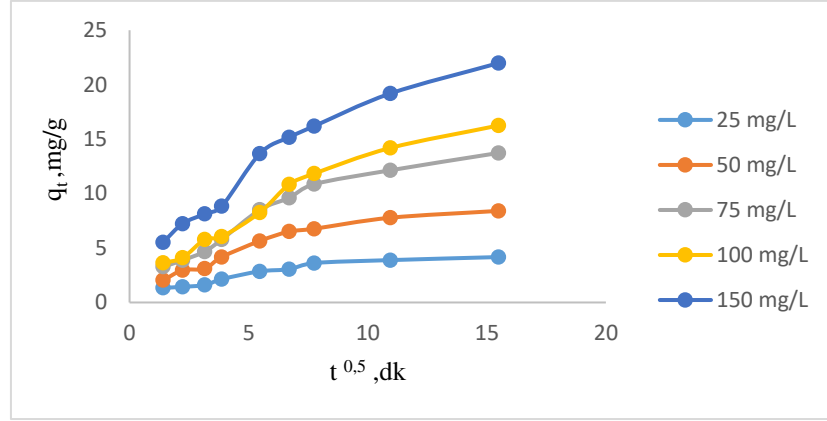


**Şekil 5.15.** *A.niger* ile RB 221 biyosorpsiyonuna ilişkin Sınır tabakası difüzyonu ( $X_0=5$  g/L; pH=5.0; KH=150 rpm T=30°C )

**Tablo 5.9.** *A.niger* ile RB 221 biyosorpsiyonuna ilişkin Sınır tabakası difüzyon model sabitleri

| Konsantrasyon (mg/L) | $K_t$ (g/mg d) | $R^2$ | $q_{den}$ (mg/g) |
|----------------------|----------------|-------|------------------|
| 25                   | 0,544          | 0,91  | 2,862            |
| 50                   | 0,580          | 0,89  | 5,493            |
| 75                   | 0,610          | 0,99  | 7,855            |
| 100                  | 0,859          | 0,94  | 8,92             |
| 150                  | 0,718          | 0,94  | 14,090           |

Weber–Morris modeli, adsorpsiyon prosesine tanecik içi difüzyon etkisinin değerlendirilmesi amacıyla deneysel verilere uygulanmaktadır. RB 221 boyar maddesinin *A. niger* biyokütlesine biyosorpsiyonuna tanecik içi difüzyonun etkisini belirlemek için farklı başlangıç RB 221 derişimlerinde bir seri deney yapılmış;  $t^{0.5}$  değerlerine karşı birim biyosorbent kütleinde biyosorplanan RB 221 miktarları ( $q_t$ ) grafiğe geçirilmiş ve Şekil 5.16'da Verilmiştir. Şekil 5.16'da verilen ve Weber – Morris modelinin uygulanması ile elde edilen doğruların eğim ve kaymalarından tanecik içi difüzyon hız sabiti ile regresyon katsayıları Tablo 5.10'da verilmiştir.



**Şekil 5.16.** *A.niger* ile RB 221 biyosorpsiyonuna ilişkin Tanecik içi difüzyonu ( $X_0=5$  g/L; pH= 5; KH= 150 rpm T= 30°C )

**Tablo 5.10.** *A.niger* ile RB 221 biyosorpsiyonuna ilişkin tanecik içi difüzyon model sabitleri

| Konsantrasyon (mg/L) | $K_p$ (g/mg d <sup>0,5</sup> ) | $R^2$ | $q_{den}$ (mg/g) |
|----------------------|--------------------------------|-------|------------------|
| 25                   | 0,523                          | 0,97  | 2,862            |
| 50                   | 1,01                           | 0,98  | 5,493            |
| 75                   | 1,436                          | 0,98  | 7,855            |
| 100                  | 1,63                           | 0,97  | 8,92             |
| 150                  | 2,575                          | 0,97  | 14,090           |

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. RB 221' in *A. niger*' e biyosorpsiyonunda olduğu gibi, iç difüzyonun orijinden geçen bir doğru ve denge anını gösteren doğrunun yanı sıra kayması olan bir doğrunun elde edildiği Şekil 5.16'da 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 eder.

#### **5.4.RSM Metodu Kullanılarak RB 221'in Biyosorpsiyon Kapasitesinin İstatistiksel Analizi**

RB 221 biyosorpsiyonunu etkileyen en önemli parametreler  $C_0$ , pH, sıcaklık ( $^{\circ}\text{C}$ ) ve biyosorbent dozu (g/L) olarak belirlenerek bu parametrelerin optimizasyonu için dört değişkenli bir merkezi kompozit tasarımı uygulanmıştır. RB 221 biyosorpsiyonunu etkileyen parametrelerin aralıkları kapsamlı literatür taraması ve bazı ön deneylerle belirlenmiştir ( $C_0=25\text{-}150$  mg/L, pH=4,0-6,5, sıcaklık=20-40  $^{\circ}\text{C}$  ve biyosorbent dozu=1-10 g/L ). RB 221'in giderim verimi ise yanıt olarak alınmıştır. Ardışık kareler toplamına göre modeller, ek terimlerin anlamlı olduğu ve modellerin örtüşmediği en yüksek dereceli polinomlara dayalı olarak seçilmiştir. İkinci dereceden model, yazılımın önerdiği şekilde seçilmiştir. Deneyler,  $2^4$  deneme artı bir yıldız konfigürasyonundan ( $\alpha_i = \pm 2$ ) oluşan ikinci dereceden bir model elde etmek için planlandı ve merkez noktada kopyalanmıştır. Program tarafından 30 deneylik bir set oluşturulmuştur. Merkezi kompozit tasarım için yapılan deneyler ve sonuçları Tablo 5.11'de verilmiştir.

**Tablo 5.11.** Merkezi kompozit tasarım için yapılan deneyler ve sonuçları

| Deney Numarası | X <sub>1</sub> : pH | X <sub>2</sub> : Adsorbent g/L | X <sub>3</sub> : Sıcaklık °C | X <sub>4</sub> : C <sub>0</sub> , mg/L | Y: Giderim Verimi, % |
|----------------|---------------------|--------------------------------|------------------------------|----------------------------------------|----------------------|
| 1              | 5.88                | 0.78                           | 25.00                        | 56.25                                  | 79,98                |
| 2              | 4.63                | 0.78                           | 35.00                        | 118.75                                 | 84,87                |
| 3              | 5.25                | 0.10                           | 30.00                        | 87.50                                  | 20,98                |
| 4              | 4.63                | 0.33                           | 25.00                        | 118.75                                 | 51,77                |
| 5              | 5.25                | 0.55                           | 30.00                        | 87.50                                  | 81,42                |
| 6              | 5.25                | 0.55                           | 30.00                        | 87.50                                  | 80,60                |
| 7              | 5.25                | 0.55                           | 30.00                        | 87.50                                  | 82,22                |
| 8              | 4.63                | 0.78                           | 25.00                        | 118.75                                 | 84,74                |
| 9              | 5.88                | 0.78                           | 35.00                        | 56.25                                  | 83,23                |
| 10             | 5.25                | 0.55                           | 30.00                        | 87.50                                  | 81,18                |
| 11             | 5.25                | 1.00                           | 30.00                        | 87.50                                  | 87,25                |
| 12             | 5.88                | 0.33                           | 35.00                        | 118.75                                 | 50,55                |
| 13             | 5.25                | 0.55                           | 30.00                        | 25.00                                  | 67,87                |
| 14             | 4.63                | 0.78                           | 35.00                        | 56.25                                  | 84,05                |
| 15             | 5.88                | 0.33                           | 35.00                        | 56.25                                  | 67,30                |
| 16             | 5.88                | 0.33                           | 25.00                        | 118.75                                 | 48,13                |
| 17             | 6.50                | 0.55                           | 30.00                        | 87.50                                  | 79,99                |
| 18             | 4.63                | 0.33                           | 35.00                        | 118.75                                 | 51,82                |
| 19             | 4.63                | 0.33                           | 35.00                        | 56.25                                  | 68,37                |
| 20             | 5.25                | 0.55                           | 30.00                        | 87.50                                  | 80,73                |
| 21             | 5.88                | 0.33                           | 25.00                        | 56.25                                  | 63,14                |
| 22             | 5.25                | 0.55                           | 20.00                        | 87.50                                  | 73,09                |
| 23             | 4.63                | 0.33                           | 25.00                        | 56.25                                  | 56,36                |
| 24             | 5.25                | 0.55                           | 30.00                        | 150.00                                 | 73,85                |
| 25             | 5.25                | 0.55                           | 40.00                        | 87.50                                  | 79,79                |
| 26             | 5.88                | 0.78                           | 35.00                        | 118.75                                 | 84,82                |
| 27             | 4.00                | 0.55                           | 30.00                        | 87.50                                  | 72,25                |
| 28             | 4.63                | 0.78                           | 25.00                        | 56.25                                  | 80,99                |
| 29             | 5.88                | 0.78                           | 25.00                        | 118.75                                 | 83,59                |
| 30             | 5.25                | 0.55                           | 30.00                        | 87.50                                  | 82,52                |

Tablo 5.11'den de görüldüğü gibi maksimum RB 221 boyar madde giderimi %87 olarak bulunmuştur. Boyar madde giderim verimini yanıt fonksiyonuna uyması için regresyon analizi yapılmıştır. Eşitlik 4.5 ile ifade edilen model, değişkenlerin kodlanmış değerlerini aldığı yerde, pH'ın ( $X_1$ ), adsorban dozunun ( $X_2$ ), sıcaklığın ( $X_3$ ), başlangıç RB 221 derişimlerinin ( $X_4$ ) ve bir fonksiyonu olarak giderim verimini (Y)'yi temsil eder. ANOVA testinden sonra RB 221 giderim verimi (Y) için kodlanmış ve gerçek faktörler açısından quadratik model eşitliği (model tarafından önerilen) Eşitlik 5.1 ve 5.2' de verilmiştir.

RB 221 Giderme verimleri (Kodlu değerler)

$$\text{Giderim verimi (Y), \%} = +81.45 + 0.55X_1 + 14.22 X_2 + 1.65X_3 - 1.30X_4 - 0.24X_1X_2 - 0.26X_1X_3 - 0.62X_1X_4 - 0.69X_2X_3 + 3.92X_2X_4 - 1.17X_3X_4 - 1.19X_1^2 - 6.69X_2^2 - 1.11X_3^2 - 2.50X_4^2 \quad (5.1)$$

RB 221 Giderme verimleri (Gerçek değerler)

$$\text{Giderim verimi (Y), \%} = -183.41648 + 39.11516 + 187.08119 + 4.42256 + 0.49256 - 1.70222 - 0.083800 - 0.031968 - 0.60944 + 0.55707 - 7.46000E-003 - 3.04613^2 - 132.17078^2 - 0.044396^2 - 2.56501E-003^2 \quad (5.2)$$

Eşitlik (5.1) ve (5.2), deneysel faktörlerin dönüşüm yüzdesi yanıtı üzerindeki etkilerini görselleştirmek için kullanılmıştır. Gerçek değerler, belirli bir çalışma için ölçülen yanıt verileridir ve tahmin edilen değerler, modelden değerlendirilir ve yaklaşık fonksiyonlar kullanılarak üretilir.  $R^2$ ,  $R^2_{adj}$  ve  $R^2_{predict}$  değerleri sırasıyla 0,968, 0,938 ve 0,816 olarak bulunmuştur ve makul bir uyum içindedir. Korelasyon katsayısı ( $R^2$ ) 0,97'dir ve bu değer hesaplanan ve gözlenen (deneysel) değerler arasındaki uyumun %97 olduğunu göstermektedir. Bu sonuçlara göre önerilen quadratik model deneysel sistem üzerinde %97 başarıyla uygulanabilir. Dört bağımsız değişkenin etkilerinin incelendiği bir biyosorpsiyon sisteminde hesaplanan  $R^2$  oldukça yüksektir (Kıran ve ark., 2006). Adil korelasyon katsayıları, Tablo 5.12'deki önemsiz terimlerden ve büyük olasılıkla sınırlı sayıda deneyle geniş aralıklarda seçilen dört farklı değişkenin yanı sıra incelenen parametrelerin süreç yanıtı üzerindeki doğrusal olmayan etkisinden kaynaklanmış olabilir.



**Tablo 5.12.** RB 221 boyar maddesinin giderim veriminin cevap yüzeyi kuadratik modeli için varyans analizi (ANOVA)

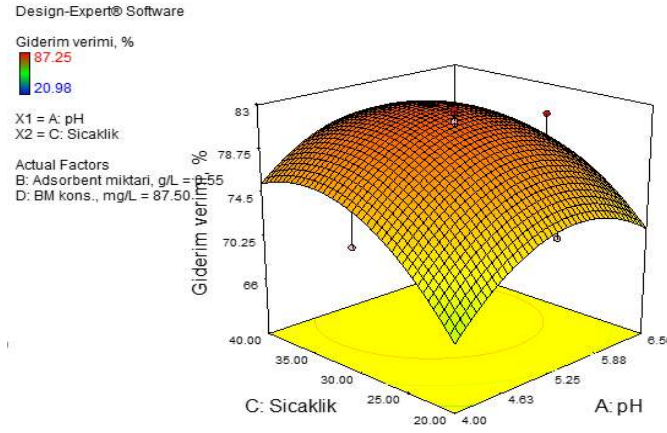
| Kaynak                             | Karelerin Toplamı | df | Mean square | F-value | Prob > F | Remarks |
|------------------------------------|-------------------|----|-------------|---------|----------|---------|
| <b>Model</b>                       | 6547.35           | 14 | 467.67      | 32.16   | <0.0001  | önemli  |
| <b>X<sub>1</sub></b>               | 7.32              | 1  | 7.32        | 0.50    | 0.4891   |         |
| <b>X<sub>2</sub></b>               | 4855.56           | 1  | 4855.56     | 333.88  | < 0.0001 | önemli  |
| <b>X<sub>3</sub></b>               | 65.70             | 1  | 65.70       | 4.52    | 0.0506   |         |
| <b>X<sub>4</sub></b>               | 40.48             | 1  | 40.48       | 2.78    | 0.1160   |         |
| <b>X<sub>1</sub>X<sub>2</sub></b>  | 0.92              | 1  | 0.92        | 0.063   | 0.8052   |         |
| <b>X<sub>1</sub>X<sub>3</sub></b>  | 1.10              | 1  | 1.10        | 0.075   | 0.7873   |         |
| <b>X<sub>1</sub>X<sub>4</sub></b>  | 6.24              | 1  | 6.24        | 0.43    | 0.5224   |         |
| <b>X<sub>2</sub> X<sub>3</sub></b> | 7.52              | 1  | 7.52        | 0.52    | 0.4831   |         |
| <b>X<sub>2</sub> X<sub>4</sub></b> | 245.47            | 1  | 245.47      | 16.88   | 0.0009   | önemli  |
| <b>X<sub>3</sub>X<sub>4</sub></b>  | 21.74             | 1  | 21.74       | 1.49    | 0.2403   |         |
| <b>X<sub>1</sub><sup>2</sup></b>   | 38.83             | 1  | 38.83       | 2.67    | 0.1230   |         |
| <b>X<sub>2</sub><sup>2</sup></b>   | 1228.02           | 1  | 1228.02     | 84.44   | < 0.0001 | önemli  |
| <b>X<sub>3</sub><sup>2</sup></b>   | 33.79             | 1  | 33.79       | 2.32    | 0.1482   |         |
| <b>X<sub>4</sub><sup>2</sup></b>   | 172.10            | 1  | 172.10      | 11.83   | 0.0036   | önemli  |
| <b>Residual</b>                    | 218.14            | 15 | 14.54       |         |          |         |
| <b>Lack of fit</b>                 | 215.09            | 10 | 21.51       | 35.23   | 0.0005   | önemli  |
| <b>Pure error</b>                  | 3.05              | 5  | 0.61        |         |          |         |
| <b>Correlation total</b>           | 6765.49           | 29 |             |         |          |         |

Tablo 5.12'den de görüldüğü gibi 32.16'lık Model F değeri, modelin anlamlı olduğunu göstermektedir. Gürültü nedeniyle bu kadar büyük bir "Model F-Değeri" oluşma olasılığı yalnızca %0.01'dir. 0.0500'den küçük "Prob > F" değerleri, model terimlerinin anlamlı olduğunu gösterir.

Bu durumda  $X_2$ ,  $X_2X_4$ ,  $X_2^2$ ,  $X_4^2$  anlamlı model terimleridir. Sonuçlara göre önerilen modelde p değerinin çok küçük olduğu görülmektedir. Bu da önerilen model eşitliğinin istatistiksel olarak yaklaşık %99 güven aralığında önemli olduğunu göstermektedir. Bu durumda  $R^2$  değeri 0,97 olarak bulunmuştur. Bu sonuç toplam değişkenlerin ve yapılan çalışmaların %97'sinin bu model ile açıklanabileceği anlamına gelmektedir.

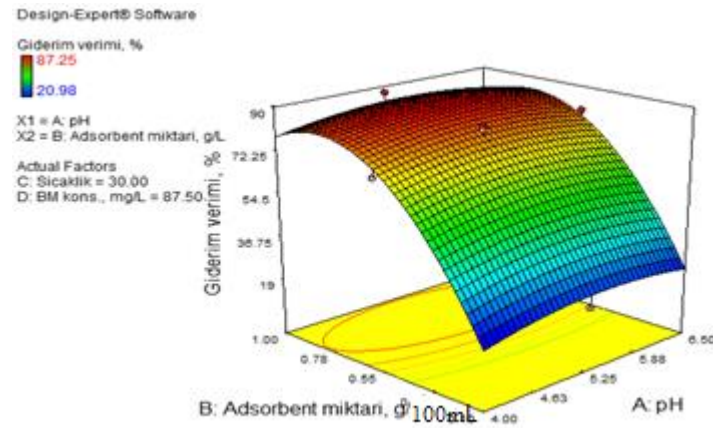
Çalışmada RB 221 boyar maddesinin biyosorpsiyonunda dört faktörün etkisi araştırılmış olup, RSM metodu kullanılarak üç boyutlu grafikler çizilmiştir. Elde edilen ANOVA sonuçlarına göre, adsorban dozu ve başlangıç boya derişiminin RB 221 biyosorpsiyonu üzerinde önemli etkileri olduğu, RB 221 biyosorpsiyonu üzerinde en büyük etkiyi ise adsorban dozunun oluşturduğu bulunmuştur. pH ve sıcaklık ise tepki üzerinde en az etkiye neden olmuştur. RB 221 boyar maddesinin başlangıç derişiminin ikinci dereceden etkilerinin yanı sıra  $X_1X_2$ ,  $X_1X_3$ ,  $X_1X_4$ ,  $X_2X_3$  ve  $X_2X_4$  arasındaki etkileşim etkileri orta düzeyde kabul edilmiştir (Sahu vd., 2009). RB 221 boyar maddesinin biyosorpsiyon verim yüzdesi tepki yüzey grafikleri ile gösterilmiştir.

Şekil 5.17'de sabit başlangıç RB 221 derişiminde (87,50 mg/L) ve biyosorban dozunda (5,55 g/L) üç boyutlu tepki yüzeyinde RB 221 biyosorpsiyonu üzerinde pH ve sıcaklığın birleşik etkisi gösterilmiştir. Sıcaklık 20 °C'den 30°C'ye artarken RB 221 giderimi de artmıştır. Artan sıcaklıkla RB 221 alımındaki artış, biyosorbent üzerindeki RB 221'in yüzey alanlarının yüksek oranda yakınlık göstermesi veya bağlanma alanı sayısının yüksek olmasından kaynaklanabilir. pH= 4 den 6,5'a yükseldiğinde RB 221 biyosorpsiyon kapasitesi hızlı bir şekilde artmıştır. Yaklaşık pH= 5,25 de maksimum biyosorpsiyon gözlenmiştir (Şekil 5.17). Deneysel çalışmalarımızda ise optimum pH olarak pH= 5 bulunmuştur. Bu sonuçlar deneysel çalışmayla istatistiki tahmin değerlerinin birbirleriyle uyum içinde olduğunu göstermektedir. Artan pH ile biyosorbent yüzeyi daha fazla negatif yükle yüklenir. Buda biyosorpsiyonun artmasına neden olabilir. Fakat yüksek pH larda çözelti içerisinde  $OH^-$  iyonları artacağından RB 221 hidrolize olabileceği için biyosorpsiyon azalmıştır (Şahan ve Öztürk, 2014). Düşük pH değerlerinde biyosorbent yüzeyinin hücre duvarındaki aktif bölgelerin yükü pozitif olur. Bunun sonucunda boyar madde ve protonlar hücre duvarındaki biyosorpsiyon merkezleri için birbiriyle yarışır ve biyosorbentin metal alım kapasitesi düşer (Kapoor ve ark., 1999).



**Şekil 5.17.** Sıcaklık, pH ve Biyosorplanan RB 221'in Sabit konsantrasyon ve Biyosorbent Dozundaki Birleşik Etkisi

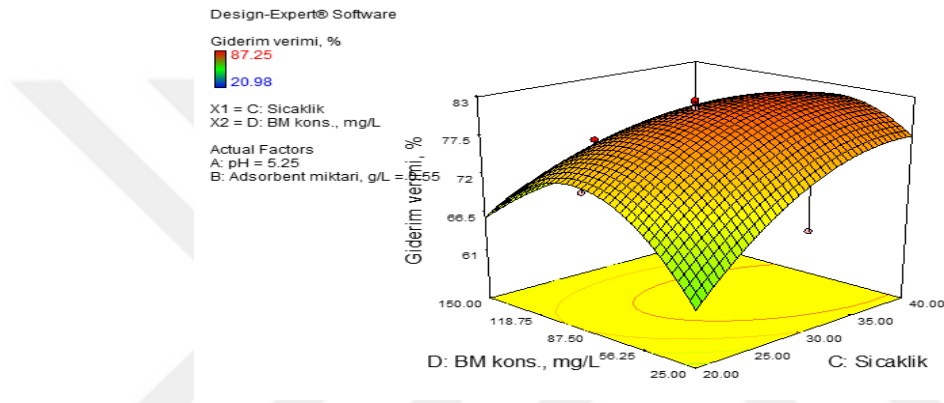
Şekil 5.18'de iki önemli değişkenin (pH ve biyosorbent dozunun) sabit sıcaklık (30°C) ve başlangıç RB 221 konsantrasyonunda (87,50 mg/L) biyosorbent üzerine biyosorpsiyonu üç boyutlu tepki yüzeyindeki şekli gösterilmiştir. Şekil 5.18 incelendiğinde başlangıç biyosorbent dozuna bağlı olarak giderim yüzdesi azalmıştır ancak uygun değer 5,55 g/L ve pH'nın 5,25 olduğu yönündedir. Bu eğilim biyosorbent dozu arttığında biyosorbent partiküllerinin sayısının artmasına ve böylece daha fazla RB 221'in yüzeyde tutunmasına imkan sağlamasıyla ifade edilebilir. Sabit sıcaklık ve başlangıç RB 221 konsantrasyonunda maksimum RB 221 biyosorpsiyonu % 87,25 olarak bulunmuştur.



**Şekil 5.18.** Sabit Sıcaklık ve Başlangıç RB 221 Konsantrasyonunda pH ve Biyosorbent Dozunun RB 221 Biyosorpsiyonu Üzerindeki Birleşik Etkisi

Şekil 5.19' da görüldüğü gibi biyosorpsiyon kapasitesi artan RB 221 derişimiyle ilk başlarda hızlı bir şekilde artmış daha sonra ise dengeye gelmiştir.Yaklaşık olarak 90 mg/L'de dengeye geldiği görülmüştür.

Başlangıç konsantrasyonu arttıkça biyosorpsiyon kapasitesinin artış hızı da yavaşça artmaktadır ve daha sonra RB 221 alımı dengeye ulaşmaktadır. Bu artıştan dolayı biyosorbent yüzeyindeki porlar daha fazla RB 221 alımına yetersiz kalmakta ve biyosorbe olamayan iyonlar süspanse halde çözeltide bulunmaktadır (Jiang ve ark., 2009). Artan başlangıç derişimiyle RB 221'in biyosorbent yüzeyindeki aktif merkezlere yürütücü kuvveti artmıştır. Buda biyosorpsiyonun artmasına neden olmuştur. Belli bir derişimden sonra ise biyosorbent yüzeyi doyunluğa ulaştığından biyosorpsiyon dengeye ulaşmıştır.



Şekil 5.19. Sabit pH ve Başlangıç RB 221 Konsantrasyonunda Sıcaklık ve Biyosorbent Dozunun RB 221 Biyosorpsiyonu Üzerindeki Birleşik Etkisi

#### 5.4.1. Optimizasyon

Optimizasyon prosedüründe proses maliyeti oldukça önemlidir. Bu sebeple maliyetin düşük, sonucun maksimum olduğu proses araştırılmalıdır. İstenilen düzeyde ve kalitede verimin alınabilmesi için, proses parametrelerinin ( $C_0$ , pH, sıcaklık, zaman v.s.) optimum seviyede belirlenmesi gerekir. Bu da birçok deney yapmayı gerektirdiği gibi zaman, işgücü ve maliyeti arttırmaktadır. Laboratuvar şartlarında kullanılan kimyasallar göz ardı edilebilecek düzeyde olsa da endüstriyel boyutlarda düşünüldüğünde iş gücü, enerji, zaman ve kimyasal sarfiyat da oldukça yüksek olacaktır. Bu nedenle optimizasyon prosedüründe seçilen aralıklar ve yapılan deneyler zaman ve maliyet açısından ekonomik olmalıdır (Myers ve Montgomery, 2002). Merkezi kompozit Tasarım deneyleri sonucunda elde edilen quadratik model eşitliği optimizasyon için önemli bir araçtır. Merkezi kompozit Tasarımdaki nümerik optimizasyon proses modelinde bütün parametrelerin aralıkta ve yanıtın maksimum istendiği bir optimizasyon prosedürü seçilmiştir. Bu optimum şartlar  $C_0 = 87,50$  mg/L, pH 5,25, sıcaklık 30°C ve biyosorbent dozu ise 5,55 g/L olarak nümerik analiz sonucu ortaya çıkmıştır. Optimum noktalarda biyosorpsiyon verimi %87,25 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar istenilen şartlardaki optimizasyon sonuçlarıdır ve yapılan deneylerle doğrulanmıştır.

## 6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılmış olan bu tez çalışmasında, RB 221 tekstil boyasının *A.niger* fungusu ile biyosorpsiyonu kesikli karıştırmalı kapta ve belirlenen sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen deneysel çalışmalar neticesinde elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

RB 221 boyasının *A. niger* ile biyosorpsiyonunda dengeye gelme süresi 30 °C sıcaklıkta yaklaşık 30 dakika olarak belirlenmiştir. Biyosorbent ile gerçekleştirilen biyosorpsiyonun dengeye gelme süresinin belirlenmesi amacıyla, deneyler 240 dakika boyunca yürütülmüştür.

RB 221 boyar maddesinin *A. niger* ile biyosorpsiyonuna etki eden parametreler incelenmiştir. Biyosorpsiyon işleminin ilk aşamasında, RB 221 biyosorpsiyonu üzerine pH'ın etkisi incelenerek optimum koşulu sağlayan pH değeri belirlenmiştir. pH 4-6,5 aralığında altı farklı pH değerinde çalışılmış en yüksek verimin pH 5 değerinde % 82,72 olduğu görülmüştür.

İkinci aşamada uygun biyosorban dozunun belirlenmesi için pH 5 ve T=30° C'de çalışılmıştır. 100 mg/L'lik boyar madde karışımı hazırlanmış ve belirlenen sıcaklık ve pH değerinde 240 dk boyunca biyosorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. *A.niger* dozu 1, 2, 5, 10 g/L aralığında dört farklı dozda denenerek en uygun doz belirlenmiştir. Elde edilen verilere göre; en yüksek verim, maliyet ve oluşacak çamur miktarı göz önüne alınarak optimum biyosorban dozu 5 g/L olarak belirlenmiştir.

Üçüncü aşamada sıcaklığın biyosorpsiyon işlemi üzerine etkisi belirlenmiştir. Bunun için 25-150 mg/L arasında değişen RB 221 çözeltileri hazırlanmış, bu çözeltiler diğer aşamalarda belirlenen optimum pH ve optimum biyosorban dozunda biyosorpsiyon işlemiyle gerçekleştirilmiştir. Belirlenen sonuçlara göre en yüksek verim 30°C'de gerçekleşmiştir.

Yapılan deneylerde adsorpsiyon izotermi, termodinamik parametreler ve adsorpsiyon kinetiği incelenmiştir. *A.niger* RB 221 tekstil boyasının sulu çözeltiden gideriminde kullanımının uygunluğu gözlemlenmiş ve bu sebeple Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermi ayrı ayrı incelenmiştir. Bütün izotermi pH 5'te, 5 g/L sabit *A.niger* dozunda ve 150 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. İncelenen tüm izotermi denge sabitleri ve regresyon hesaplanmış ve grafikler yardımıyla yorumlanarak verimleri hakkında bilgi edinilmiştir. Ayrıca adsorpsiyonun Langmuir izotermine uygunluğunun anlaşılabilmesi amacıyla  $R_L$  (dağılım sabiti) hesaplamaları yapılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda elde edilen regresyon katsayılarına bakıldığında  $R_L$  değerlerinin tüm sıcaklıklar için 0-1 arasındaki değerleri RB 221 boyasının sabit *A.niger* ile biyosorpsiyonu işleminin Langmuir izotermine daha uygun olduğunu göstermiştir.

Termodinamik parametreler olan sistem entalpisi ( $\Delta H^\circ$ ) entropi değişimi ( $\Delta S^\circ$ ) ve Gibbs serbest enerji değişimi ( $\Delta G^\circ$ ) hesaplanarak sistemin nasıl çalıştığı hakkında bilgi edinilmiştir. Termodinamik parametrelerin hesabı için üç farklı sıcaklıkta hesaplamalar yapılmıştır. Yapılan hesaplamalar sonucunda  $\Delta H^\circ = 48,634 \text{ j/mol K}$  olarak bulunmuştur. Sistemin entalpisinin pozitif değeri RB 221 tekstil boyasının sulu çözeltiden Sabit *A.niger* yardımıyla biyosorpsiyonu işleminin endotermik olduğunu belirlenmiştir. Ayrıca  $\Delta G^\circ$  değerleri negatif,  $\Delta S^\circ$  değerleri tüm sıcaklıklar için pozitif bulunmuştur. Gibbs serbest enerji değişimi  $\Delta G^\circ$  'nin negatif değeri sistemin kendiliğinden gerçekleştiğini,  $\Delta S^\circ$  entropi değişiminin pozitif değeri ise sistemin stabil olmadığını, *A.niger* ile boya çözeltisi arasındaki düzensizliği göstermiştir.

Biyosorpsiyon kinetiğinin belirlenmesi amacıyla I. Derece ve II. Derece yalancı kinetik model, sınır tabaka difüzyonu ve tanecik içi difüzyon modeli incelenmiştir. Bu kinetiklerin en uygun olanı regrasyon katsayısı değerlerine bakılarak belirlenmiştir. I. Derece ve II. Derece yalancı kinetik model kıyaslandığında regrasyon katsayısının daha yüksek değerlerde olması sebebiyle biyosorpsiyon prosesinin Pseudo II. Mertebe kinetik modele uyduğu görülmüştür. Böylece, adsorplayıcı üzerinde aynı enerjiye sahip, sabit sayıda aktif bölge bulunduğu, adsorpsiyon enerjisinin sabit olduğu, her bir aktif merkezin yalnız bir molekül adsorpladığı, adsorpsiyonun tek tabakalı olarak oluştuğu ve adsorbe edilen moleküller arasında hiçbir etkileşimin olmadığı söylenebilir.

RB 221'in *A.niger* üzerine biyosorpsiyonunun hız basamağının belirlenmesi amacıyla biyosorpsiyon olayının ilk 2-30 dk'ında gerçekleşen sınır tabaka difüzyonu ve daha ilerleyen zamanlarda gerçekleşen tanecik içi difüzyon modellerine bakılmıştır. Oluşturulan grafikler yardımıyla regrasyon katsayıları belirlenmiş ve bu katsayılar yardımıyla gerçekleştirilen biyosorpsiyon olayında hız belirleyici basamağın tanecik içi difüzyon olduğu belirlenmiştir. Fakat oluşan grafiklerin doğrusal olması ve tanecik içi difüzyon modelinde oluşan doğrunun orijinden geçmemesi hız belirleyici basamağın sadece tanecik içi difüzyon değil sınır tabaka difüzyon olabileceğini belirlememizde yardımcı olmuştur.

RB 221 boyar maddesinin *A. niger* ile biyosorpsiyonunda,  $\Delta H^\circ$  değeri  $48,634 \text{ j/mol K}$  olarak belirlenmiştir. Bu durum, biyosorpsiyon prosesinin endotermik olduğunu göstermektedir.

DeneySEL çalışmaların son aşamasında RSM metodu ile istatistiksel analiz gerçekleştirilmiştir. RSM metodu; gerçekleştirilen biyosorpsiyon işleminin ne derecede verimli olabileceği belirlemede yardımcı olmuştur. Bu amaçla üç boyutlu cevap yüzey metodu ile elde edilen grafikler yorumlandığında en uygun başlangıç RB 221 derişimi  $87,25 \text{ mg/L}$  giderim ve %87 verim göz önüne alınarak, en uygun pH 5, en uygun sıcaklık  $30^\circ\text{C}$  ve en uygun sabit *A.niger* dozajı maliyet artışı da dikkate alınarak  $5 \text{ g/L}$  olarak belirlenmiştir.

Sabit *A.niger* ile gerçekleştirilen biyosorpsiyon prosesinin yapılan deneyler sonucunda verime bakılarak uygulanabilirliği belirlenmiştir. Sabit *A.niger* in adsorplama kapasitesinin yüksek olması ve elde edilebilirliğin kolay olması boyar madde gideriminde adsorban olarak tercih edilmesini göstermektedir. Tekstil endüstrisi atıksularında denenen bu yöntemin benzer içeriğe sahip atıksularda da kullanılmasının önünü açmak ve kirliliğin önlenmesinde yeni bir yol göstermek amaçlanmıştır.

Bu tez çalışmasında atıksu olarak, laboratuvar koşullarında hazırlanan ve içerisinde tek çeşit boyar maddenin bulunduğu sentetik atıksu kullanılmıştır. Dolayısıyla, bundan sonraki çalışmalarda arıtım için tekstil endüstrisinden temin edilen gerçek atıksuların veya tekstil endüstrisi atık sularının birden fazla boyar madde içereceği göz önünde bulundurularak, tek bir boya çözeltisi yerine birbirinden farklı iki, üç ya da daha fazla boyar madde içeren çözeltilerin biyosorpsiyon yöntemi ile arıtılması araştırılabilir. Tekstil atıksularının içeriği ve karakterizasyonu işletmelerin üretim yöntemleri ve kirlletici parametrelerine değişiklik göstermektedir. Bu nedenle arıtımda uygulanacak yöntemler belirlenmeden önce atıksuyun karakterizasyonu tespit edilerek proses seçiminin yapılması gerekmektedir. Yöntemlerin belirlenmesinde 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 tekstil endüstrisi açısından düşünüldüğünde tonlarca atıksuyun arıtılması söz konusudur. Dolayısıyla, daha sonraki çalışmalarda gerçek atıksuların sürekli düzende çalışan dolgu kolon veya karıştırılmalı kap gibi sistemlerde arıtımı araştırılabilir. Bu yaklaşımın pratikte uygulanabilirliğinin daha uygun olacağı düşünülmektedir.

Daha sonra yapılacak çalışmalarda biyosorpsiyon işleminin mali yönünün göz önünde bulundurulması ve bu amaç doğrultusunda maliyetlerin azaltılmasına yönelik çalışmaların yapılması gerekmektedir. Dolayısıyla daha ucuz farklı biyosorbentler denenebilir ya da sürdürülebilirlik açısından herhangi bir işlem sonucunda ortaya çıkan biyolojik atıklar biyosorpsiyon işlemlerinde kullanılabilir ve biyosorpsiyon verimliliğini arttırmak üzerine çalışmalar yapılabilir. Ayrıca biyosorbent üzerinde biyosorplanan boyarmadde moleküllerinin geri kazanımı üzerinde de durulabilir. Bunun için ortam parametrelerinin desorpsiyon hızı üzerine etkileri araştırılabilir.

Sonuç olarak, yapılan bu tez çalışmasında elde edilen sonuçlar genel olarak değerlendirildiğinde *A. niger*'in RB 221 biyosorpsiyonu için çevre dostu, düşük maliyetli, verimli ve yüksek kapasiteli bir biyosorbent olduğunu göstermektedir.

## KAYNAKLAR

- Abak, H., 2008. Sulu Çözeltilerden Metilen Mavisinin Fındık Kabuğu Yüzeyine Adsorpsiyon ve Adsorpsiyon Kinetiği, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Akkara, M., Tosun, H. 2014. Industrial Products Derived From Fungi: a review. *Electronic Journal of Food Technologies*, 9; 46-53
- Aksu, Z. 2003. Reactive dye bioaccumulation by *Saccharomyces cerevisiae*. *Process Biochemistry*, 38; 1437-1444.
- Aksu, Z. ve Dönmez, G. (2003). A comparative study on the biosorption characteristics of some yeasts for Remazol Blue Reactive dye. *Chemosphere*, 50, 1075-1083
- Aksoy, Ö., 2012. Sulu Çözeltilerden Bazı Boyar maddelerin ve Bakır Metalinin Uzaklaştırılmasında Yeni Bir Adsorplayıcı Olarak Nar Posasının Değerlendirilmesi, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.61-(Kipling, 1965).
- Aksu, Z., Yener, J., 2001. A Comparative Adsorption/Biosorption Study of Mono-Chlorinated Phenols onto Various Sorbents. *Waste Management*, 21:695-702.
- Aktaş, 2005 Optimization of lactose utilization in deproteinated whey by *Kluyveromyces marxianus* using response surface methodology (RSM)
- Arslan, H., 2009. Yerfıstığı Kabuğunun Lindan ve Metabolitlerinin Sulu Çözeltilerden Giderilmesinde Kullanımının Araştırılması, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.
- Asan, A. 2004. *Aspergillus*, *Penicillium* and related species reported from Turkey. *Mycotaxon*, 89, 155–157.
- Aksu, Z., Tezer, S., 2000, Equilibrium and kinetic modelling of biosorption of Remazol Black-B by *Rhizopus arrhizus* in a batch system: Effect of temperature, *Process Biochemistry*, 36, 431-439.
- Aksu A. , Murathan A., Koçyiğit H., reaktif mavi 221'in pomza ile adsorpsiyonu ve kinetiği, Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der. Cilt 26, No 4, 807-812, 2011.
- Aksu, Z., Tezer, S., 2005. Biosorption of reactive dyes on the green alga *Chlorella vulgaris*. *Proc. Biochem.* 40, 1347-1361.
- Alkan, U. vd. (2006). "Tekstil endüstrisi atıksularının ardışık kesikli reaktörler (akr) ile biyolojik arıtılabilirliğinin incelenmesi". *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 11(2), 77-82.
- Awwa., 1999. American Water Works Association, Water Quality and Treatment, a Hand Book of Community Water Supplies, fifth edition, Mc Graw-Hill, Inc.63-(Bozkan, 2012).
- Babu, B.R., Parande, A.K., Raghu, S., Prem Kumar, T. (2007). Textile Technology. An Overview of Wastes Produced During Cotton Textile Processing and Effluent Treatment Methods. *The Journal of Cotton Science*, 11:110–122.
- Banks, C. J. and Parkinson, M. E. (1992). The mechanism and application of fungal biosorption to colour removal from raw water. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 54, 192–196.
- Banat, I.M., Nigam, P., Singh, D., Marchant, R. Microbial Decolorization of Textile-Dye-Containing Effluents: A Review, *Bioresource Technology*, 58:217-227, 1996.
- Başer, İ., İnancı, Y., Boyar madde Kimyası. Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Tekstil Eğitimi Bölümü yayını, 216 s., İstanbul, 1990.



- Başıbüyük, M. and Forster, C. F., 2003. An Examination of Adsorption Characteristics of a Basic Dye (Maxilon Red BL-N) onto Live Activated Sludge System. *Process Biochem.*, 38:1311-1316.74
- Bender, K. S. Buckley, D. H., Madigan, M. T., Martinko, J. M., Stahl, D. A. 2017. Brock Mikroorganizmaların Biyolojisi. Çeviri Editörü: Çökmüş, C. Ondördüncü baskıdan çeviri, Palme Yayınevi, Ankara, ISBN: 9786053555964.
- 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.
- Bozdoğan A., Atık Sulardaki Tekstil Boyar maddeleri Renginin Devrettirilen Koagülant ( $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3$ ) ile Giderilmesi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 110s, İstanbul, 1984. Zollinger, H., *Color Chemistry*, Wiley VCH, 1991.
- Bozkan, H., 2012. Azo Boyalarının Zeytin Atığı (Pirina) Kullanılarak Adsorpsiyon Metodu ile Giderimi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Burkinshaw, M.S., Willmott N.J., The dyeing of tencel: Part 1: reactive dyes, *Dyes and Pigments*, Volume 26, Issue 2, Pages 129–138, 1994.
- Cao, C., Xiao, L., Chen, C., Shi, X., Cao, Q. and Gao, L., 2014, In situ preparation of magnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /chitosan nanoparticles via a novel reduction–precipitation method and their application in adsorption of reactive azo dye, *Powder Technology*, 260, 90–97.
- Chen, K.C., Wu, J.Y., Liou, D.J., Hwang, S.J., 2003. Decolorization of textile dyes by newly isolated bacterial strains. *Journal of Biotechnology*, 101, 57-68.
- 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.
- Clarke, E. A. and Anliker R. (1980). *Organic Dyes and Pigments, The Handbook of Environmental Chemistry, Anthropogenic Compounds*. New York: Springer-Verlag, 3(3A), 181-215.
- Çalık, A., Dursun, A., Aksu, Z., 1998. Biyosorpsiyonun atık sulardaki demir (III)-siyanür kompleks iyonlarının giderimine uygulanması, UKMK-3 Bildiri Kitabı, Cilt 2, Atatürk Üniversitesi, 1335-1340.
- Dağdelen, S., 2012, Remazol Brilliant Blue R Boyasının Sulu Çözeltilerden Uzaklaştırılması İçin Zeytin Posasının (Pirina) Adsorbent Olarak Kullanımının Araştırılması, Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Das, N. and Das, D., 2013, Recovery of rare earth metals through biosorption: An overview, *Journal of Rare Earth*, 31, 933–943.
- De Gisi, S., Lofrano, G., Grassi, M. 2016. Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: a review. *Sustainable Materials and Technologies*, 9; 10-40
- Doğan vd. 2006; Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite from aqueous solutions
- EPA, 1997 Cinnacinnati: US EPA.
- Erdik, E., Obalı, M., Yüksekışık, N., Öktemer, A., Pekel, T., İhsanoğlu, E. Denel Organik Kimya, 4. Baskı, Ankara Üniversitesi Basımevi, 835 s., Ankara, 2001.

- Erdoğan, A.,Y., 2005. Atıksulardan Çeşitli Adsorbanlarla Arsenik Giderimi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Fakı, A., 2007. Reaktif Tekstil Boyar maddelerinin Zeolit Kolonda Adsorpsiyon Yolu İle Giderilmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- 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<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Activation, Chemical Engineering Journal 180, 66-74.
- Fomina, M., Gadd, G.M., Biosorption: current perspectives on concept, definition and application, Bioresource Technology (2013), doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.12.102>
- Fu , Y., Viraraghavan, T., Fungal Decolorization of Dye Wastewaters: a Review, Bioresource Technology, 79: 251-262,2001.
- Ghaedi, M., Hajati, S., Barazesh, B., Karimi, F. and Ghezelbash, G. (2013). *Saccharomyces cerevisiae* for the biosorption of basic dyes from binary component systems and the high order derivative spectrophotometric method for simultaneous analysis of Brilliant green and Methylene blue. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 19(1), 227–233.
- Gezen, M.C. Tekstil boyar maddelerinin incelenmesi, Kimya Mühendisleri Odası Kimya Mühendisliği Dergisi, 169; 32-33 2007
- Göze, B., 2013. Sulu Ortamdan Ağır Metal İyonlarının ve Boyar Maddelerin Mikropolimerik Malzemeler, Kitin ve Kitosan Kullanılarak Adsorpsiyon Yöntemiyle Giderilmesi, Hacettepe Uni, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Glenn, J.K., Gold, M.H., (1983). Decolorization of several polymeric dyes by the lignin degrading basidiomycete *phanerochaete chrysosporium*. *Applied and Environmental Microbiology*, 45, 1741-1747.
- Hai F., 2007 Hybrid treatment systems for dye wastewater
- Halipçi, H. N., Korhan, H., Dığrak, M. ve Kertmen, M. (2012). *Saccharomyces cerevisiae* biyokütlesi ile Remazol Turkuaz Blue boyar maddesinin biyosorpsiyonu. Kahramanmaraş Sutcu Imam University Journal Of Natural Sciences, 15(3), 30–35.
- He and chen (2014) A comprehensive review on biosorption of heavy metals by algal biomass: materials, performances, chemistry, and modeling simulation tools
- Ho Y. S. and McKay G., 1998. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood, Process Safety and Environmental Protection, 76: 183 – 191.80-
- İmer vd. (2009) Biodiesel production from sunflower, soybean, and waste cooking oils by transesterification using lipase immobilized onto a novel microporous polymer
- Jain vd., 2011 Investigation of Cr(VI) adsorption onto chemically treated *Helianthus annuus*: Optimization using Response Surface Methodology
- Jiang L, Wang J, Liang S, Wang X, Cen P, Xu Z. Butyric acid fermentation in a fibrous bed bioreactor with immobilized *Clostridium tyrobutyricum* from cane molasses. Bioresource Technology. 2009.
- Kaptan, İ.K., Kargı,F., Atık Sulardan Tekstil Boyar Maddelerinin Adsorpsiyonlu Biyolojik Arıtım İle Giderimi. Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences, 24: 161-169, 2000.
- Katheresan, V., Kansedo, J., Lau, S. 2018. Efficiency of various recent wastewater dyeremoval methods: a review. Journal of Environmental Chemical Engineering, 6;4676-4697

- Kayacan, S., 2007. Kömür ve Koklarla Sulu Çözeltilerden Boyar Maddelerin Uzaklaştırılması, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi.
- Kapoor, A. and Viraraghavan, T. (1997) Fungi as Biosorbents. In: Wase, J. and Forster, C., Eds., Biosorbents for Metal Ions, Taylor & Francis, London, 67-85.
- Kapoor ve ark., 1999 Removal of heavy metals using the fungus *Aspergillus niger*
- Keskinkan, O., Oksu, M. Z., Yuceer, A., Başıbuyuk, M. and Forster, C. F., 2003. Heavy Metal Adsorption Characteristics of a Submerged Aquatic Plant (*Myriophyllum spicatum*), Process Biochem., 39: 179-183.
- Khalaf, M.A., 2008, Biosorption of reactive dye from textile wastewater by non-viable biomass of *Aspergillus niger* and *Spirogyra* sp., Bioresource Technology, 99, 6631–6634.
- Khambhaty, Y., Kaplana, M., Gandhi, M.R., Thampy, S., Maiti, P., Brahmabhatt, H., Eswaran, K., & Ghosh, P.K. (2012). *Kappaphycus alvarezii* as a source of bioethanol. Bioresource Technology, 103(1), 180–185.
- Kıran ve ark., 2006 ;Response surface methodological approach for optimizing removal of Cr (VI) from aqueous solution using immobilized cyanobacterium
- Kipling, J.J., 1965. Adsorption From Solutions of Non-Electrolytes, New York London: Academic Press.
- Kocaer, F.O., Alkan, U., 2002. Boyarmadde İçeren Tekstil Atıksularının Arıtım Alternatifleri. Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, 7, 1,47-55.
- Lee J. Vd. 1999; Understanding the determinants of environmentally conscious behavior
- Leonowicz, N.S. Cho, J. Luterek, A. Wilkolazka, M.W. Wasilewska, A. Matuszewska, M. Hofrichter, D. Wesenberg and J. Rogalski, Fungal laccase: properties and activity on lignin, Journal of Basic Microbiology, 41: 3-4 185-227, 2001.
- Liu, Yangyang; Boss, Emmanuel; Chase, Alison P; Xi, Hongyan; Zhang, Xiaodong; Röttgers, Rüdiger; Pan, Yanqun; Bracher, Astrid (2019): Spectral particulate absorption coefficients and their standard deviation derived from underway AC-S measurements during POLARSTERN cruise PS99.2. PANGAEA,
- Margesin R., Schinner F., Bioremediation (Natural attenuation and biostimulation) of diesel-oil-contaminated soil in an Alpine Glacier Skiing Area, Applied and Environmental Microbiology, 67:7 3127-3133. .2001
- Myers, R.H. and Montgomery, D.C. (2002) Response Surface Methodology: Product and Process Optimization Using Designed Experiments. 2nd Edition, John Wiley & Sons, New York.
- Nacera Y., Aicha, B. 2006. Equilibrium and Kinetic Modelling of Methylene Blue Biosorption by Pretreated Dead *Streptomyces rimosus*: Effect of Temperature. Chemical Engineering Journal, 119:121–125.
- Naumczyk, J. Szyprkowicz, L., Zilio-Grandi, F. Electrochemical Treatment of Textile Wastewaters, Water Science and Technology, 40(4-5), 425-433 1996.
- Nunn, D.M., The Dyeing of Synthetic-Polymer And Acetate Fibers, University of Bradford, Dyers Company Publications Trust, England 358. 1979.
- Özcan, Y., 1978. Tekstil Elyaf Boyama Tekniği, İ.Ü. Yayınları, Kimya Fakültesi Fatih Yayın Evi Matbaası, İstanbul.
- Özdemir, P. (2001). Biosorpsiyon of Ni (II) by using waste baker's yeast, Yüksek Lisans Tezi, İzmir Institute of Technology, İzmir.

- Özer, A., Akkaya, G. and Turabik, M., 2005, Biosorption of Acid Red 274 (AR274) on *Enteromorpha prolifera* in a batch system, *Journal of Hazardous Materials*, B126, 119–127.
- Özel Ş., & Kara, A., Fotokatalitik özelliğe sahip manyetik poli fonksiyonel mikrokürelere Sentetik Reaktif Mavi 221 (RB 221) boyasının sulu çözeltilerden adsorpsiyonu ve kinetik parametrelerin incelenmesi. *International Journal of Life Sciences and Biotechnology*, vol.1, no.2, 84-95, (2018).
- Özgür, S. 2013. Reaktif Azo Boyarmaddenin TiO<sub>2</sub> Nanopartikülleri İle Fotokatalitik Degradasyon Kinetiğinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, İstanbul.
- Özyonar ve Karagözoğlu, 2011 ;Operating Cost Analysis and Treatment of Domestic Wastewater by Electrocoagulation Using Aluminum Electrodes
- Park, H.-S., Jun, S.-C., Han, K.-H., Hong, S.-B., Yu, J.-H. 2017. Chapter Three - Diversity, Application, and Synthetic Biology of Industrially Important *Aspergillus* Fungi. *Advances in Applied Microbiology*, 100, 161–202.
- 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. Eng. J.* 137: 238 – 243.
- Pelczar Michael J., Jr., Roger D. Reid. *Microbiology* (1965).
- Robinson T., McMullan G., Marchant R., Nigam P., Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *Bioresource Technology* 77 2101-2111, 2001.
- Sahu vd., 2009 Response surface modeling and optimization of chromium(VI) removal from aqueous solution using Tamarind wood activated carbon in batch process
- Savcı, S., 2005. Basic Blue 41 Boyar Maddesinin Canlı ve İnaktif Sucul Bitki *Myriophyllum Spicatum* Tarafından Adsorplanabilirliğinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çukurova Üniversitesi.
- Sooch, B. S., Kauldhar, B. S., Puri, M. Recent insights into microbial catalases: isolation, production and purification. *Biotechnology Advances*, 32, 1429–1447, 2014.
- Şahan ve Öztürk, 2014 Investigation of Pb(II) adsorption onto pumice samples: application of optimization method based on fractional factorial design and response surface methodology
- Şahan, T., 2008. Atık sularda bulunan bazı ağır metallerin biyosorpsiyon ile uzaklaştırılması ve biyosorpsiyon koşullarının optimizasyonu. (Doktora tezi), Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van. Optimization of removal conditions of copper ions from aqueous solutions by *Trametes versicolor*. *Bioresource Technology*, 101(12):4520-4526.
- Tsezos, M., Volesky, B., The mechanism of uranium biosorption by *Rhizopus arrhizus*, *Biotechnol Bioeng*, 24: 385- 401(2001).
- Tutak M., Özdemir A. O., Reactive Dyeing of Cationized Cotton: Effects on the Dyeing Yield and the Fastness Properties, *Journal of Applied Polymer Science*, 119: 500 – 504, 2011.
- Uzunoglu D., 2014. Levrek Balığı (*Dicentrarchus labrax*) Pulu ve Ticari Hidroksiapatit ile Acid Blue 121 Boyar Maddesinin Adsorpsiyonu, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.66
- 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.
- URL : [http://en.wikipedia.org/wiki/Aspergillus\\_niger](http://en.wikipedia.org/wiki/Aspergillus_niger); 26.12.2007).

- Veglio F. and Beolchini, F. (1997) Removal of Metals by Biosorption: A Review. *Hydrometallurgy*, 44, 301-316.  
[http://dx.doi.org/10.1016/S0304-386X\(96\)00059-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0304-386X(96)00059-X)
- Verma M, et al. (2012) Curcumin prevents formation of polyglutamine aggregates by inhibiting Vps36, a component of the ESCRT-II complex. *PLoS One* 7(8):e42923
- Vijayaraghavan K., Padmesh, T.V.N., 2008. Biosorption of acid red 88 onto *Azolla pinnata*: equilibrium and kinetic studies. *International Journal on Applied Bioengineering*
- Vlyssides A.G., Papaioannou D., Loizidou M., Karlis P.K., Zorpas A.A., Testing an electrochemical method for treatment of textile dye wastewater. *Waste Management*, 20(7): 569-574, 2000.
- Volesky B. (2007) Biosorption and me. *Water Res.* 41: 4017–4029.
- Waranusantigul, P., Pokethitiyook, P., Kruatrachue, M., Upatham, E. S., 2003. Kinetics of Basic Dye (Methylene Blue) Biosorption By Giant Duckweed (*Spirodela polyrrhiza*), *Environmental Pollution*, 125:385-392.
- Wang J.L. and Chen, C. (2009) Biosorbents for Heavy Metals Removal and Their Future. *Biotechnology Advances*, 27, 195-226.
- Weber and Morris, 1963 Kinetics of adsorption on carbon from solution *J. Sanit. Eng. Div. Proc. Am. Soc. Civ. Eng.*, 89 (1963), pp. 31-59
- Wu C.H. 2006. Adsorption of Reactive Dye onto Carbon Nanotubes: Equilibrium, Kinetics and Thermodynamics, *Journal of Hazardous Materials*, 144: 1–2, 93-100.
- Yilmaz H. (2010). An Examination of Preservice Teachers' Perceptions about Cyberbullying. *Eurasia Journal of Mathematics, Science & Technology Education*, 6, 263-270.
- Xiong vd. (2010) Biosorption of C.I. Direct Blue 199 from aqueous solution by nonviable *Aspergillus niger*
- Yusuf Y., *Tekstil Atık Sularından Boyar Maddelerin Elektro Adsorbsiyonla Giderimi*. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir, 1998
- Zafar M.N., Nadeem, R., Hanif, M.A. 2007. Biosorption of nickel from protonated rice bran, *Journal of Hazardous Materials*, 143: 478-485.
- Zhang M, et al. (2003) Cardiolipin is not required to maintain mitochondrial DNA stability or cell viability for *Saccharomyces cerevisiae* grown at elevated temperatures. *J Biol Chem* 278(37):35204-10
- Zollinger H. (1987). *Colour Chemistry-Synthesis, Properties of Organic Dyes and Pigments*. VCH Publishers, New York, 92-100.
- Zollinger H., 1991. *Color Chemistry Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*. New York VCH Publishers, USA, 246p.

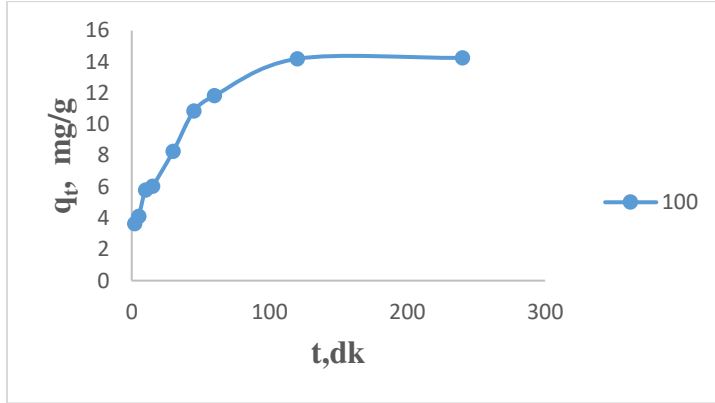
## EKLER

### EK-1

$q_t$  hesabı :

$q_t = C_0 - C/X_0$  formülünden yola çıkılarak

$q_t = 104,7 - 60,1/5 = 8,92 \text{ mg/g}$  ( $C_0 = 100 \text{ mg/L}$ ) olarak hesaplanmıştır.



Ek-1. Zamana karşılık  $q_t$  grafiği örneği

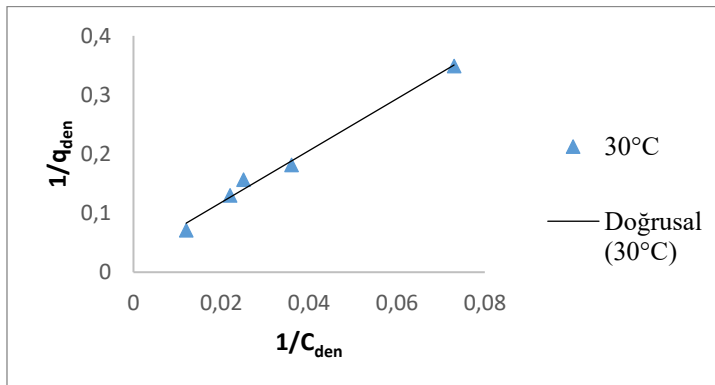
### EK-2

Langmuir İzoterminde  $Q^0$  ve  $K$  katsayısının hesabı örneği:

30 °C için  $y = 4,3864x + 0,0304$

Kayma =  $1/Q^0 \rightarrow 0,0304 = 1/Q^0 \rightarrow Q^0 = 32,894 \text{ mg/g}$

Eğim =  $1/Q^0 \cdot K \rightarrow 4,3864 = 1/32,894 \cdot K \rightarrow K = 0,006 \text{ L/mg}$



Ek-2. Langmuir izotermi grafiği örneği

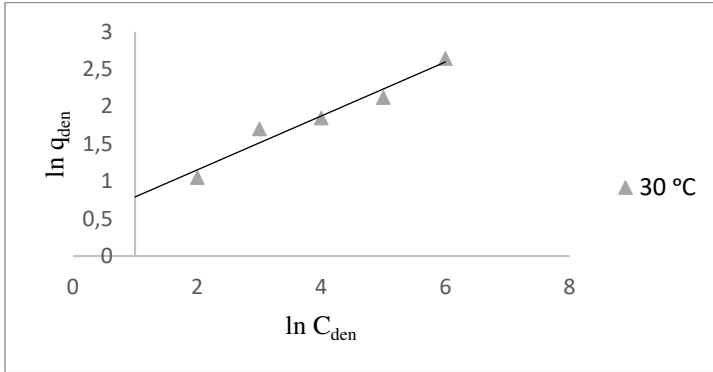
### EK-3

Freundlich izoterminde  $K_f$  ve  $n$  hesabı örneği:

$$30\text{ °C için } y = 0,9593x - 1,5295$$

$$\text{Kayma} = \ln K_f \rightarrow -1,5295 = \ln K_f \rightarrow K_f = 0,217$$

$$\text{Eğim} = 1/n \rightarrow 0,9593 = 1/n \rightarrow n = 1,043$$



**Ek-3.** Freundlich grafiği örneği

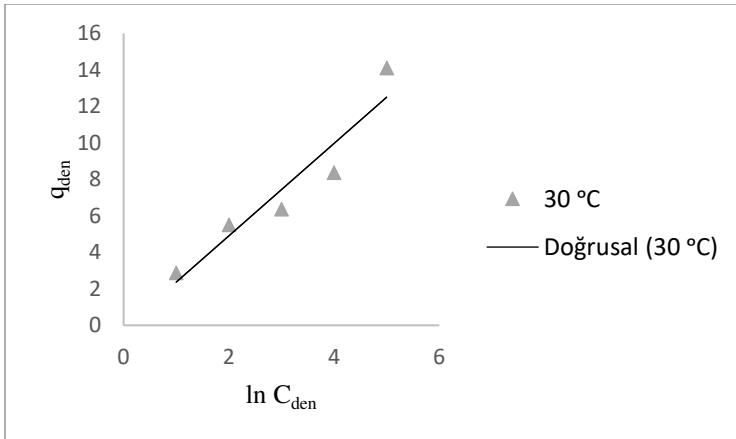
### EK-4

Temkin izoterminde  $K_T$  ve  $a_t$  hesabı örneği:

$$30\text{ °C için } y = 6,5353x - 15,755$$

$$\text{Eğim} = K_T \rightarrow K_T = 6,5353$$

$$\text{Kayma} = K_T \ln a_t \rightarrow -15,755 = 6,5353 \cdot \ln a_t \rightarrow a_t = 0,660$$



**Ek-4.** Temkin izotermin grafiği örneği

## EK-5

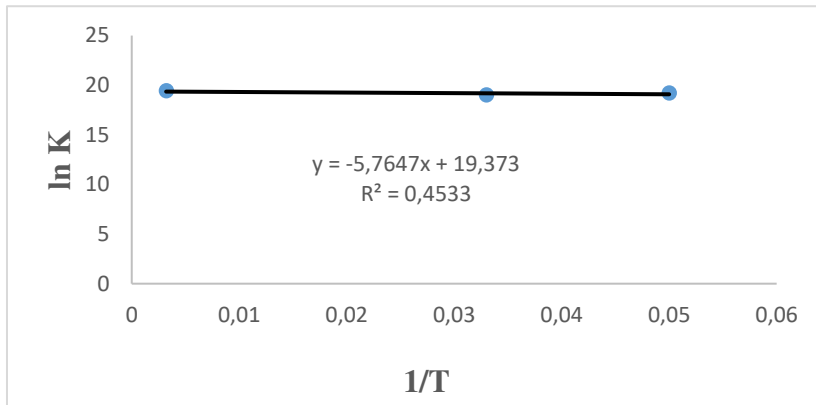
Termodinamik parametrelerde  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ ,  $\Delta G^\circ$  hesabı örneği:

$$y = -5,7647x + 19,373$$

$$\text{Eğim} = -\Delta H^\circ/8,314 \rightarrow -5,8497 = -\Delta H^\circ/8,314 \rightarrow \Delta H^\circ = 48,684 \text{ j/mol K}$$

$$\Delta G^\circ = -R_T \ln K \rightarrow -8,314 \text{ j/molK} \cdot (30+273) \text{ K} \cdot 19,012 \text{ L/mol} \cdot 1 \text{ kj}/103 \text{ j} \rightarrow \Delta G^\circ = -47,894 \text{ (30 }^\circ\text{C)}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \rightarrow -47,894 = 48,684 - (30+273) \cdot \Delta S^\circ \rightarrow \Delta S^\circ = 0,188 \text{ kj/mol}$$



**EK-5.** Ln k değerlerinin sıcaklıkla değişimi

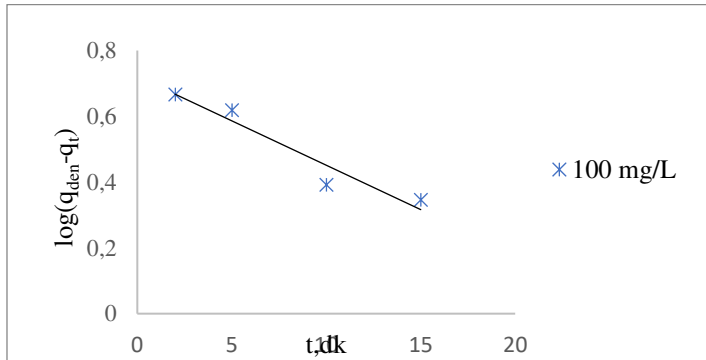
## EK-6

Pseudo I.derece kinetik modelde  $k_{1,ad}$  ve  $q_{den}$  hesabı örneği:

$$100 \text{ mg/L için } y = -0,027 + 0,7213$$

$$\text{Eğim} = -k_{1,ad}/2,303 \rightarrow -0,027 = -k_{1,ad}/2,303 \rightarrow k_{1,ad} = 0,062 \text{ dk}^{-1}$$

$$\text{Kayma} = \log(q_{den}) \rightarrow 0,7213 = \log(q_{den}) \rightarrow q_{den} = 5,264 \text{ mg/g}$$



**EK-6.** Pseudo I.derece kinetik model grafiği örneği



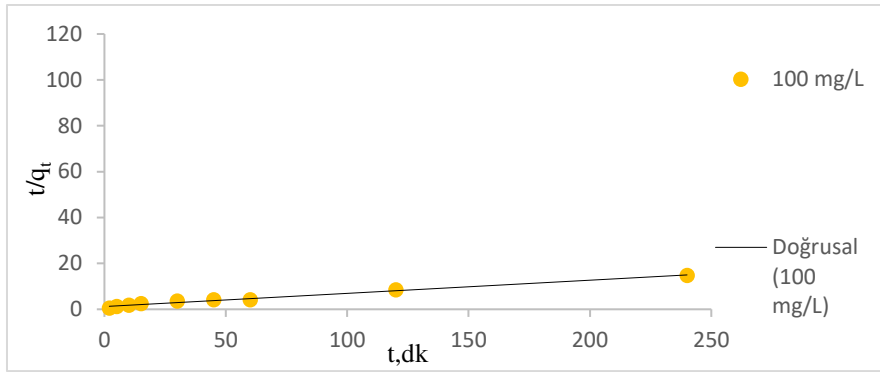
## EK-7

Pseudo II.derece kinetik modelde  $q_{den}$  ve  $k_2$ ,ad hesabı örneği:

100 mg/L için  $y = 0,0574x + 1,1983$

Eğim=  $1/q_{den} \rightarrow 0,0574 = 1/q_{den} \rightarrow q_{den} = 17,421 \text{ mg/g}$

Kayma=  $1/k_2 \cdot q_{den}^2 \rightarrow 1,1983 = 1/k_2 \cdot 17,421^2 \rightarrow k_2,ad = 0,003 \text{ mg/gd}$



EK-7. Pseudo II.derece kinetik model grafiği örneği

## ÖZGEÇMİŞ

**Öznur ÖZGÜL**

[REDACTED]

\_\_\_\_\_

████████████████████

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

██████████

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

[REDACTED]

\_\_\_\_\_

© 2006 The Authors  
Journal compilation © 2006 Blackwell Publishing Ltd

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

██████████

\_\_\_\_\_

114

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_