

***Saccharomyces cerevisiae* MAYASIYLA REACTIVE BLUE 222
BİYOSORPSİYONUNUN KİNETİK VE TERMODİNAMİĞİ**

Çiğdem ÇOBAN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**HAZİRAN 2011
ANKARA**

Çiğdem ÇOBAN tarafından hazırlanan “*Saccharomyces cerevisiae* MAYASIYLA REACTIVE BLUE 222 BİYOSORPSİYONUNUN KİNETİK VE TERMODİNAMİĞİ” adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Mübeccel ERGUN
Tez Danışmanı, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Nursel DİLSİZ
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Prof. Dr. Mübeccel ERGUN
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Prof. Dr. Gülay ÖZKAN
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara Üniversitesi

Tarih: 28/06/2011

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Bilal TOKLU
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Çiğdem ÇOBAN

***Saccharomyces cerevisiae* MAYASIYLA REACTIVE BLUE 222
BİYOSORPSİYONUNUN KİNETİK VE TERMODİNAMİĞİ
(Yüksek Lisans Tezi)**

Çiğdem ÇOBAN

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Haziran 2011**

ÖZET

Yapılan bu çalışmada, ölü *Saccharomyces cerevisiae* mayası ile Reactive Blue 222 biyosorpsiyonu ortam koşullarına bağlı olarak incelenmiştir. Reactive Blue 222 için, belirlenen en uygun ortam koşulları pH 2,0, 30 °C sıcaklık, 200 ppm başlangıç Reactive Blue 222 çözeltisi derişimi ve 2,0 g/L biyokütle derişimi şeklindedir. Bu koşullarda, maksimum biyosorpsiyon kapasitesi 93,84 mg/g' dır. Biyokütlenin etanol, metanol ve ısı ile işlem görmesi, Reactive Blue 222 biyosorpsiyon kapasitesini arttırmıştır. Metanol ile muamele 25 °C sıcaklıkta *S. cerevisiae*' nin biyosorpsiyon kapasitesini 69,01 mg/g' dan 84,35 mg/g' a yükseltmiştir. *S. cerevisiae* mayasının üreme eğrisinin logaritmik fazından alınan biyokütle, durağan fazından alınan biyokütleyle göre daha yüksek biyosorpsiyon kapasitesi göstermiştir. Logaritmik fazın erken evrelerinden alınan maya ile daha yüksek giderim sağlanmıştır. Reactive Blue 222 yüklenmiş biyokütleden boya iyonlarının desorpsiyonu için yapılan çalışmalarda boyanın biyokütleden uzaklaştırılmasının güç olduğu görülmüş, desorpsiyon verimi düşük bulunmuştur. Tekstil endüstrisi atık sularının içerisinde bulunması muhtemel olan tuzun Reactive Blue 222' nin biyosorpsiyonunu olumsuz etkilediği görülmüştür.

Reactive Blue 222' nin *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonu Langmuir modeli, biyosorpsiyon kinetiği ise ikinci derecemsi (pseudo – second order) hız modeli ile çok iyi açıklanmıştır. Aktivasyon enerjisi ise, $12,9 \text{ kcal.mol}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Reactive Blue 222 için biyosorpsiyon ısı, $22,25 \text{ kcal.mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan adsorpsiyon ısı, biyosorpsiyon prosesinin kimyasal adsorpsiyon ve endotermik olduğunu göstermektedir. Bu da desorpsiyon çalışmalarının veriminin düşük olmasını açıklamaktadır.

Bilim Kodu : 912.1.023
Anahtar Kelimeler : Biyosorpsiyon, *Saccharomyces cerevisiae*, Reactive Blue 222, reaktif boyar madde, denge modelleri
Sayfa Adedi : 119
Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Mübeccel ERGUN

KINETICS AND THERMODYNAMICS OF REACTIVE BLUE 222**BIOSORPTION BY *Saccharomyces cerevisiae*****(M.Sc. Thesis)****Çiğdem ÇOBAN****GAZİ UNIVERSITY****INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY****June 2011****ABSTRACT**

Biosorption of Reactive Blue 222 ions by the yeast *Saccharomyces cerevisiae* has been investigated as a function of medium conditions. For Reactive Blue 222, optimum medium conditions were determined as pH 2.0, 30 °C temperature, 200 ppm initial Reactive Blue 222 concentration and 2.0 g/L biomass concentration. At these conditions, maximum Reactive Blue 222 uptake was 93.84 mg/g. Ethanol, methanol and heat treatment enhanced the Reactive Blue 222 biosorption capacity. The cells at lag phase of growth curve of *S. cerevisiae* have a higher biosorptive capacity for dye ions than that of stationary phase. The early stages of the logarithmic phase of yeast are provided with a higher dye removal. It is seen that dye removal from biosorbent is difficult and efficiency of desorption of dye ions from Reactive Blue 222 loaded biosorbent is low. The salt, which is probably found in textile industry waste water, has negative effects on biosorption of Reactive Blue 222.

Biosorption of Reactive Blue 222 ions by *S. cerevisiae* was explained well with Langmuir model and biosorption kinetics of these dye ions follows pseudo-second order rate model. Activation energies for dye ions were determined as 12.9 kcal.mol⁻¹. Biosorption heat for Reactive Blue 222 ions were calculated as, 22.25 kcal.mol⁻¹ which indicates that biosorption is endothermic and chemical adsorption occurs. This explains also that the low desorption efficiency.

Science Code : 912.1.023
Key Words : Biosorption, *Saccharomyces cerevisiae*, Reactive Blue 222, reactive dye, equilibrium models
Page Number : 119
Adviser : Prof. Dr. Mübeccel ERGUN

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince bilgi ve tecrübesinin yanı sıra ilgi ve desteğiyle çalışmalarına ışık tutan, tanımaktan ve öğrencisi olmaktan dolayı kendimi şanslı saydığım değerli hocam, danışmanım Sayın Prof. Dr. Mübeccel ERGUN' a teşekkür ederim.

UV analizinde ve malzeme temininde yardımlarından dolayı Arş. Gör. Müjgan TELLİ OKUR' a ve birlikte çalışmaktan keyif aldığım biyoteknoloji laboratuvarında çalışan arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Hayatım boyunca her zaman desteklerini hissettiğim, eğitimi hayattaki en büyük kazanç olarak gören, sabır ve ilgilerini esirgemeyen, destekleriyle hep yanımda olan annem Nermin GÜLEÇ' e, Babam Hidayet GÜLEÇ' e, ağabeyim Serdar GÜLEÇ' e sonsuz teşekkür ederim.

Her ihtiyaç duyduğumda yanımda olan, zayıf düştüğüm anlarda ışığım olan, anlayışıyla beni güçlendiren ve iyimserliğiyle moral veren eşim Ozan ÇOBAN' a ve ailesine çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	xiii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xv
RESİMLERİN LİSTESİ.....	xvii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xviii
1. GİRİŞ	1
2. TEMEL BİLGİLER	4
2.1. Boyar Maddeler	4
2.1.1. Tekstil boyar maddeleri.....	4
2.1.2. Boyar maddelerin sınıflandırılması.....	4
2.1.3. Reaktif boyar maddeler.....	5
2.2. Atık Sular.....	8
2.2.1. Atık suların arıtım yöntemleri.....	9
2.2.2. Tekstil endüstrisi atık suları.....	10
2.3. Adsorpsiyon ve Biyosorpsiyon.....	16
2.3.1. Adsorpsiyon ve özellikleri.....	16
2.3.2. Biyosorpsiyon ve özellikleri.....	19
2.4. Mikroorganizmalar.....	21
2.4.1. Fungi (Gerçek mantarlar).....	22

	Sayfa
2.4.2. Mayalar.....	22
2.4.3. Mikroorganizmaların çoğalma kinetiği.....	24
2.5. Adsorbentler ve Biyosorbentler.....	26
2.5.1. Adsorbentler.....	26
2.5.2. Biyosorbentler.....	26
2.6. Deney Sisteminin Matematiksel Tanımlanması.....	27
2.6.1. Adsorpsiyon dengesinin modellenmesi.....	27
2.6.2. Adsorpsiyon kinetiği.....	31
3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	34
4. DENEYSEL ÇALIŞMA.....	48
4.1. Mikroorganizma	48
4.2. Mikroorganizmanın Hazırlanışı	48
4.2.1. Eğik agar ortamının hazırlanışı	48
4.2.2. Ön aktifleştirme ve üreme ortamlarının hazırlanışı	48
4.3. Biyosorpsiyon Deneyleri	49
4.3.1. Boyanın analizi	49
4.3.2. <i>Saccharomyces cerevisiae</i> ile Reactive Blue 222'nin biyosorpsiyonu.....	49
5. DENEYSEL BULGULAR VE DEĞERLENDİRME.....	54
5.1. Dalga Boyunun Belirlenmesi.....	54
5.2. Reactive Blue 222 İçin Kalibrasyon Grafiği.....	54
5.3. Reactive Blue 222 Biyosorpsiyonunun Dengeye Gelme Süresinin Belirlenmesi.....	55

Sayfa

5.4. Reactive Blue 222' nin <i>Saccharomyces Cerevisiae</i> ile Biyosorpsiyonunda En Uygun Ortam pH' ının Belirlenmesi.....	58
5.5. Reactive Blue 222' nin <i>Saccharomyces Cerevisiae</i> ile Biyosorpsiyonunda En Uygun Sıcaklığın Belirlenmesi.....	60
5.6. Başlangıç Boya İyonu Derişiminin Etkisi.....	63
5.7. Biyokütle Derişiminin Etkisi.....	65
5.8. Elde Edilen Verilerin Denge İzotermlerine Uygulanması.....	66
5.9. Reactive Blue 222 İyonunun <i>Saccharomyces Cerevisiae</i> ile Biyosorpsiyon Isısının Belirlenmesi.....	72
5.10. Elde Edilen Verilerin Kinetik Modellere Uygulanması.....	74
5.11. Reactive Blue 222 İyonunun <i>Saccharomyces Cerevisiae</i> ile Biyosorpsiyonunda Aktivasyon Enerjisinin Belirlenmesi.....	77
5.12. Reactive Blue 222 İyonu Biyosorpsiyonunda Kullanılan Biyokütlenin Desorpsiyonu	79
5.13. Çeşitli Ön İşlemler Uygulanmış Biyokütlenin Reactive Blue 222 Biyosorpsiyonunda Kullanımı.....	80
5.14. Üreme Eğrisinin Farklı Fazlarından Alınan Biyokütlelerin Reactive Blue 222 Biyosorpsiyonunda Kullanımı.....	82
5.15. Tuzun Reactive Blue 222 Biyosorpsiyonuna Etkisi.....	83
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	86
KAYNAKLAR	89
EKLER	97
EK-1 <i>S. cerevisiae</i> mayası için üreme eğrisi.....	98
EK-2 Farklı dalga boylarında okunan absorbands değerleri.....	99
EK-3 Reactive Blue 222 biyosorpsiyonu deneylerinde kullanılan kalibrasyon grafiği verileri.....	100
EK-4 <i>Saccharomyces cerevisiae</i> ile Reactive Blue 222 biyosorpsiyonunun dengeye gelme süresi.....	101
EK-5 Reactive Blue 222 iyonunun <i>Saccharomyces cerevisiae</i> ile biyosorpsiyonunda en uygun ortam pH' ının belirlenmesi.....	102

Sayfa

EK-6	Reactive Blue 222 iyonunun <i>Saccharomyces cerevisiae</i> ile biyosorpsiyonunda en uygun sıcaklığın belirlenmesi.....	103
EK-7	25 °C' de en uygun başlangıç Reactive Blue 222 iyonu derişiminin belirlenmesi.....	104
EK-8	25 °C' de en uygun biyokütle derişiminin belirlenmesi.....	105
EK-9	Reactive Blue 222 iyonunun <i>Saccharomyces cerevisiae</i> ile biyosorpsiyonu için adsorpsiyon izotermini.....	106
EK-10	Reactive Blue 222 iyonunun <i>Saccharomyces cerevisiae</i> ile biyosorpsiyonu için Langmuir izotermini.....	107
EK-11	Reactive Blue 222 iyonunun <i>Saccharomyces cerevisiae</i> ile biyosorpsiyonu için Freundlich izotermini	108
EK-12	Reactive Blue 222 iyonunun <i>Saccharomyces cerevisiae</i> ile biyosorpsiyonu için Temkin izotermini	109
EK-13	Langmuir modelinden elde edilen b sabitleri ile Reactive Blue 222 iyonu için biyosorpsiyon ısısının hesaplanması.....	110
EK-14	Reactive Blue 222 iyonunun <i>Saccharomyces cerevisiae</i> ile biyosorpsiyonunda elde edilen verilerin kinetik modellere uygulanması.....	111
EK-15	Reactive Blue 222 iyonunun <i>Saccharomyces cerevisiae</i> ile biyosorpsiyonunda aktivasyon enerjisinin belirlenmesi.....	114
EK-16	Çeşitli ön işlemler uygulanmış biyokütlenin Reactive Blue 222 biyosorpsiyonunda kullanımı.....	115
EK-17	Üreme eğrisinin farklı fazlarından alınan biyokütlelerin Reactive Blue 222 biyosorpsiyonunda kullanımı.....	116
EK-18	Çözeltideki tuz konsantrasyonun Reactive Blue 222 giderimine etkisinin belirlenmesi.....	117
	ÖZGEÇMİŞ.....	119

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Tekstil endüstrisi atık sularının arıtılması için çeşitli teknolojiler.....	12
Çizelge 2.2. Mayalar ve mayalardan elde edilen ürünler.....	23
Çizelge 5.1. <i>S.cerevisiae</i> eklenmemiş Reactive Blue 222 kontrol çözeltilerinin başlangıç ve 240 dk. sonundaki derişimleri.....	56
Çizelge 5.2. Farklı pH değerlerinde Reactive Blue 222 biyosorpsiyonu için maya üzerine % giderim ve boya kazanım (qe) değerleri.....	59
Çizelge 5.3. Farklı sıcaklıklarda <i>S.cerevisiae</i> üzerine Reactive Blue 222' nin biyosorpsiyonunda zamana göre elde edilen bazı değerler.....	61
Çizelge 5.4. Reactive Blue 222 iyonu için farklı sıcaklıklarda hesaplanan Langmuir model parametreleri.....	67
Çizelge 5.5. Reactive Blue 222 iyonu için farklı sıcaklıklarda Langmuir modeli ile hesaplanan $q_{e,calc}$ ve % hata değerleri.....	68
Çizelge 5.6. Reactive Blue 222 iyonu için farklı sıcaklıklarda hesaplanan Freundlich model parametreleri.....	69
Çizelge 5.7. Reactive Blue 222 iyonu için farklı sıcaklıklarda Freundlich modeli ile hesaplanan $q_{e,calc}$ ve % hata değerleri.....	70
Çizelge 5.8. Reactive Blue 222 iyonu için farklı sıcaklıklarda hesaplanan Temkin model parametreleri.....	71
Çizelge 5.9. Reactive Blue 222 iyonu için farklı sıcaklıklarda Temkin modeli ile hesaplanan $q_{e,calc}$ ve % hata değerleri.....	71
Çizelge 5.10. Reactive Blue 222 iyonu için farklı sıcaklık değerlerinde kinetik model hız sabitlerinin karşılaştırılması.....	76
Çizelge 5.11. Reactive Blue 222 iyonu için deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması.....	77
Çizelge 5.12. Ön işlem uygulanmış biyokütlelerin belirlenen en uygun ortam koşullarında Reactive Blue 222 biyosorpsiyonunda kullanımları sonucu elde edilen % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi değerleri.....	81

Çizelge**Sayfa**

Çizelge 5.13. Üreme eğrisinin logaritmik ve durağan fazlarından alınan biyokütlelerle elde edilen % giderim ve boya kazanım değerleri.....	83
--	----

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Reaktif boyarmaddelerin kimyasal yapısı.....	6
Şekil 2.2. Mikroorganizmaların yaşam evreleri.....	25
Şekil 2.3. Freundlich izoterminin grafiksel görünümü.....	30
Şekil 5.1. Reactive Blue 222 için spektrum taraması.....	54
Şekil 5.2. Reactive Blue 222 kalibrasyon grafiği.....	55
Şekil 5.3. 180 ppm Reactive Blue 222 çözeltisi biyosorpsiyonu için zamana bağlı olarak derişim değışimi ($pH = 2$; $T = 25\text{ }^{\circ}C$; $C_b = 2\text{ g/L}$; Karıştırma hızı = 140 rpm).....	57
Şekil 5.4. Farklı pH değerlerinde Reactive blue 222 biyosorpsiyonu için zamana bağlı olarak derişim değışimleri ($T = 25\text{ }^{\circ}C$; $C_0 = 200\text{ ppm}$; $C_b = 2\text{ g/L}$; Karıştırma hızı = 140 rpm).....	59
Şekil 5.5. Farklı sıcaklık değerlerinde Reactive Blue 222 Biyosorpsiyonu için boya derişimi-zaman grafikleri ($pH = 2,0$; $C_0 = 200\text{ ppm}$; $C_b = 2\text{ g/L}$, Karıştırma hızı = 140 rpm).....	62
Şekil 5.6. $25\text{ }^{\circ}C$ ' de farklı başlangıç boya iyonu derişimi değerlerinde Reactive Blue 222 biyosorpsiyonu için maya üzerine % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi (q_e) değerleri.....	64
Şekil 5.7. $25\text{ }^{\circ}C$ ' de farklı Biyokütle derişimi değerlerinde Reactive Blue 222 biyosorpsiyonu için maya üzerine % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi(q_e)değerleri.....	65
Şekil 5.8. Reactive Blue 222 iyonu için farklı sıcaklıklardaki ($20, 25$ ve $35\text{ }^{\circ}C$) Langmuir izotermi.....	67
Şekil 5.9. Reactive Blue 222 iyonu için farklı sıcaklıklardaki ($20, 25$ ve $35\text{ }^{\circ}C$) Freundlich izotermi.....	69
Şekil 5.10. Reactive Blue 222 iyonu için farklı sıcaklıklardaki ($20, 25$ ve $35\text{ }^{\circ}C$) Temkin izotermi.....	71
Şekil 5.11. Reactive Blue 222 iyonu için Langmuir modelinden elde edilen b sabitleri kullanılarak çizilen biyosorpsiyon ısısı grafiği	73

Şekil	Sayfa
Şekil 5.12. Reactive Blue 222 iyonu için farklı sıcaklık değerlerinde birinci derecemi kinetik modeli.....	75
Şekil 5.13. Reactive Blue 222 iyonu için farklı sıcaklık değerlerinde ikinci derecemi kinetik modeli.....	75
Şekil 5.14. Reactive Blue 222 iyonu için farklı sıcaklık değerlerinde partikül içi difüzyon modeli	76
Şekil 5.15. Reactive Blue 222 iyonu için ikinci derecemi kinetik modelinden elde edilen k_2 sabitleri kullanılarak çizilen aktivasyon enerjisi grafiği.....	78
Şekil 5.16. Ön işlem uygulanmış biyokütlelerin belirlenen en uygun ortam koşullarında Reactive Blue 222 biyosorpsiyonunda kullanım sonuçları (pH=2,0; T=25 °C; $C_0 = 200$ ppm; $C_b = 2$ g/L; Karıştırma hızı = 140 rpm).....	80
Şekil 5.17. Üreme eğrisinin logaritmik ve durağan fazlarından alınan biyokütlelerin belirlenen en uygun ortam koşullarında Reactive Blue 222 biyosorpsiyonunda kullanım sonuçları (pH = 2,0; T = 25 °C; $C_0 = 200$ ppm; $C_b = 2,0$ g/L; Karıştırma hızı = 140 rpm).....	82
Şekil 5.18. Farklı boya konsantrasyonlarında tuz konsantrasyonunun Reactive Blue 222 giderimindeki etkisi.....	84

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 2.1. <i>Saccharomyces cerevisiae</i> mayası Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüsü	24

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
A	Langmuir izotermi sabiti
A_t	Maksimum bağlanma enerjisi sabiti
A_T	Temkin izoterm sabiti
b	Adsorpsiyon net entalpisi ile ilgili bir sabit
B_T	Temkin izoterm sabiti
C_0	Başlangıç metal iyonu derişimi, ppm
C_b	Biyokütle derişimi, g/L
C_e	Dengede adsorplanmadan çözeltide kalan çözünen derişimi, ppm
E_a	Aktivasyon enerjisi, kcal/mol
k_1	Birinci derecemsi kinetik modeli hız sabiti, L/dk
k_2	İkinci derecemsi kinetik modeli hız sabiti, g/mg.dk
k_i	Partikül içi difüzyon modeli sabiti, mg/g.dk ^{0,5}
K_f	Freundlich izotermi sabiti
M	Çözeltideki maya kütlesi, g
n	Freundlich izotermi sabiti
R	İdeal gaz sabiti
R^2	Korelasyon katsayısı
T	Sıcaklık (°C, K)
q_e	Dengede birim adsorplayıcı ağırlığı başına adsorplanan boya miktarı, mg/g
q_s	Yüzeyde tam bir tek tabaka oluşturmak için adsorplayıcının birim ağırlığında adsorplanan boya miktarı, mg/g

Simgeler**Açıklama** **q_t**

t anında adsorplanan boya miktarı, mg/g

V

Çözelti hacmi, L

 ΔH

Biyosorpsiyon ısısı, kcal/mol

Kısaltmalar**Açıklama**

FTIR

Fourier Transformu Kızılötesi Spektroskopisi

KOİ

Kimyasal Oksijen İhtiyacı

SEM

Taramalı Elektron Mikroskobu

1. GİRİŞ

Günümüzde çevre kirliliği, geleceği tehdit eden en büyük tehlikelerden birisidir. Su kirliliği ise çevre kirliliğinin önemli bir kısmını oluşturmaktadır. Sanayileşmenin giderek artmasıyla birlikte, doğada kendini yenileme olarak bilinen süreç, artık atık suyun yeniden kazanımını sağlamada yetersiz kalmakta ve dolayısı ile atık suların arıtımında yeni teknolojilerin oluşturulması ve geliştirilmesiyle ilgili çalışmalar giderek önem kazanmaktadır.

Her yıl çok miktarda boya ve pigment üretilmekte; tekstil, kozmetik, kağıt, deri, ilaç ve gıda sanayinde kullanılmaktadır. Bu endüstriler tarafından alıcı ortama bırakılan su, sudaki doğal yaşamı olumsuz yönde etkilemektedir. Örneğin tekstil endüstrisi atık suları, içerdikleri çeşitli boyar maddeler, yüzey aktif maddeler, bazı boyar maddelerin yapısal bozunmaya uğramasıyla atık suya karışan ağır metal iyonları ve boyama işlemlerinden atık suya geçen tuzlar gibi kirleticilerden dolayı ciddi boyutta tehlike oluşturmaktadır. Oluşan bu kirlilik, hem alıcı ortamlarda estetik görüntüyü bozmakta hem de suyun ışık geçirgenliğini ve gazların çözünürlüğünü dolayısıyla su altı yaşamı etkilemektedir. Bu nedenle, hem insan sağlığı hem ekosistem dengesi açısından tehlike arz eden bu atık sular, çevreye arıtılmadan kontrolsüz bir şekilde verilmemelidir.

Tekstil endüstrisinde reaktif boyar maddeler elyaf hazırlama ve boyama ünitelerinde çeşitli yüzey aktif maddelerle birlikte kullanılmakta ve tekstil endüstrisi atık suları bu kirleticileri önemli miktarda içermektedir. Günümüzde tekstil endüstrisi atık sularının arıtımında kullanılan oksidasyon, koagülasyon-flokülasyon, ozonlama gibi yöntemlerin pahalı, yatırım ve işletme maliyeti yüksek, yeni kirlilikler üreten yöntemler olması sebebiyle alternatif olarak ucuz, kullanımı kolay ve çevreyi kirletmeyen yeni yöntemlerin geliştirilmesi önem kazanmaktadır. Adsorpsiyon son yıllarda diğer yöntemlerin oluşturduğu dezavantajları ortadan kaldırılabilir etkin ve verimli bir yöntem olarak düşünülmekte ve çalışmalar bu yönde hız kazanmaktadır. Alternatif olarak atık sulardan boyayı uzaklaştırmak için aktif karbon, silika jel gibi çeşitli adsorbentler denenmiştir. Aktif karbon boyanın

uzaklaştırılması çalışmalarında en yaygın kullanılan adsorbentlerden biridir ve aktif karbon ile etkili sonuçlar alınabilmektedir fakat aktif karbon da pahalıdır. Araştırmalar, etkili ve daha ucuz alternatif adsorbentlerin bulunması yönünde yoğunlaşmıştır. Canlı ya da ölü mantar, maya, bakteri, alg gibi çeşitli mikroorganizmaların çeşitli organik kirleticileri yüksek kapasitede adsorplama (biyosorpsiyon) özelliğinin olduğu bilinmektedir. Mikroorganizmaların bu özelliğinden yararlanılarak, tekstil endüstrisi atık sularında istenmeyen miktarlarda bulunan reaktif boyar maddeler ve yüzey aktif maddeler uzaklaştırılabilir. Bu biyosorbentlerin yanı sıra son yıllarda çeşitli tarımsal atıkların da bu amaçla çok sık kullanıldığı görülmektedir. Tarımsal atıkların adsorbent olarak kullanılması kimyasal yapısından, doğada çok fazla miktarda bulunmasından ve ucuz olmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca tarımsal atıklar kullanılmaları sırasında çevreye herhangi bir kirlilik vermemektedir[1].

Boyaların mikroorganizmalar tarafından tutulma mekanizması tam olarak açık olmasa da, hem yaşayan ve hem de ölü mikroorganizmaların biyosorpsiyon prosesinde kullanılabileceği araştırmacılar tarafından gösterilmiştir. Değişik çalışmalarda, pek çok mikroorganizma kullanılmış ve çeşitli tipteki boyaaların biyosorpsiyonu araştırılmıştır. *S. cerevisiae* ile ağır metal biyosorpsiyonu için çok sayıda çalışma olmasına rağmen, tekstil boyalarının biyosorpsiyonu hakkında yapılan araştırmalar kısıtlıdır. *S. cerevisiae* ucuz, güvenli, kolayca bulunabilen, yüksek verimle ve kolay üretilen bir biyokütle olması ve boya uzaklaştırılması çalışmalarında nadir kullanılması nedeniyle, bu çalışmada adsorbent olarak seçilmiştir.

Bu tez çalışmasında tekstil endüstrisinde kullanılan ve atık sularında sıkça karşılaşılan reaktif boyar maddelerden anyonik yapıdaki Reactive Blue 222' nin *S. cerevisiae* mayasına biyosorpsiyonu 25°C sabit sıcaklık ve karıştırma hızında kesikli sistemde incelenmiştir. Karışımlarda başlangıç pH' ının, sıcaklığın, başlangıç biyokütle derişiminin ve başlangıç boya derişimlerinin adsorpsiyon hız ve verimine etkileri araştırılmıştır. Kullanılan biyosorbentin giderim kapasitesini artırmak amacıyla, biyokütle etanol, ısı, metanol ve sodyum hidroksit ile işlem görerek

biyosorpsiyonda kullanılmıştır. Biyokütlenin üreme eğrisinin farklı fazlarından alınan maya örneklerinin biyosorpsiyon etkinlikleri karşılaştırılarak, biyokütle yaşının biyosorpsiyon etkinliği üzerindeki etkisi de incelenmiştir. Ayrıca, biyosorpsiyon deneyi sonunda biyokütle yüzeyine tutunan reaktif boya iyonlarının değişik çözeltiler ile desorpsiyonu ve yeniden biyosorpsiyonda kullanımı da araştırılmıştır. Tuzun biyosorpsiyon verimine etkisi incelenmiş, tekstil endüstrisi atık suları içerisinde bulunması muhtemel olan tuzun Reactive Blue 222' nin biyosorpsiyonunu olumsuz etkilediği görülmüştür.

Biyosorpsiyon deneyleri sonunda elde edilen örnek çözeltiler, görünür bölge (ultraviyole-UV) spektrofotometresi (PG Instruments Ltd. T 80+ UV/VIS Spektrometresi) kullanılarak analiz edilmiştir.

Elde edilen denge verilerinin türetilmiş çeşitli adsorpsiyon denge modellerine uygunluğunun araştırılması amacı ile her bir adsorpsiyon modeli için adsorpsiyon sabitleri hesaplanmıştır.

Ayrıca Reactive Blue 222' nin *S. cerevisiae*' ya adsorpsiyonunda, adsorpsiyon kinetiğinin kinetik modellere uyumu araştırılmış ve her bir model için kinetik sabitler hesaplanmıştır.

2. TEMEL BİLGİLER

2.1. Boyar Maddeler

Boyar madde bir materyale kendiliğinden veya uygun reaksiyon maddeleri sayesinde renk veren organik maddelerdir [2]. Boyarmaddeler genel olarak karmaşık yapıda, sentetik, yüksek molekül ağırlıklı ve organik bileşiklerdir [3]. Boyarmaddelerin renk verebilmesi için çift bağlara sahip olması gerekir. Günümüzde kullanılan sentetik boyarmaddelerin çoğunda çift bağ içeren molekül olarak; benzen, naftalin, antrasen gibi aromatik yapılar kullanılmaktadır [1].

2.1.1. Tekstil boyar maddeleri

Tekstil endüstrisinin ülkemiz sanayisindeki payı oldukça yüksektir. Bu endüstri tabii ve fabrikasyon ipliklerinin hazırlanması, dokuma, örme veya başka yöntemlerle kumaş, triko, halı gibi tekstil ürünleri haline getirilmesi, iplik ve kumaşlara boya, baskı gibi terbiye işlemlerinin uygulanması işlemlerini içerir [4].

Boyama reaksiyonunun gerçekleşmesi her iki tarafında birbirine belli ölçülerde ilgisinin (afinite), benzer polarlıkta yapıya (hidrofil veya hidrofob), gerekli molekül (boyar madde için) ya da amorf bölge (lif için) büyüklüğünde ve reaksiyonu gerçekleştirecek fonksiyonel gruplara (her ikisi içinde) sahip olmaları gerekir. Lifler boyar maddeyi ya adsorpsiyonla çözerek (direkt boyar maddeler) ya mekanik olarak (dispers boyar maddeler) ya da kimyasal bağlarla (reaktif boyar maddeler) tutarlar.[5].

2.1.2. Boyar maddelerin sınıflandırılması

Boyarmaddeler; farklı kaynaklarda farklı şekillerde sınıflandırılmışlardır. Sınıflandırmada çözünürlük, boyama özellikleri, uygulama yerleri, kimyasal yapı gibi çeşitli özellikler esas alınmaktadır. Sıklıkla kullanılan boyama özelliklerine göre sınıflandırılma aşağıda yer almaktadır.

- Anyonik boyarmaddeler; suda kolaylıkla çözünen ve çözündüklerinde suya negatif yüklü iyon veren boyar maddelerdir. Alt grupları;

1. Asit boyar maddeler
2. Direkt boyar maddeler
3. Metal kompleks Boyar maddeleri
4. Reaktif boyar maddeler

- Katyonik boyarmaddeler; suda kolaylıkla çözünen ve çözündüklerinde suya pozitif yüklü iyon veren boyar maddelerdir.

- Uygulama Öncesi Kimyasal İşlem Gerektiren Boyar maddeler; suda çözünmezler, uygun işlemlerle ipliğe bağlanacak hale getirilirler. Alt grupları;

1. Küp Boyarmaddeleri
2. Kükürt Boyarmaddeleri

- Özel Renklendirici Boyar Maddeler; kendilerine özgü boyama mekanizmaları olan boyarmaddelerdir.

2.1.3. Reaktif boyar maddeler

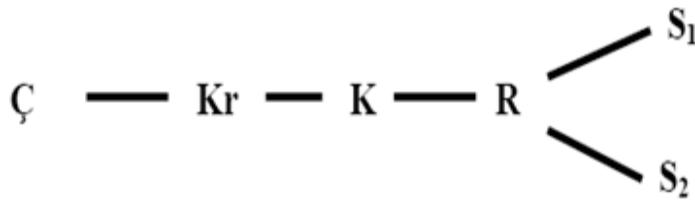
Reaktif boyar maddeler, uygun koşullar altında, lif ile kimyasal reaksiyona girerek, kovalent (boyar madde-lif) bağ kurma özelliğine sahip tek boyar madde sınıfıdır. Pamuklu mamullerin boyanmasında günümüzde yeterli haslıkta ve en yaygın kullanılan boyar madde çeşididir. Bu boyar maddeler; haslıkları, çok yönlü kullanım olanakları, parlak canlı renkleri ile pamuklu sektöründe vazgeçilmez bir öneme sahiptir.

Reaktif Boyarmaddelerin Kimyasal Yapısı

Reaktif boyar maddeler, direkt boyar maddeler gibi yüksek derecede suda çözünen boyar maddelerdir. Boyar madde ile lif arasındaki kovalent bağın oluşumu alkali ortamda olur ve bazen tersinir olabilir. Kovalent bağın kuvveti, metal koordinasyon bağlarından kuvvetlidir. Bunun sonucu olarak; reaktif boyar maddeler çok iyi yıkama, sürtme ve ışık haslığı verirler. Reaktif boyar maddeler, genel olarak reaktif grubun kimyasal yapısına göre sınıflandırılırlar. Bu boyar maddeler yünün amino ve selülozun –OH grupları ile reaksiyona girerler.

En yaygın olarak kullanılan tipler azalan aktiviteye göre şu şekilde sıralanır:

- a) Diklortriazin
- b) Diflorkloroprimidin
- c) Vinilsülfon
- d) Monoklortriazin
- e) Kloroprimidin
- f) Akriloamino
- g) Monoflortriazin



Şekil 2.1. Reaktif boyar maddelerin kimyasal yapısı

Burada;

Ç : Çözünürlük sağlayan grup,

Kr : Kromofor grup,

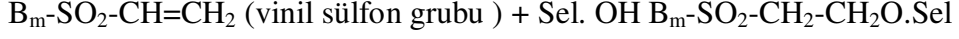
K : Köprü grup,

R : Reaktif grup,

S1 : Substitüsyon reaksiyonu sırasında yer değiştiren sübstituent,

S2 : Diğer sübstituentlerdir.

Reaktif boyar maddeler selüloz elyafı ile aşağıdaki reaksiyona göre kovalent bağ oluşturur:



Boyarmaddenin banyodan life geçişini sağlamak için tuz ve fiksajı sağlamak için alkali kullanımının yanında, nüfuziyeti sağlamak için bir yüzeyaktif madde, kumaş ve çözeltinin hareketi sonucu köpük oluşumunu önlemek amacıyla köpük kesici ve suda bulunabilecek iyonların etkilerini önlemek amacıyla iyon tutucu kullanımı pratik boyama reçetelerinde çok yaygındır [6].

Reaktif Boyaların Sınıflandırılması

Reaktif boyar maddeler, reaktif grupların reaktifliklerine göre yüksek reaktifliğe sahip reaktif boyar maddeler ve düşük reaktifliğe sahip boyar maddeler olmak üzere iki grupta toplanırlar.

Yüksek reaktifliğe sahip reaktif boyar maddeler, vinilsülfon, diklorotriazin, difloroprimidin ve dikloroprimidin grubu içeren reaktif boyar maddelerdir. Bu tip boyar maddelerle 50-60°C gibi düşük sıcaklıklarda boyama işlemi gerçekleştirilir.

Düşük reaktifliğe sahip reaktif boyar maddeler ise monoklorotriazin ve trikloroprimidin grubu içeren reaktif boyar maddelerdir. Bu tip boyar maddelerle yüksek sıcaklıklarda (80-85°C) boyama işlemi gerçekleştirilir. Yüksek reaktifliğe sahip reaktif boyar maddelerle, düşük reaktifliğe sahip boyar maddelere oranla daha hızlı boyama sağlanır ve aynı zamanda kimyasal madde ve enerji tüketimi daha azdır. Düşük reaktifliğe sahip reaktif boyar maddelerle boyama işleminde ise hidroliz tehlikesinin daha az olması nedeniyle boyar madde kaybı daha azdır [7, 8, 9, 10].

Reaktif Boyaların Depolanması

Reaktif boyar maddeler nemli ortamlarda hidrolize uğradıkları için dikkatli bir şekilde sıkıca kapalı olarak depolanmalı, tartım sırasında kuru kaşık kullanılmalıdır.

Uygun koşullarda depolandıklarında hemen hemen sınırsız bir depolama ömrüne sahiptir ve 5-10 yıl kullanılabilir [11].

Reaktif Boyar Maddelerin Kullanım Yerleri

Reaktif boyar maddeler; pamuk, rayon, viskon, keten ve yün üzerinde parlak koyu nüanslarda geniş bir renk spektrumuna sahiptir. Daha az olarak naylon, ipek ve asetatlarda kullanılabilirler [12].

Reactive Blue 222 Boyar Maddesinin Özellikleri

Tez çalışmasında, Türk tekstil endüstrisinde kullanılan reaktif boyar maddelerden biri olan Reactive Blue 222 kullanılmıştır. Diğer adı Reactive Brilliant Blue ME-B olan bu boyar madde pürüzsüz toz görünümlü koyu mavidir.

Yapılan literatür araştırmalarında, Reactive Blue 222' ye ait moleküler yapı ve yapıda yer alan reaktif gruplara ulaşılamamıştır. Gouvea ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, bu boyaya ait kimyasal yapının bulunamadığını ve bunun nedeninin ticari gizlilik olabileceğini ifade etmişlerdir.[13].

2.2. Atık Sular

Atık su; evsel, endüstriyel, tarımsal ve diğer kullanımlar sonucunda kirlenmiş, özellikleri kısmen veya tamamen değişmiş sular ile maden ocakları ve cevher hazırlama tesislerinden kaynaklanan sular ve yapılaşmış kaplamalı, kaplamasız şehir bölgelerinden cadde, otopark ve benzeri alanlardan yağışların yüzey veya yüzey altı akışa dönüşmesi sonucunda oluşan sular olarak tanımlanabilir [14].

Endüstri atık suları evsel atık sularla karşılaştırıldıklarında önemli farklılıklar gösterirler. Evsel atık sulardaki kirleticiler aşırı miktarlarda olmadıkları sürece alıcı ortamlardaki mikroorganizmalar tarafından zararsız inorganik bileşiklere dönüştürülebilirler. Fakat endüstriyel atık sularda bulunan dayanıklı kirleticiler

birikme, canlıların dokularında yoğunlaşma ve belli miktarların üzerinde bulunduklarında canlıların üzerinde doğrudan toksik etki yaratma özelliğindedir. Ayrıca kirlenme sonucunda çevre dengesi geri dönüşümsüz olarak bozulabilmektedir [1].

2.2.1. Atık suların arıtım yöntemleri

Atık su arıtımı, suların çeşitli kullanımlar sonucunda atık su haline dönüşerek yitirdikleri kimyasal, fiziksel ve bakteriyolojik özelliklerinin bir kısmını veya tamamını tekrar kazandırabilmek ve/veya boşaldıkları alıcı ortamın doğal, fiziksel, kimyasal, bakteriyolojik ve ekolojik özelliklerini değiştirmeyecek hale getirebilmek için uygulanan fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma işlemlerinin biri veya birkaçı olarak tanımlanabilir.

Genel olarak atık su arıtımını fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtım olmak üzere üç gruba ayırmak mümkündür.

Fiziksel arıtım prosesleri, atık suyun içerdiği askıda koloidal partikülleri ve diğer iri katı maddeleri sudan ayırarak, ileriki proseslere arıtılmak üzere hazırlayan yöntemlerdir.

Kimyasal arıtma prosesleri atık sudaki bileşiklerin kimyasal yapısını değiştirerek onları arıtmaya yarar. Kimyasal arıtma proseslerinde daha az zararlı veya zararsız atıklar oluşur.

Biyolojik arıtım yöntemleri atık su bünyesinde bulunan organik ve kısmen de inorganik kirlenici maddelerin, mikroorganizmalar tarafından besin ve enerji kaynağı olarak kullanılmak suretiyle atık sudan uzaklaştırılması esasına dayanan metotlardır. Organik maddelerin bir kısmı mikroorganizma hücrelerine, bir kısmı da enerjiye dönüşür. Biyolojik arıtma yöntemleri, sistemde oksijenin olup olmasına bağlı olarak, aerobik ve anaerobik olmak üzere ikiye ayrılırlar [15].

2.2.2. Tekstil endüstrisi atık suları

Tekstil endüstrilerinden kaynaklanan atık sular, üretimde kullanılan proseslerin çeşitli olması, boyamada kullanılan boyaların boyanacak elyafa göre birbirlerinden farklı olması, gerek boyamada, gerekse diğer işlemlerde kullanılan kimyasal maddelerin çeşitli olması gibi sebeplerden dolayı tanımlanması en zor atık sulardan birisidir. Ancak ortak bazı parametreler, hemen bütün tekstil atık sularının karakteristik özelliklerindendir. Bunlar renk, yüksek miktarda çözünmüş katı madde, yüksek KOİ ve geniş pH aralığıdır. Tekstil endüstrisinde, haşıl sökme, pişirme, ağartma, nötralizasyon, boyama, basma ve yıkama işlemleri sırasında oldukça fazla miktarda su kullanılmakta, bu nedenle oluşan atık suyun debisi de çok yüksek değerlere ulaşabilmektedir.

Tekstil atık sularını diğer endüstriyel atık sulardan ayıran en önemli özellik bu atık suların renkli olmalarıdır. Renk, atık suyun fiziksel bir özelliğidir ancak kullanılan renkler ve bu renkleri elde etmekte kullanılan kimyasal maddelerin çok çeşitli olması, bu atık suların diğer kirletici parametrelerinin de çok çeşitli olmasının en önemli sebebidir. Tekstil atık suları, coğrafi şartlara, kültürel özelliklere ve müşteri talebine göre, renk ve diğer parametreler açısından değişkenlik göstermektedir.

Tekstil atık sularının geniş pH aralığı, pH toleransı düşük olan konvansiyonel biyolojik ve kimyasal arıtma tesislerinde zorluklara sebep olmaktadır. Yoğun renk ve çözünmüş maddenin suda birlikte bulunması, bulanıklığa sebep olmaktadır [16].

Renk sadece tekstil atıksularının problemi değildir. Kağıt, fermentasyon, gıda endüstrileri atık sularında da renk problemi görülmektedir.

Reaktif Boyar Madde İçeren Tekstil Atık Suları

Bu maddeler atık sularda renk kirliliğinin yanı sıra ışık geçirgenliğine engel olarak sudaki yaşamın fotosentetik aktivitesini etkilerler. Reaktif boyar maddelerin çoğunun toksik etkisi yoktur, sadece suyun renginin değişmesine, tadının ve kokusunun

bozulmasına neden olurlar. Ancak özellikle siyah boyar maddelerle yapılan işlemler sonucu atıksuya zehirli arilamin gruplarının karıştığı tespit edilmiştir.

Ayrıca bazı reaktif boyar maddeler de (turkuaz, parlak yeşil, mavi) moleküler yapılarında taşıdıkları bakır elementinden dolayı suda yaşayan canlılar için toksiktirler. Bu maddelerle işlem yapılırken, boyar maddelerin kumaşa iyi tutunmasını sağlamak amacıyla boyama banyosuna yüksek miktarda eklenen tuz da kirliliğe neden olmaktadır [17, 18].

Tekstil Endüstrisi Atık Sularının Arıtım Yöntemleri

Tekstil endüstrisi atık sularında yer alan boyar maddelerin ve ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler kullanılmaktadır. Tekstil endüstrisi atık sularının arıtılmasında kullanılan prosesler, uygulama durumları, performansları ve sınırlamaları Çizelge 2.1.' de verilmiştir [16].

Çizelge 2.1. Tekstil endüstrisi atık sularının arıtılması için çeşitli teknolojiler [16]

Proses	Arıtma Kademesi	Uygulama Durumu	Performans	Sınırlama
Fenton prosesi	Ön arıtma	Güney Afrika'da büyük ölçek tesisler mevcut.	Çok iyi renk giderimi, Düşük ilk yatırım ve işletme maliyeti.	Toksik çamur oluşumu.
Elektroliz	Ön arıtma	Pilot ölçek çalışılıyor.	Çok iyi renk giderimi, Ucuz.	Köpük oluşumu, Elektrot ömrü kısa
Flotasyon	Ön arıtma	Laboratuvar ölçek çalışılıyor.	%90 renk giderimi, %40 KOİ giderimi, Ucuz.	
Membran	İkinci kademe veya ileri arıtma	Güney Afrika'da kullanımı yaygın	Yüksek performans, Su ve kimyasal madde geri kazanımı.	Konsantrenin arıtımı ve bertarafı zor ve pahalı
Aktif çamur	İkinci kademe arıtma.	Yaygın kullanım.	KOİ ve N giderimi	Yüksek kalıcı KOİ, N, renk ve yüzey aktif maddeler.
Anaerobik+Aerobik	İkinci kademe arıtma.	Çok az tesis mevcut.	İyi KOİ, renk ve toksik madde giderimi.	Yüksek kalıcı renk ve KOİ.
Biyofilm Reaktörler.	İkinci kademe arıtma.	Çin'de bazı pilot ölçek tesisler mevcut.	İyi KOİ ve renk giderimi.	
Mantar(Fungi)/H ₂ O ₂	İkinci kademe arıtma.	Laboratuvar ölçek	Çok iyi renk giderimi	
Koagülasyon-Flokülasyon	Ön, ikinci kademe veya ileri arıtma	Çok yaygın kullanım	Çok iyi renk giderimi, Su geri kazanımı	Her zaman etkili değildir, Çamur problemi
Ozon	İleri arıtma	Büyük ölçek tesisler mevcut	Çok iyi renk giderimi, Su geri kazanımı	Pahalı, Aldehit oluşumu
Sorpsiyon (karbon, kil, biyokütle)	Ön veya ileri arıtma	Sorbent tipine bağlı olarak laboratuvar veya tam ölçek	Yeni sorbentler etkili ve ucuz, Su geri kazanımı	Yüksek bertaraf ve rejenerasyon maliyeti
Fotokataliz	İleri arıtma	Pilot ölçek çalışılıyor	İyi renk ve toksik madde giderimi	Sadece son adımda kullanılır.

Bu yöntemlerden en önemlileri her bir kirletici çeşidi için aşağıda kısaca açıklanmaya çalışılmıştır [19-23]

Fiziksel Yöntemler

Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, tekstil endüstrisi atık sularından renk gideriminde en çok kullanılan yöntemlerden biridir ve granüler ya da toz haldeki aktif karbon da en çok kullanılan yüksek verimli adsorbentlerdendir. Ancak aktif karbonun pahalı ve rejenerasyonunun

zor olmasından dolayı kullanımı sınırlıdır. Bu nedenle son yıllardaki çalışmalar uçucu kül, odun talaşı, çeşitli tarımsal atıklardan elde edilen adsorbentler gibi daha ucuz sorbentlerin renk gideriminde kullanılabilirliği üzerine yoğunlaşmıştır.

Membran Sistemleri

Renk gideriminde ticari amaçlı olarak kullanılan membran sistemleri ultrafiltrasyon, ters osmoz ve elektrodializdir. Membran sistemlerinin atık sudan boyayı uzaklaştırmada, arıtmadan çıkan suyun yeniden kullanılması ve bazı boyar maddelerin geri kazanımı gibi avantajları vardır. Ancak bu yöntem kullanıldığında membranda yoğunlaşan maddenin uzaklaştırılması problemiyle karşılaşmaktadır.

Koagülasyon – Flokülasyon

Bu işlemlerde inorganik koagülantlar, örneğin kireç, magnezyum ve demir tuzları boyar maddelerin koagülasyonu amacıyla uzun zamandan beri kullanılmaktaydı. Ancak son zamanlarda boyar maddelerin yapılarında meydana gelen değişimler boyar maddelerin artık bu kimyasallarla uzaklaştırılmasını zorlaştırmaktadır. Bu amaçla organik polimerler kullanılmaya başlanmıştır. Bu organik polimerler inorganik maddelere göre daha iyi renk giderimi verimi ve daha az çamur oluşumu sağlamasına rağmen polimer kullanımı da tam bir renk giderimi sağlayamamaktadır. Katyonik boyar maddeler kimyasal yapılarından dolayı son derece zayıf koagüle olmaktadır. Asit, direkt, mordan ve reaktif boyar maddeler ise koagüle olmakla birlikte oluşan floklama kalitesi zayıf olup, ortama flokülant ilave edilmesi bile çökelme verimini pek artıramamaktadır. Bu bakımdan bu boyar maddelerin gideriminde koagülasyon ve flokülasyon yöntemi uygun değildir. Ancak dispers ve sülfür boyar maddeleri çok iyi koagüle olmakta ve bundan dolayı da son derece kolay çökmekte olup buna bağlı olarak da renk giderimi tam olmaktadır.

Kimyasal Yöntemler

Ozonlama

Bu yöntem tekstil atık sularından renk gideriminde uygun bir yöntem gibi görünmekle birlikte oldukça pahalı bir arıtma yöntemidir. Özellikle tekstil endüstrisinin fazla miktarda su kullandığı göz önüne alındığında sistemin gerek ilk yatırım gerekse işletme maliyetinin oldukça fazla olduğu görülmektedir. Buna ek olarak ozon rengin tamamını uzaklaştırmakta başarılı olamamaktadır. Öte yandan bir başka problem ise boyar maddelerin ozon tarafından parçalanmasıyla ortaya çıkan ürünlerin canlılar üzerinde olumsuz etkiler yaratmasıdır.

Kimyasal Oksidasyon

Bu yöntem için kullanılan kimyasallar klor, klordioksit ve hidrojen peroksittir. Klorla yapılan renk gidermede sodyum hipoklorit kullanılmaktadır. Bu yöntemle rengin tamamını gidermek mümkün değildir. Ayrıca ortamda oluşan bazı klorlu bileşiklerin alıcı su ortamlarında olumsuz bir takım etkileri vardır. Klordioksit klordan daha az etkili olmakla beraber, reaktif, direkt, dispers ve anyonik metalik boyar maddelerin gideriminde oldukça etkilidir. Hidrojen peroksit normal şartlar altında oldukça yetersiz olmasına rağmen, asidik ortamda demir(II) ile fenton reaktifini oluşturmakta, burada hidroksil radikalleri ortaya çıkmakta ve oluşan bu radikaller boyar maddelerin rengini gidermektedir. Fenton reaktifi hem çözünür hem de çözünmeyen boyar maddelerin rengini gidermekte oldukça etkindir ancak çok pahalıdır.

Kimyasal İndirgeme

Kimyasal indirgeme, tekstil endüstrisi atık sularının renginin gideriminde genellikle ön arıtmada kullanılan yöntemlerden biridir. Yaygın olarak kullanılan kimyasallar sodyum hiposülfid, sodyum borhidrit, sodyum formaldehit sülfooksalat ve kalay klorürdür.

Elektrokimyasal Yöntemler

Sistem genel olarak alüminyum ya da demir bileşiklerinin floklayıcı bileşiklerini oluşturmada bir demir ya da alüminyum elektrot kullanılması esasına dayanır. Bu oluşan floklar kendi başına çökebileceği gibi, ortama inorganik maddelerin eklenmesiyle elde edilen çökeltmeden daha iyi bir çökeltme verimi sağlanabilir. Bu yöntem renk, kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), toplam organik karbon, askıda katı ve ağır metallerin tekstil endüstrisi atık sularından uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır.

Biyolojik Yöntemler

Biyodegradasyon

Lakkaz, mangan peroksidaz, lignin peroksidaz gibi enzimleri içeren bazı beyaz çürükçül mantarların (*Phanerochaete chrysosporium*, *Trametes versicolor* gibi) havalı ortamda tekstil boyar maddelerini yüksek verimde biyolojik bozunmaya uğrattıkları bilinmektedir. Aerobik parçalanmaya oldukça dirençli olan boyar maddelerin ise, anaerobik koşullarda bazı bakteriler tarafından biyolojik parçalanmasıyla ilgili çalışmalara literatürde rastlanılmaktadır. Ancak parçalanma ürünü olan aminlerin toksik etkilerinden dolayı arıtımın tam olarak sağlanamaması söz konusudur [24].

Biyobirikim

Tekstil endüstrisi atık sularında yer alan ve klasik yöntemlerle arıtılamayan boyar maddelere karşı direnci fazla olan mikroorganizmaların (genellikle mayalar), bu kirleticileri hücre yapısına alarak biriktirme (bioaccumulation) yeteneğinden yararlanması temeline dayanan bir yöntemdir. Genellikle arıtım, yapay besin ortamlarında gerçekleşir. Böylelikle bu tür atık sularda üreyebilen mikroorganizmaların üreme verimi arttırılır, dolayısıyla bünyelerinde biriktirdikleri kirletici derişimi artar [25, 26].

Biyosorpsiyon

Tekstil endüstrisi atık sularından boyar madde gideriminde kullanılan yeni bir yöntem de biyosorpsiyondur. Genelde ağır metal iyonlarının gideriminde kullanılan bu yöntemin, boyar madde gibi organik kirleticilerin giderimine de uygulanabileceği gözlenmiştir. Bugün kurutulmuş ya da çeşitli şekillerde inaktive edilmiş alg, maya, küf mantarı gibi mikroorganizmalar hızlı, verimli, ekonomik ve güvenli olarak hemen hemen her çeşit boyar maddenin adsorpsiyonunda başarıyla kullanılmaktadır [24].

2.3. Adsorpsiyon ve Biyosorpsiyon

2.3.1. Adsorpsiyon ve özellikleri

Adsorpsiyon işlemi, klasik yöntemlerle arıtılması güç olan ve zehir, renk ve koku kirliliği yaratan kimyasal maddelerin adsorplayıcı bir katı madde (adsorbent) yüzeyinde kimyasal ve fiziksel bağlarla tutunmasıdır. Bir gaz veya buharın katı ile etkileştiğinde gaz moleküllerinin katı içine girmesi olayına “absorpsiyon (soğurma)”, katı yüzey üzerinde tutunması olayına ise “adsorpsiyon (yüze tutunma)” denir. Absorpsiyon ve adsorpsiyon olayları aynı anda gerçekleşiyor ise bu kez “sorpsiyon” olayından söz edilir [27, 28].

Özellikle düşük derişimlerde organik maddelerin sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında adsorpsiyon metotları geniş çapta kullanılmaktadırlar [29].

Adsorpsiyon olayı sıcaklık ve basınç ile bir fark yaratılmasa dahi kendiliğinden gerçekleşebilmektedir. Adsorpsiyon, bir çözücünde çözünen katı sistemlerindeki katıyı ayırmak amacı ile yapıldığında iki belirli özelliğin sonucunda meydana gelir. Bunlar;

- 1.Çözünen maddenin çözücü maddeye göre olan hidrofobik özelliği,
- 2.Çözünen maddenin adsorbente yüksek ilgisi olmasıdır.

Adsorpsiyon olayı baskın olarak bu nedenlerden birine bağılı olabilir. Çözünürlük derecesi iki sürücü güçten birincisinin etkinliğini saptamada önemli bir etkindir. Çözünenin adsorbente olan ilgisi ise elektriksel çekimden, Van der Waals çekiminden ya da kimyasal yapıdan kaynaklanır [30].

Adsorpsiyon Mekanizmaları

Adsorpsiyon, akışkan fazda çözünmüş haldeki belirli bileşenlerin bir katı adsorbent yüzeyine tutunmasına dayanan ve faz yüzeyinde görülen yüze tutunma olayıdır. Çözünmüş parçacıklar ile adsorpsiyon yüzeyi arasındaki çekim kuvvetlerinin türüne bağılı olarak üç tip adsorpsiyon tanımlanmaktadır.

Fiziksel Adsorpsiyon (Van der Waals adsorpsiyonu): Fiziksel adsorpsiyon Van der Waals kuvvetlerinin bir sonucu olarak görülen adsorpsiyon tipidir. Adsorplanan madde katının kristal örgüsü içine girmez ve çözünmez, fakat yüzeyi tamamen kaplar. Adsorpsiyon çok tabakalı ve rejenerasyonu kolaydır. Fiziksel adsorpsiyona neden olan kuvvetler bir gazın sıvılaşmasına neden olan kuvvetler ile aynı tiptedir. Bu tip adsorpsiyon genellikle düşük sıcaklıkta gözlenir ve bağılı olarak düşük enerjili bir adsorpsiyonla karakterize edilir. Fiziksel adsorpsiyon işleminde verilen ısı, gaz yoğunlaşması işleminde verilen ısıнын miktarı kadardır.

Fiziksel adsorpsiyonu, gaz-katı sisteminde gaz basıncını, benzer şekilde sıvı-katı sisteminde de çözünenin derişimini değıştirerek etkilemek mümkündür.

Kimyasal Adsorpsiyon: Adsorplanan madde ve katı yüzey arasında kimyasal bağ oluşumu sonucu görülen adsorpsiyon tipidir. Kimyasal adsorpsiyon işlemleri, yüksek enerjili adsorpsiyon işlemleridir. Çünkü çözünen, adsorbent üzerindeki aktif merkezlerle kuvvetli bağlar oluşturur. Adsorbent ve çözünen arasındaki bağ kimyasal tepkimelerde olduğu gibi, sıcaklık artışıyla daha da kuvvetlenir. Kimyasal adsorpsiyon genelde tersinmez bir olaydır.

İyonik Adsorpsiyon: Seçimli olarak bir iyonun katı yüzeyine tutunmasında elektrostatik çekim kuvvetlerinin etken olması ile açıklanır. Belirli katılar ve elektrolit bir çözelti arasındaki iyonların tersinir değişimine iyon değişimi adı verilir. İyon değişimi olayı adsorpsiyondan daha kompleks olsa da genel teknikler ve elde edilen sonuçlar çok benzerdir [21; 30-32].

Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyona etki eden birçok faktör bulunmaktadır. Parametreleri değiştirerek adsorpsiyonu başlatmak veya durdurmak mümkün olduğu gibi adsorpsiyon hızı ve kapasitesini de değiştirmek mümkündür. Adsorpsiyona etki eden parametreler üç grup altında incelenebilir.

Adsorbentin Özellikleri

Adsorplama işlemini yapacak olan maddenin yüzey yükü, molekül yapısı, yüzey özelliği, yüzey alanı gibi özellikleri adsorpsiyonu etkileyen parametrelerin başında gelmektedir. Adsorpsiyonun fizikokimyasal yapısının adsorpsiyon hızı ve kapasitesi üzerinde büyük etkisi olabilir. Adsorpsiyon hızı ve kapasitesi, toplam yüzey alanının, adsorpsiyon için uygun olan kısmı olarak tanımlanan, özellikli yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorbentin gözenekli veya parçacıklı bir yapıya sahip olması tercih edilir [21, 30, 31, 33].

Adsorplananın Özellikleri

Adsorplananın derişim, yük, çözünürlük, kimyasal yapı, molekülündeki fonksiyonel gruplar, molekül ağırlığı ve polarite gibi özellikleri adsorpsiyon dengesini etkilemektedir [15].

Adsorpsiyon Çözeltisinin Özellikleri

Adsorpsiyon sürecinin gerçekleşeceği çözeltinin özellikleri adsorpsiyon dengesinin tanımlanmasında önemli bir rol üstlenir. pH, sıcaklık, ortamda bulunan diğer anyon ve katyon derişimleri, ortamın iyonik gücü gibi pek çok parametre adsorpsiyon hız ve kapasitesini etkiler. Adsorpsiyon tepkimeleri egzotermik yani reaksiyon sırasında dışarıya ısı veren tepkimelerdir. Bunun neticesinde adsorpsiyon verimi ile sıcaklık arasında ters orantı vardır. Fiziksel adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı yoğunlaşma veya kristalleşme ısısı ile eşdeğerde, kimyasal adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı ise kimyasal reaksiyon ısısına eşdeğerdedir [1]. Adsorpsiyonun gerçekleştiği çözeltinin pH değeri adsorpsiyon kapasitesine etki eder. Genellikle organik kirleticilerin adsorpsiyonu azalan pH değeri ile artmaktadır. İyonlaşma arttıkça adsorpsiyon azalır. Adsorpsiyon, nötral maddeler için maksimum; yüklü türler için minimumdur [34].

2.3.2. Biyosorpsiyon ve özellikleri

Günümüzde, boyar madde içeren tekstil endüstrisi atık sularının arıtımında birçok yöntem geliştirilmiştir ancak bu yöntemlerin pek çoğu yatırım ve işletme maliyetleri oldukça yüksek olan proseslerdir. Boyarmadde gideriminde kullanılan yeni yöntemlerden biri olan biyosorpsiyon ise hızlı, etkin, ekonomik ve güvenli bir arıtım yöntemi olarak endüstriyel uygulamalarda büyük bir potansiyele sahiptir ve hemen hemen her çeşit boyar madde içeren atık suların arıtımında rahatlıkla kullanılabilir.

Biyosorpsiyon, çeşitli bileşenlerin (organik, inorganik, metal iyonu, vb.), biyolojik kökenli malzemeler tarafından (bakteri, maya, küf mantarı, alg vb. ölü ya da canlı mikroorganizma kütlesi, hayvan ve bitkilerden elde edilen biyopolimerler, tarımsal atıklar vb.) ortam pH'ına ve sıcaklığa bağlı olarak pasif alınımı olarak tanımlanır. Pasif alınımla, biyosorbent yüzeyindeki aktif merkezlere yüzey adsorpsiyonu, kompleks ve şelat oluşumu, yüzey çöktürme, iyon değişimi gibi mekanizmalarla gerçekleşir.

Biyosorpsiyonda adsorbent olarak kullanılan malzemeye biyosorbent denmektedir. Biyosorpsiyon canlı ya da ölü (çeşitli yöntemlerle inaktive edilmiş) biyosorbentlerle olabilmektedir. Cansız biyosorbentlerle yapılan biyosorpsiyonun avantajları oldukça fazladır. Canlı hücrelerle çalışıldığında, yüksek kirletici derişimleri sonucu ortaya çıkan aşırı kirletici birikimi, canlı hücre üzerinde toksik etki yaparak büyümeyi durdurur. Cansız hücrelerde ise böyle bir sorun olmamaktadır. Ayrıca canlı hücrelerin sürekli besin ihtiyaçları vardır [35].

Biyosorpsiyon oldukça hızlı bir proses olması yanında, çoğunlukla seçicidir. Biyosorpsiyon kinetiği iki basamakta incelenebilir. Birinci basamak yığın akıştaki adsorplanacak bileşenin hücre yüzeyine taşınması, ikinci basamak ise hücre yüzeyindeki adsorpsiyon işlemidir. Genelde biyosorpsiyon oldukça hızlı olup, mikroorganizma adsorplanan bileşen ile temasa geldikten kısa bir süre sonra denge oluşur [12].

Biyosorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Biyosorpsiyon hızlı bir süreç olmasının yanı sıra oldukça seçicidir. Biyosorpsiyon hız ve kapasitesi adsorpsiyonu etkileyen tüm parametrelerden etkilenmektedir [1].

İyon ya da moleküllerin biyosorbente biyosorpsiyon hızının ve kapasitesinin bağlı olduğu parametreler şunlardır:

- Biyosorbentin özellikleri (Biyosorbentin türü, hazırlanma şekli, miktarı, yüzey alanı, yüzeyinde içerdiği fonksiyonel gruplar)
- Kirleticinin fiziksel ve kimyasal özellikleri (Çözünürlük, derişim, molekül ya daiyon yapısı, molekül ya da iyon büyüklüğü, içerdiği fonksiyonel gruplar)
- Biyosorpsiyon ortamının özellikleri (pH, sıcaklık, ortamda bulunan diğer anyonve katyon derişimleri, ortamın iyonik gücü) [12].

Desorpsiyon

Bir katı yüzeyinde tutunan atom, iyon ya da moleküllerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon denir.

Düşük sıcaklıklarda yüzey üzerinde adsorplanmış olarak bulunan türler kararsız bir konumda bulunurlar. Adsorplayıcının sıcaklığı arttıkça, adsorplanan türlerin termal enerjilerinde oluşacak değişim aşağıdaki bazı olayları meydana getirebilir:

1. Moleküler türler ya gaz faz ürünleri ya da diğer yüzey türlerini meydana getirmek için ayrışabilirler.
2. Atomik olarak adsorplanan türler, adsorplayıcı ile spesifik bir yüzey bileşiği oluşturabilirler veya katının iç kısımlarına difüze olabilirler.
3. Adsorplanan türler yüzeyden desorplanabilirler ve tekrar gaz faza dönebilirler. Bu seçeneklerden sonuncusu desorpsiyon olayıdır. Ayrışma veya bozunma olmadığı takdirde, desorplanan türler genellikle adsorplandıkları halin aynısı olarak desorplanırlar. Ancak bu durumun her zaman gözlenmesi gerekmez.

Desorpsiyon olayı, kimyasal olarak adsorplanan maddelerden daha çok fiziksel olarak adsorplanan maddeler için uygundur [36].

2.4. Mikroorganizmalar

Canlılar ailemi içersinden mikroorganizmalar insanların, hayvanların ve bitkilerin maruz kaldığı pek çok hastalığın sebebidir. Mikroorganizmaların bazıları zararlıyken bazıları da yararlıdır. Yararlı mikroorganizmalar yoğurt, ekmek, antibiyotik ve çeşitli endüstriyel kimyasalların üretiminde rol oynarlar.

2.4.1. Fungi (Gerçek mantarlar)

Funguslar çok hücreli ökaryot, klorofilsiz organizmalardır ve kendi besinlerini sentezleyemezler. Boyutları ve biçimleri tek hücreli mayalardan çok hücreli mantarlara kadar değişir. Eşeyli ve eşeysiz üreyebilirler. Eşeysiz üreme daha yaygındır. Eşeysiz üreme sporlarla ya da tomurcuklanma şeklinde olur. Mantarlar genellikle tatlı sularda ve toprakta, nadiren denizlerde yaşarlar. Karanlık ve nemli yerlerde iyi gelişirler. Organik maddelerce zengin olan her yerde bulunurlar. Fungi aleminde en önemli mikroorganizmalar mayalar ve küflerdir.

2.4.2. Mayalar

Mayalar fungilerin en önemli alt gruplarından biridir. Mayalar doğada çok yaygındır. Toprakta özellikle de şeker ve karbonhidrat bakımından zengin olan besin maddelerinde bulunurlar. Güneş enerjisini kullanmazlar. Yaklaşık 5-10 µm uzunluğunda 1-5 µm genişliğindedirler. Sporla veya tomurcuklanarak ürerler. Torakta, havada ve hayvanların sindirim sistemlerinde yaşarlar.

Alkollü içeceklerin üretilmesinde mayalar tek önemli endüstriyel organizmalardır. Bunun yanı sıra teknik alkol ve gliserol üretiminde de mayalar kullanılır. Ayrıca ekmek yapımında hamurun kabartılması için ve hayvan beslenmesinde protein kaynağı olarak da kullanılır. Mayalardan elde edilen bazı endüstriyel ürünler Çizelge 2.2.' de verilmiştir [37, 38].

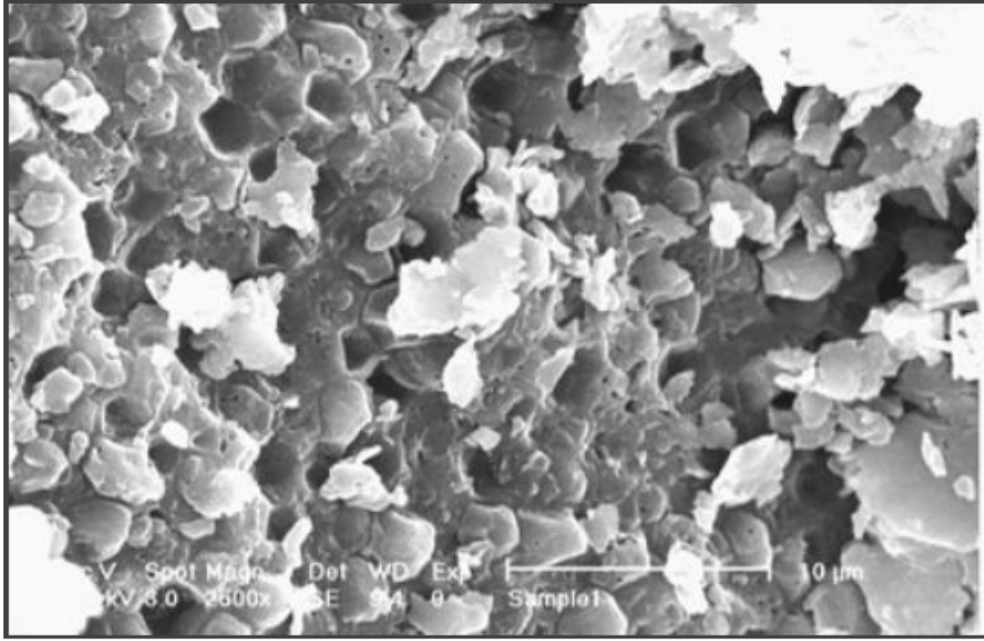
Çizelge 2.2. Mayalar ve mayalardan elde edilen ürünler

Organizma	Ürün
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	Ekmak, şarap, etanol
<i>Saccharomyces carlsbergensis</i>	Bira
<i>Candida utilis</i>	Mikrobiyal protein
<i>Candida milleri</i>	Ekşi San Francisco ekmeği
<i>Klyveromces fragilis</i>	Etanol, laktaz
<i>Eremothecium ashbyl</i>	Riboflavin

Saccharomyces cerevisiae

Saccharomyces cerevisiae, tomurcuklanan, yuvarlak biçimli ve hücre çapı 5-10 µm olan bir maya türüdür. Eski çağlardan beri bira, şarap ve ekmek yapımında kullanılmasında dolayı en önemli maya türü olduğu söylenebilir. Ayrıca ökaryotik mikroorganizmalar arasında çok fazla çalışılmış bir canlıdır.

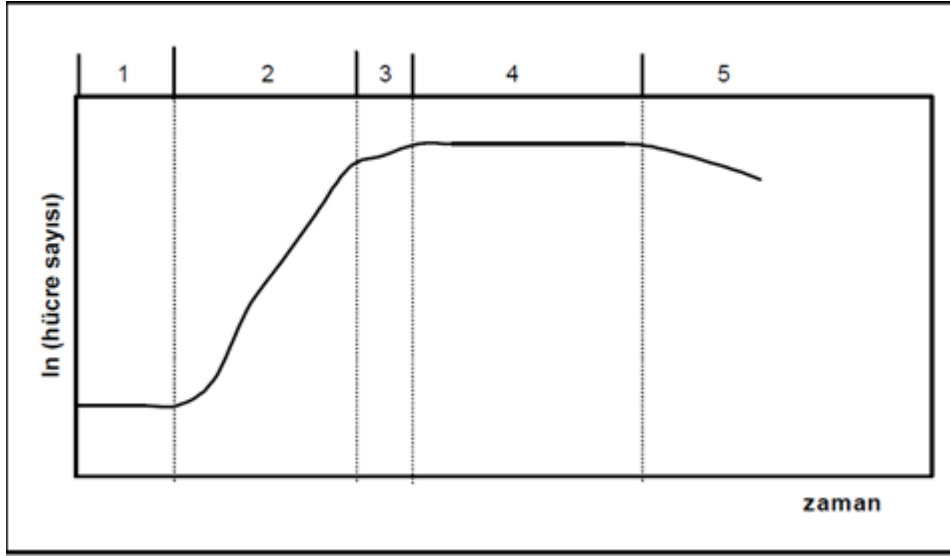
Mayalar, eşeysiz olarak ürerler. Eşeysiz üreme basit bir hücre bölünmesi ya da bir ana hücreden küçük ‘tomurcuk hücrelerin’ kopması ile gerçekleşir. Mayaların gelişebilmesi ve çoğalabilmesi için başta su olmak üzere karbon ve azot maddeleri, madensel maddeler ve vitaminler gereklidir. Mayalar karbonlu gıda maddelerini ortamda bulunan şeker kaynağından alır. *S. cerevisiae* glikozu parçalamak için fruktoz-di fosfat yolunu kullanır ve bu yol sonucunda bir molekül glikozdan iki molekül etanol üretir ve bu esnada karbondioksit açığa çıkar. Mayalar endüstride ekmeği kabartmak ve alkollü içkileri fermente etmek için kullanılırlar [39].



Resim 2.1. *Saccharomyces cerevisiae* mayası Taramalı Elektron Mikroskobu(SEM) görüntüsü [39].

2.4.3. Mikroorganizmaların çoğalma kinetiği

Mikroorganizmalar uygun besi ortamına aktarıldığında gelişmeye ve üremeye başlarlar. Mikroorganizmalar için uygun sıcaklık, pH, çözünmüş oksijen derişimi, besin maddeleri vb. çevre koşulları sağlandığında mikroorganizmaların gelişme ve çoğalmaları çeşitli evrelerden geçer. Bu evreler mikroorganizmaların yaşam evreleri olarak adlandırılır. Bu evreler, gecikme fazı, logaritmik faz, duraklama fazı, durağan faz ve ölüm fazlarıdır. Mikroorganizmaların yaşam evreleri Şekil 2.2.' de gösterildiği gibidir [40, 41].



Şekil 2.2. Mikroorganizmaların Yaşam Evreleri (1. Gecikme evresi, 2. Logaritmik veya üstel üreme evresi, 3. Duraklama evresi, 4. Sabit evre, 5. Ölüm evresi) [42, 43]

Gecikme evresi, mikroorganizmaların besin ortamına aşılmasından hemen sonraki evredir. Hücrelerin yeni ortama uyum sağlayıp çoğalmaya başlayıncaya kadarki geçen süredir. Bu evrede hücre sayısı değişmezken, hücre kütlelerinde çok az artış olabilir. Ortama adapte olan mikroorganizmaların maksimum hızda büyüdüğü evre ise logaritmik (üstel) üreme evresidir. Bu evrede hücre sayısı ve kütlesi zamanla üstel olarak artar. Bütün hücre bileşenleri aynı hızla büyüdülerinden ortalama hücre bileşimi sabit kalır. Bir yada daha fazla gerekli besin maddesinin tükenmesi veya toksik yan ürünlerin birikmesi sonucu büyümenin yavaşladığı evre duraklama evresidir. Duraklama evresinden sonra başlayan sabit evrede üreme hızı ölüm hızına eşittir. Bu evrede net büyüme hızı sıfır olmasına rağmen hücreler aktiftir ve ikincil metabolitleri üretirler. Mikrobiyal kinetiğin son evresi ölüm evresidir. Ölme hızı üreme hızından oldukça fazladır [42, 44].

2.5. Adsorbentler ve Biyosorbentler

2.5.1. Adsorbentler

Adsorbent atıksu arıtımında en yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biri olan, kirletici maddenin bir katı yüzeyine alınması işleminde kullanılan alıcı madde olarak tanımlanır. Adsorpsiyon işleminde en çok kullanılan adsorbentler aktif karbon, silikajel, aktif alümina, çeşitli zeolitler, doğal ve etkileştirilmiş killerdir. Adsorbent seçiminde en çok dikkat edilen parametrelerin başında yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olması gelmektedir. Adsorbentlerin bu özellikleri reaktör tasarımları ve tesis maliyetlerinin belirlenmesinde göz önüne alınmaktadır. Adsorbent kapasitesi yüksek malzemeler elde etmek için mikro gözenek boyutunda yapılardan yararlanır. Yüzey alanını arttırmak adsorbent kapasitesini artırır. Adsorpsiyon hızı genel olarak gözenek içine olan difüzyon ile kontrol edilir. Bu nedenle bu faktörlerin adsorbent seçiminde ve işlem koşullarının belirlenmesinde göz önüne alınması gerekir [45].

2.5.2. Biyosorbentler

Adsorpsiyon işleminde adsorbent olarak kullanılan biyolojik kökenli malzemelere biyosorbent adı verilir. Bunların başında mikroorganizmalar, mikrobiyal kökenli malzemeler (aljinat, kitin-kitosan) ve tarımsal atıklar gelmektedir. Bu malzemelerin biyosorbent olarak hazırlanması için bir takım ön işlemler gerekebilmektedir.

Tarımsal Atık Biyosorbentler

Tarımsal atıklar bitkisel ve hayvansal ürün elde edilmesi ve işlenmesi sonucunda ortaya çıkan atık ve artıklardır. Üretilen katı atıkların miktarı ve içerik özellikleri topluluk ya da toplumların sosyoekonomik özellikleri, beslenme alışkanlıkları, gelenekler, coğrafya, meslekler ve iklim gibi değişik şartlardan etkilenmektedir. Tarımsal atıklar, bitkisel, hayvansal ve tarımsal ürünlerin işlenmesi sonucu oluşan

atıklar olmak üzere üç ana gruba ayrılır ve adsorpsiyon dahil olmak üzere pek çok alanda kullanılırlar.

Mikrobiyal Biyosorbentler

Son yıllarda çeşitli fermantasyon atığı mikroorganizmalar, aktif çamur sistemlerinden çıkan atık aktif çamur, denizlerden toplanan algler çeşitli ağır metal ve boyar maddelerin gideriminde ucuz ve yüksek kapasiteli adsorbentler olarak kullanım alanı bulmaktadır. Çeşitli enzimlerin üretiminde kullanılan küf mantarları da pek çok ağır metal ve boyar madde adsorpsiyonunda oldukça sık olarak tercih edilmektedir [46, 47].

2.6. Deney Sisteminin Matematiksel Tanımlanması

Bu tez kapsamındaki çalışmalar kesikli sistemde gerçekleştirilmiştir. Giriş ve çıkışı olmayan, sabit sıcaklık ve karıştırma hızında çalışan kapalı kesikli bir sistemde adsorpsiyon/biyosorpsiyon dengesi ve kinetiği incelenmiştir. Bu sistemde elde edilen veriler aşağıda ifade edilen eşitliklerle değerlendirilerek verim, kapasite vb. değerler elde edilmiştir.

2.6.1. Adsorpsiyon dengesinin modellenmesi

Biyosorbent kapasitesini değerlendirmek için en uygun yöntem adsorpsiyon izotermi geliştirmektir. Adsorpsiyon izotermi adsorbent ile adsorplanan madde arasındaki ilişkiyi gösteren ampirik ifadelerdir. Genel olarak, adsorbe olan madde miktarı, adsorbent derişiminin kompleks bir fonksiyonudur. Adsorpsiyon izotermi, bilinen miktardaki adsorbent ile farklı derişimlerde adsorplanan maddeyi içeren çözeltileri dengeye ulaştırarak elde edilir. Adsorpsiyon izotermi; yüzey özelliklerini, sorbentin benzerliklerini ve değişik metal iyonları için biyokütle biyosorptif kapasitesini karşılaştıran belirli sabitlerle karakterize edilirler [48].

Langmuir Modeli

Langmuir izoterm modeli homojen bir adsorbent üzerinde elde edilen tek tabakalı adsorpsiyonu tarif eder. Langmuir modeli için bir takım varsayımlarda bulunulmuştur.

- Adsorpsiyon enerjisinin sabit olduğunu ve biyokütle üzerinde tutulan maddenin moleküllerinin yer değiştirmediğini kabul eder. Biyokütleyi tek tabaka olarak düşünüp, bunun doygunluğa ermesiyle maksimum biyosorpsiyonun olacağını kabul eder.
- Adsorbentin yüzeyinde alıcı noktaların var olduğunu ve bu noktaların enerji açısından benzer olduğunu böylelikle adsorpsiyon enerjisinin sabit olduğunu ve biyokütleyi üzerinde tutan maddenin moleküllerinin yer değiştirmediğini kabul eder.
- Adsorbe edilen moleküller arasında sonradan ortaya çıkan herhangi bir etkileşim olmadığını varsayar.

Langmuir modeli Eş. 2.1 ile ifade edilir.

$$q_e = \frac{q_s b C_e}{1 + b C_e} \quad (2.1)$$

Langmuir modelinin doğrusallaştırılması ile Eş. 2.2 elde edilir;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_s b} + \frac{C_e}{q_s} \quad (2.2)$$

Bu eşitlikte; q_e denge anında biyokütle üzerine biyosorplanan boya iyonlarının miktarını (mg/g), C_e denge halinde çözeltide kalan boya iyonu derişimini, q_s yüzeyde tam bir tek tabaka oluşturmak için biyosorplayıcının birim ağırlığında biyosorplanan maksimum madde miktarını (mg/g), b adsorpsiyon denge sabitini ifade etmektedir. Langmuir sabiti b eğrinin y eksenini kesim noktasından, q_s ise eğimden hesaplanabilir [49].

Freundlich İzotermi

Adsorpsiyon izoterm eşitliklerinden bir diğeri de Freundlich adsorpsiyon eşitliği olup, yıllardır yaygın olarak kullanılmaktadır. Freundlich eşitliği bir çok adsorpsiyon verisini tanımlayan ampirik bir eşitliktir. Adsorplanan madde miktarı ile denge derişimi ilişkisini göstermek üzere Freundlich H. tarafından 1907' de önerilen Freundlich izotermi genellikle sıvı çözeltilerden adsorpsiyon için kullanılmakla birlikte, gazların adsorpsiyonu için de kullanılmaktadır [50].

Bu model, Langmuir modelindeki enerji ile ilgili terim olan K_f ' in, yüzey örtüsü q ' nun bir fonksiyonu olarak değiştiği heterojen yüzey enerjileri için özel bir durumu ifade etmektedir [51]. Freundlich izotermi'nin grafiksel ifadesi Şekil 2.3' de gösterilmiştir. Freundlich izotermi, adsorpsiyon ısısının yüzey örtüsü ile logaritmik olarak azaldığını kabul etmekte ve Eş. 2.3 ile ifade edilmektedir.

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (2.3)$$

Freundlich izoterm denkleminde eşitliğin her iki yanının da logaritmasını alarak doğrusal hale getirirsek:

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2.4)$$

şeklindeki ifade elde edilir.

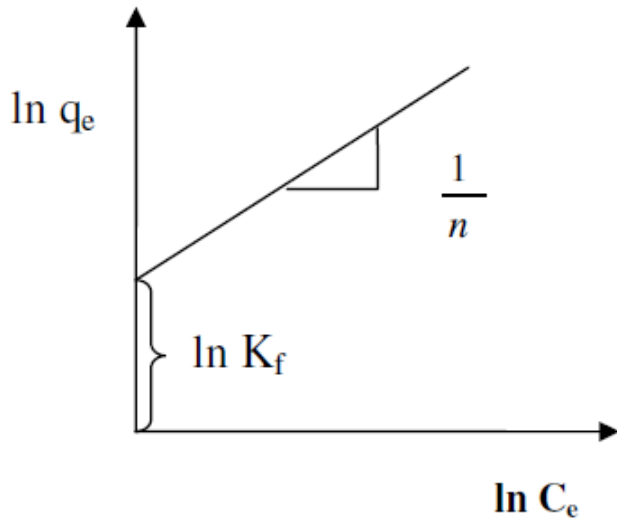
Burada;

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan madde derişimi (mg/L),

q_e : Birim adsorbent üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g),

K_f : Adsorpsiyon kapasitesi,

n : Adsorpsiyon şiddetinin ölçüsünü ifade etmektedir [50]



Şekil 2.3. Freundlich İzoterminin Grafiksel Görünümü [50]

Temkin İzotermi

Adsorpsiyon izotermelerinden bir diğeri; adsorbe olan maddeler (adsorbatlar) arasındaki etkileşimleri göz önüne alan Temkin izotermidir. Tabaka içindeki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısı dikkate alınarak geliştirilmiş olup, adsorbatların etkileşimlerinin etkilediği alandan dolayı lineer olarak azalır. Temkin izotermi ifade eden eşitlik aşağıda verilmiştir [52].

$$q_e = B \ln(A_T C_e) \quad (2.5)$$

Denklemdaki B;

$$B = \frac{RT}{b_T} \quad (2.6)$$

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T + \frac{RT}{b_T} \ln C_e \quad (2.7)$$

Bu eşitlikte; A_T maksimum bağlanma enerjisi sabiti, R ideal gaz sabiti (8,315 J/mol.K) B_T Temkin izotermi sabitini ifade etmektedir.

Bu eşitlik yardımı ile q_e değerlerine karşılık $\ln C_e$ değerleri ile oluşturulan grafikte doğrunun eğimi B değerini ve doğrunun y eksenini kesim noktası da $B \cdot \ln A_T$ değerlerini vermektedir [53, 54].

2.6.2. Adsorpsiyon kinetiği

Kinetik, kimyasal reaksiyonların oluşumunun ne kadar hızlı şekilde gerçekleştiğini ve reaksiyon hızını etkileyen faktörlerin durumunu açıklar [49]. Kimyasal reaksiyon ve kütle aktarımı gibi potansiyel hız kontrol basamaklarını ve biyosorpsiyon mekanizmasını araştırmak üzere, çeşitli kinetik modeller kullanılmaktadır. Kesikli karıştırmalı bir sistemde biyosorbent, serbest tanecik süspansiyonu olarak kullanıldığı zaman, adsorbent yüzeyindeki tüm bağlama merkezleri adsorplanacak bileşenlerin tutulması için kolay kullanılabilir hale gelir. Bundan dolayı bu tür sistemlerin mühendislik analizlerinde, dış film difüzyonunun biyosorpsiyon hızına etkisi -çok düşük olduğu varsayılarak- ihmal edilir [55]. Kinetik modeller üç başlık altında toplanabilir.

- a. Birinci derecemsi (pseudo – first order) kinetik modeli
- b. İkinci derecemsi (pseudo – second order) kinetik modeli
- c. Partikül içi (intraparticle) difüzyon modeli

Biyosorpsiyon mekanizmasının incelenebilmesi için, kimyasal sorpsiyonun ve partikül içi difüzyonun hız sabitlerinin belirlenmesi gerekmektedir. Bu amaçla, her üç model için eşitlikler geliştirilerek kullanılmıştır.

Birinci derecemsi kinetik modeli için;

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_1 - q_t) \quad (2.8)$$

Eş. 2.8' in, $t = 0$ iken $q_t = 0$ ve $t = t$ iken $q_t = q_t$ sınır koşullarına göre integrali alındığında;

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2,303} t \quad (2.9)$$

elde edilir. Burada; q_e dengede adsorplanan boya iyonu miktarı (mg/g), q_t t anında adsorplanan boya iyonu miktarı (mg/g) ve k_1 birinci derecemsi adsorpsiyon için denge hız sabiti (1/dk)' dir.

İkinci derecemsi kinetik modeli için;

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_2 - q_t)^2 \quad (2.10)$$

Eş. 2.10' un, $t = 0$ iken $q_t = 0$ ve $t = t$ iken $q_t = q_t$ sınır koşullarına göre integrali alındığında;

$$\frac{1}{(q_2 - q_t)} = \frac{1}{q_2} + k_2 t \quad (2.11)$$

elde edilir. Eş. 2.11 yeniden düzenlenerek doğrusal hale getirilir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_2^2} + \frac{1}{q_2} t \quad (2.12)$$

Burada; q_e dengede adsorplanan boya iyonu miktarı (mg/g), q_t t anında adsorplanan boya iyonu miktarı (mg/g) ve k_2 ikinci derecemsi adsorpsiyon için denge hız sabiti (g/mg.dk)'dir.

Partikül içi difüzyon modeli için;

$$q_t = k_i t^{0.5} \quad (2.13)$$

Burada; q_t t anında adsorplanan boya iyonu miktarı (mg/g) ve k_i partikül içi difüzyon hız sabiti (mg/g.dk^{0.5})'dir.

Başlangıç sorpsiyon hızı;

$$h = k q_e^2 \quad (2.14)$$

eşitliği ile hesaplanabilir [56].

3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Aksu ve Dönmez yaptıkları çalışmada farklı türde maya türlerinin (*Saccharomyces cerevisiae*, *Schizosaccharomyces pombe*, *Kluyveromyces marxianus*, *Candida* sp., *C. tropicalis*, *C. lipolytica*, *C. utilis*, *C. quilliermendii* ve *C. membranaefaciens*) laboratuvar koşullarında pH' ın ve boya derişimin bir fonksiyonu olarak Remazol Blue reaktif boyasını biyosorpsiyon kapasitelerini ve hızlarını karşılaştırmışlardır. Tüm mayalar için optimum pH değeri 2 olarak belirlenmiştir. Tüm maya türleri 100 mg/L boya derişiminde yüksek biyosorpsiyon kapasitesi göstermişlerdir. Denge biyosorpsiyon kapasitesinin *Candida* sp., *C. tropicalis* ve *C. lipolytica* için boya derişiminin 400 mg/L' ye kadar artışı ile, *C. quilliermendii* ve *C. utilis* için 300 mg/L'ye kadar artışı ile, *S. cerevisiae*, *S. pombe*, *K. marxianus* ve *C. membranaefaciens* 200 mg/L'ye kadar artışı ile arttığı görülmüştür. Yüzdece giderimin ise tüm maya türleri için boya derişimi arttıkça azaldığı görülmüştür. Dokuz maya türü arasında, *C. lipolytica* en yüksek boya giderim kapasitesine sahiptir ($q = 250$ mg/g). Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon modelleri *C. membranaefaciens* hariç tüm *Candida* mayalarının boya biyosorpsiyonunu tanımlamak için uygundur. Boya giderim prosesi tüm maya-boya sistemleri için pseudo ikinci derecemsi kinetik modeli ile uyumludur.

Sonuç olarak biyosorpsiyon prosenin boya giderimi için düşük maliyetli ve verimli bir yaklaşım olduğu sonucuna varılabilir ve mayaların aktif karbon gibi yüksek maliyetli maddelere alternatif olarak kullanılabileceği düşünülebilir [57].

Aksu ve Çağatay yaptıkları çalışmada, kesikli ve sürekli dolgulu yatak adsorpsiyon tekniği kullanarak Gemazol Turquoise Blue-G azo tipi reaktif boya iyonlarının *Rhizopus arrhizus* üzerine biyosorpsiyonunu incelemişlerdir. Karıştırmalı kesikli sistemde sıcaklığın, pH' ın, başlangıç boya ve biyosorbent derişiminin; sürekli dolgulu yatakta akış hızı ve başlangıç boya derişiminin etkisi incelenmiştir. Kesikli sistemde en yüksek boya tutunumu 0,5 g/L biyosorbent derişiminde, 45 °C sıcaklıkta, pH=2' de ve 812,6 mg/L başlangıç boya derişiminde 773,0 mg/g olarak bulunmuştur. Çalışılan sıcaklık aralığında (25-45 °C) ve boya derişiminde (100-800

mg/L) elde edilen denge verileri Langmuir adsorpsiyon modeli ile uyumludur. Boya tutunum prosesi pseudo-2. derece kinetik modeli ve doymuş tip kinetiklerle uyumludur. Hesaplanan termodinamik parametreler adsorpsiyon prosesinin uygulanabilir ve endotermik karakterde olduğunu göstermiştir. Sürekli dolgu yataкта ise parametrelerin etkisi pH=2 ve 25 °C sıcaklıkta incelenmiş, kolonun sorpsiyon kapasitesinin akış hızının artmasıyla azaldığı ve boya derişiminin artmasıyla arttığı görülmüştür. Ölü *Rhizopus arrhizus* biyokütlesi ile sürekli dolgu yataкта 776,3 mg/L boya derişimi ve 0,8 mL/dk minimum akış hızında boya tutunumu 823,8 mg/g olarak bulunmuştur. Sonuçlar, *Rhizopus arrhizus*' un kesikli sistemde de sürekli dolgu yataкта da yüksek derişimlerde bile Gemazol Turquoise Blue-G 'nin uzaklaştırılması için çok verimli bir biyosorbent olduğunu göstermiştir [58].

Nas yaptığı çalışmada sepiyolit, uçucu kül ve alumina gibi adsorbentler kullanılarak Remazol Turkuaz Mavisi G-133 (RTM) boyası üzerine giderim verimlerini araştırmıştır. Boya gideriminde optimum parametreleri belirlemek için pH, başlangıç iyon derişimi, adsorbent miktarı ve sıcaklığın etkileri çalışılmıştır. Optimum değerler pH 2, başlangıç iyon derişimi 250 mg/L, adsorbent miktarı 0,1 g/L, sıcaklık 25 °C olarak bulunmuştur. Adsorbentlerin yüzde giderimleri sırasıyla uçucu kül, sepiyolit ve alumina için % 79, % 68 ve % 73 olarak hesaplanmıştır. Deneysel veriler üç farklı kinetik modele (birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve partikül içi difüzyon) uygulandığında en iyi ikinci dereceden kinetik modele uygunluk göstermiştir. İzoterm verileri ise Langmuir ve Freundlich izoterm modelleriyle en iyi sonuçları vermiştir. Termodinamik parametrelerden entalpi, entropi ve serbest enerji Langmuir izoterm modeli kullanılarak hesaplanmıştır. Yapılan araştırmada adsorplama kapasitesi üzerinde en önemli etkinin pH' taki değişimler olduğu görülmüştür. Ayrıca adsorplama kapasitesinin pH azaldıkça arttığı ve giderimin daha kısa zamanda gerçekleştiği görülmüştür [52].

Kumari ve Abraham yaptıkları çalışmada, *Aspergillus niger*, *Aspergillus japonica*, *Rhizopus nigricans*, *Rhizopus arrhizus* ve *Saccharomyces cerevisiae* ile C.I. Reactive Black 8, C.I. Reactive Brown 9, C.I. Reactive Green 19, C.I. Reactive Blue 38, and

C.I. Reactive Blue 3 boya iyonlarının biyosorpsiyonunu incelemişlerdir. Bu çalışmada, başlangıç boya derişiminin, biyosorbent derişiminin, sıcaklığın ve pH' ın adsorpsiyon kinetiğı üzerine etkisi incelenmiştir. Adsorpsiyon kinetik çalışmaları, belirlenen koşullarda (pH 6, T=20 °C, 120 rpm karıştırma hızı, C_d = 50 mg/L, % 1 biyokütle derişimi) % 90-96 aralığında boya gidererek çalışılan biyosorbentler arasında en iyi sonucun *Rhizopus nigricans* ile elde edildiğı göstermektedir. *Saccharomyces cerevisiae* ile de 30 °C sıcaklıkta iyi sonuçlar elde edilmiştir. Elde edilen veriler, Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modelleri ile uyumludur. *Saccharomyces cerevisiae* ve *Rhizopus nigricans* ile maksimum boya tutunumu 112-204 mg/g olarak bulunmuştur [59].

Vijayaraghavan ve Yun yaptıkları çalışmada, Reactive Black 5(RB5) boya iyonlarının bir fermantasyon atığı olan *Corynebacterium glutamicum* ile giderimini incelemişlerdir. Yaptıkları çalışmada HCl, H₂SO₄, HNO₃, NaOH, Na₂CO₃, CaCl₂ ve NaCl ile yapılan ön işlemlerin biyosorpsiyon kapasitesine etkisini incelemişlerdir. En yüksek boya tutunumu (195 mg/g), denenen ön işlemlerden 0,1 M'lık NaOH çözeltisi ile sağlanmıştır (pH=1, C_d =500 mg/L). Düşük pH' larda ve yüksek sıcaklıklarda biyosorpsiyon veriminin arttığı gözlenmiştir. Biyosorpsiyon izotermlerinin, iki parametrelili modellere kıyasla üç parametrelili modellere daha iyi uyduğu görülmüştür. Maksimum RB5 giderimi, 35 °C sıcaklıkta, pH=1' de Langmuir izotermine uygun olarak 419 mg/g bulunmuştur. Farklı başlangıç derişimleri (500-2000 mg/L) için kinetik parametreler pseudo birinci ve ikinci derece modellere uygulanmış ve ikinci derece modele iyi uyum sağlamıştır. ΔG , ΔH , ΔS gibi çeşitli termodinamik parametreler hesaplanmış, bu değerler sistemin endotermik ve kendiliğinden gerçekleşen bir proses olduğunu göstermiştir. Asidik ön işlemlerin biyosorpsiyon kapasitesini arttırdığı gözlenmiştir. 0,1 M'lık NaOH çözeltisi ile boya moleküllerinin desorpsiyonu başarıyla sağlanmıştır. Sonuç olarak, yapılan çalışmalar *Corynebacterium glutamicum'* un Reactive Black 5' in biyosorpsiyonu için düşük maliyetli ve yüksek verimli bir biyosorbent olduğunu göstermektedir [60].

Kertmen yaptığı çalışmada, *Aspergillus flavus'* u; night Blue, kristal viyole ve metilen mavisi' nin sulu çözeltiden adsorpsiyon tekniğı ile uzaklaştırılması için

biyosorbent olarak kullanmıştır. Biyosorpsiyon üzerine, temas süresi, çözelti derişimi, pH ve sıcaklığın etkisi araştırılmıştır. Adsorplanan maksimum boyar madde miktarının 90. dakikada meydana geldiği görölmüştür. Ve bu nedenle 90. dakika biyosorpsiyon dengesi olarak kabul edilmiştir. Her üç boyar madde için artan derişimle adsorplanan boyar madde miktarı artarken, artan sıcaklıkla azalma gözlenmiştir. Ayrıca kristal viyole ve metilen mavisi için artan pH ile biyosorplanan madde miktarı artarken, night blue için ise artan pH ile azalma gözlenmiştir.

Termodinamik incelemeler neticesinde, her üç boya içinde biyosorpsiyon negatif Gibbs enerjisine ve negatif entalpi değerine sahip iken, biyosorpsiyon entropisi pozitif olarak bulunmuştur. İzoterm incelemelerinin bir sonucu olarak ise Freundlich izoterm modeline en iyi uyum gözlenmiştir [61].

Patel ve Suresh yaptıkları çalışmada izole edilmiş mantar olan *Aspergillus foetidus* ile Reactive black 5(RB5) giderimini incelemişlerdir. *Aspergillus foetidus* ile 100 mg/L boya derişiminde, asidik pH' larda (pH=2-3) %99 verimle giderim sağlanmıştır. Isı veya 0,1 M NaOH ile ön işlem görmüş mantarın ön işlem görmemiş biyokütleden daha fazla boya giderim kapasitesine sahip olduğu görölmüştür. RB5' in denge öncesi biyosorpsiyonu farklı sıcaklıklarda yüksek korelasyon sabitleriyle ($R^2 > 0,99$) pseudo ikinci derece kinetik modele uymaktadır. Biyosorpsiyon izoterm verileri düşük boya derişimlerinde Freundlich modeline uyumludur. 0,1 M NaOH ile ön işlem görmüş biyokütlenin maksimum biyosorpsiyon kapasitesi 50 °C sıcaklıkta 106 mg/g olarak hesaplanmıştır. Termodinamik çalışmalar biyosorpsiyon prosesinin elverişli, endotermik ve kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. Boyayı da adsorbenti de sodyum hidroksit kullanarak geri kazanmak mümkündür. Geri kazanılan biyokütle, 0,1 M NaOH kullanılarak desorplanan boyayı defalarca adsorplayabilmektedir. NaOH ile ön işlem görmüş biyokütlenin boya karışımı halinde bulunan çözeltilerde boya giderimi etkindir [62].

Günhan yaptığı çalışmada, Metilen mavisi (MM), Alizarin sarısı (AS), Remazol sarısı (RS) ve Remazol kırmızısı (RK) gibi tekstil endüstrisinde kullanılan boyarmaddelerin sulu çözeltiden uzaklaştırılması için, adsorplayıcı olarak sepiyolit

(S) ile nonilamonyum sepiyolit (NS) ve dodesilamonyum sepiyolit (DS) gibi organo-sepiyolit minerallerini kullanmıştır. Bu amaçla organo-sepiyolitler, sepiyolit in nonil- ve dodesilamonyum klorür tuzlarıyla modifiye edilmesiyle hazırlanmıştır. Çözeltiden adsorpsiyon deneyleri 25 °C’ de kesikli yöntemle yürütülmüştür. Adsorpsiyon sonrası dengedeki boyarmadde derişimleri, UV-görünür bölgede spektrofotometrik olarak MM, AS, RS ve RK için absorbans değerleri ölçülerek kalibrasyon grafiklerinden hesaplanmıştır. Adsorpsiyon verilerinden adsorpsiyon izotermi belirlenerek sonuçlar, Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi denklemlerine uygunlukları açısından değerlendirilmiştir. Ayrıca, boyarmaddelerin sulu çözeltiden adsorpsiyonları üzerine pH ve sıcaklığın etkisi incelenmiştir. İzotermi genel olarak L tipindedir. Langmuir ve Freundlich izoterm denklemlerine uyum gözlenmiştir. pH arttıkça MM adsorpsiyonu artmış, AS, RS ve RK da ise pH arttıkça adsorpsiyon azalmıştır. Sıcaklıkla MM adsorpsiyonu artarken AS, RS ve RK da azalma gözlenmiştir. Sonuçlar boyarmaddeleri çözeltiden uzaklaştırmak için sepiyolit ve organo-sepiyolitlerin adsorplayıcı olarak kullanılabileceğini göstermiştir [36].

Akın yaptığı çalışmada Türk tekstil endüstrisi atık sularında sıkça karşılaşılan reaktif boyar maddelerden Remazol Black-B ve Gemazol Turkuaz Blue-G ile Remazol Black-B Gemazol Turkuaz Blue-G ikili karışımlarının farklı yöntemlerle hazırlanmış (ön işlenmemiş, kurutulmuş, otoklavlanmış, asit ile önişlenmiş, baz ile ön işlenmiş) aktif çamur biyosorbentlerine adsorpsiyonunu kesikli sistemde incelemiştir. Deneysel çalışmalarda her bir sorbent ve her bir boyar madde için başlangıç pH’ ının, sıcaklığın ve başlangıç boyarmadde derişiminin başlangıç biyosorpsiyon hız ve kapasitesine etkileri incelenmiştir. Remazol Black-B ve Gemazol Turkuaz Blue-G reaktif boyarmaddelerinin aktif çamur biyosorbentlerine adsorpsiyonunda optimum pH değeri 2,0 olarak saptanmıştır. Tüm sorbentler için maksimum adsorpsiyon kapasitesine 25° C’de ulaşılmıştır. Her bir biyosorbent için Remazol Black-B ve Gemazol Turkuaz Blue-G başlangıç derişiminin 500 mg/L’ ya kadar artmasıyla, adsorpsiyon hız ve kapasitesinin arttığı, adsorpsiyon veriminin ise azaldığı gözlenmiştir.

Her bir kirletici-sorbent sistemi için adsorpsiyon dengesinin matematiksel tanımlanmasında Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson ve Koble-Corrigan adsorpsiyon modelleri kullanılmış, model sabitleri saptanmış ve adsorpsiyon dengesinin hangi modele en iyi uyduğu belirlenmiştir. Adsorpsiyon mekanizmasını araştırmak üzere deneysel verilere çeşitli kinetik modeller uygulanarak kinetik sabitler de bulunmuştur. Remazol Black-B-Gemazol Turkuaz Blue-G ikili karışımlarının kurutulmuş aktif çamur biyosorbentine adsorpsiyonu 25 °C’ de incelenmiş, boyarmaddelerden birinin derişimi sabit tutulurken diğer boyar maddenin derişimi değiştirilerek, birinci bileşenin ikinci bileşenin adsorpsiyon hızını ve dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan miktarını nasıl etkilediği araştırılmıştır. Ortamdaki Remazol Black-B boyarmadde iyonlarının varlığının, Gemazol Turkuaz Blue-G adsorpsiyonunu, Gemazol Turkuaz Blue-G boyarmadde iyonlarının varlığının ise Remazol Black-B adsorpsiyonunu azalttığı gözlenmiştir. Remazol Black-B- Gemazol Turkuaz Blue-G ikili karışımlarına ait denge verilerinin çalışılan derişim aralığında çok bileşenli antagonistik sistemler için türetilmiş Langmuir modeline çok iyi uyduğu, ancak her iki bileşen için de derişim arttıkça sapmaların arttığı görülmüştür [12].

Arıca ve Bayramoğlu yaptıkları çalışmada, kesikli sistemde Reactive Red-120 reaktif boya iyonlarının beyaz çürükçül mantar *Lentinus sajor-caju* üzerine biyosorpsiyonunu ve adsorbent derişimi, pH, sıcaklık ve iyonik bağların biyosorpsiyon üzerine etkisini incelemişlerdir. Kesikli sistemde maksimum boya giderimi, pH=3’ te 800 mg/L boya derişiminde; 117,8 mg/g olarak bulunmuştur. Isı ile ön işlem görmüş mayanın boya giderimi 182,9 mg/g, asit ile ön işlem görmüş mayanın boya giderimi 138,6 mg/g, baz ile ön işlem görmüş mayanın boya giderimi 57,2 mg/g olarak bulunmuştur. Isı ve asitle ön işlem görmüş mayanın giderim kapasitesi artış gösterirken, baz ile ön işlem görmüş mayanın giderim kapasitesi azalmaktadır. Ortam pH’ ı biyosorpsiyon kapasitesi üzerine etkin bir rol oynamaktadır. Biyosorpsiyon dengesinin matematiksel olarak tanımlanması için Langmuir, Freundlich ve Temkin adsorpsiyon modelleri kullanılmıştır. Reaktif Red-120’nin biyosorbent üzerine biyosorpsiyon dengesinin tanımlanmasında Temkin modeli uygundur. Boya giderimi ikinci derece kinetik model ile açıklanabilir [63].

Farah ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, *Saccharomyces cerevisiae* ile Astrazone Blue bazik boyasının uzaklaştırılmasını incelemişlerdir. Adsorpsiyon prosesi üzerine etkili faktörler; boya derişimi, temas süresi, sıcaklık ve pH' dır. Üç sorpsiyon izoterm modeli (Langmuir, Freundlich ve Temkin) kullanılarak denge derişimleri ve denge anındaki adsorpsiyon kapasiteleri belirlenmiştir. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar Langmuir izoterm modeliyle diğer modellere göre daha iyi uyum göstermiştir. Hesaplanan adsorpsiyon ısısı, biyosorpsiyon prosesinin kimyasal adsorpsiyon ve endotermik olduğunu göstermektedir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 30 °C sıcaklıkta ve pH 7' de 70 mg/g olarak hesaplanmıştır. Aynı koşullarda ticari granül aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi 18.5mg/g' dır. Sonuçlar, *Saccharomyces cerevisiae*' nin Astrazone Blue' nun uzaklaştırılması için iyi bir sorbent malzemesi olduğunu göstermektedir [65].

Ömeroğlu yaptığı çalışmada, bir katyonik yüzey aktif madde (dodesiltrimetilamonyum (DTMA) bromür) ile bentonit modifiye edilerek sulu çözeltiden adsorpsiyon yöntemi ile bir sentetik tekstil boyarmaddesi olan Reaktif Mavisi 19 (RM19)' un giderimini araştırmıştır. DTMA-bentonit üzerine RM 19' un adsorpsiyonu deneylerinde; pH, etkileşim süresi ve sıcaklık gibi parametreler incelenmiştir. Bentonitin bir yüzey aktif madde ile modifikasyonunun olup olmadığı elementel analizve Fourier Transform Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) spektroskopik yöntemleri ile test edilmiştir. DTMA-bentonit üzerine RM19'un adsorpsiyonunda en yüksek adsorpsiyon değerine yaklaşık pH=1,5 değerinde ulaşılmıştır. Kinetik ve izoterm verileri ve hız sabitlerini elde etmek için deneysel verilere birinci derece ve yalancı ikinci derece adsorpsiyon kinetiği; Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi uygulanmıştır. DTMA-bentonit üzerine RM19' un adsorpsiyonunun yalancı ikinci-dereceden kinetik model ile uyumlu olduğu bulunmuştur. Kinetik modellerin validasyonu kantitatif olarak normalleştirilmiş standart sapma değerleri Δq (%) kullanılarak gerçekleştirilmiş ve en iyi model olan yalancı ikinci-dereceden modelde sonuçların %1,952' den daha küçük olduğu bulunmuştur. Deneysel verilerin en iyi Langmuir adsorpsiyon izoterm modeli ile uyumlu olduğu görülmüştür. En yüksek adsorpsiyon kapasitesi (q_{maks}) $3,30 \times 10^{-4} \text{ mol.g}^{-1}$ veya $206,58 \text{ mg.g}^{-1}$ değeri ile elde edilmiştir. Termodinamik

verilerinden olan Gibbs serbest enerjisi değerin negatif olması, DTMA-bentonit üzerine RM19' un adsorpsiyonunun kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir [66].

Vijayaraghavan ve Yun yaptıkları çalışmada, Reactive Black 5 boya iyonlarının kahverengi deniz yosunu *Laminaria sp.* İle uzaklaştırılmasını incelemişlerdir. *Laminaria sp.* biyokütlesinin 0,1 M' lık HCl ile protonlanması biyosorpsiyon kapasitesini arttırmıştır. FT-IR spektrumu, biyosorpsiyonda amin gruplarının katılımını doğrulamaktadır. Mekanizma pozitif yüklü amin grupları ile negatif yüklü boya iyonları arasındaki elektrostatik etkileşimden kaynaklanmaktadır. Farklı başlangıç derişimleri için (50-200 mg/L) sistem 3 saatte dengeye ulaşmış ve elde edilen kinetik veriler pseudo-2. derece kinetik modeli ile uyumlu bulunmuştur. Farklı sıcaklık ve pH koşullarında elde edilen sonuçlar ise, pH' taki düşüşün ve sıcaklık artışının biyosorpsiyon için avantajlı olduğu göstermiştir. İzoterm verilerini tanımlamak için Langmuir, Freundlich ve Redlich-Peterson modelleri kullanılmış, en iyi korelasyon katsayısı ve en düşük hata oranları Freundlich modeli ile elde edilmiştir. Langmuir izotermine göre maksimum boya giderimi 40 °C sıcaklıkta pH 1' de 101,5 mg/g' dır. Hesaplanan çeşitli termodinamik parametreler, sistemin kendiliğinden gerçekleştiğini ve endotermik olduğunu göstermektedir. 0,01 M' lık NaOH ile boya başarıyla desorplanabilmiştir. *Laminaria sp.* ile boya gideriminin sürekliliğinin incelenmesi için yukarı akışlı dolgu kolon kullanılmıştır. Dolgu yüksekliğinin 10 cm, akış hızının 1 mL/dk ve boya derişimin 50 mg/L olduğu çalışmada boya giderimi 41,9 mg/g, yüzde giderim % 72,7 bulunmuştur. Kolon 0,01 M' lık NaOH çözeltisi ile %97,7 oranında dejenere edilmiştir. Bu sonuçlar doğrultusunda *Laminaria sp.*' nin reaktif boyaların giderimi için uygun bir biyosorbent olduğu düşünülmektedir [64].

Ju ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, düşük maliyetli ve bölgede kolayca bulunabilen kuru aktif çamur ile Rhodamine-B biyosorpsiyonunu incelemişlerdir. Yaptıkları çalışmada, boya derişimi, çamur derişimi, şişme süresi ve ön işlem gibi çeşitli deneysel parametrelerin etkisini incelemiş ve optimum koşulları belirlemişlerdir. Sistem yaklaşık 15 dakikada dengeye gelmekte ve Rhodamine-B

çözeltiden verimli olarak uzaklaştırılabilmiştir. Aktif çamur ve boya derişimi arttıkça boya giderim performansının da arttığı görülmüştür. Asitle ön işlem görmüş biyokütle, ön işlem görmemiş veya alkali ile ön işlem görmüş biyokütleyle oranla biraz daha iyi sonuçlar sergilemiştir. Boya adsorpsiyonunda kuru aktif çamur için optimum şişme süresi 12 saat olarak belirlenmiştir. Elde edilen denge verileri Langmuir adsorpsiyon modeli ile kinetik veriler de ikinci derece modele uyumludur [67].

Akar ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, kesikli ve sürekli sistemde ReactiveBlue 49 boya iyonlarının *Agaricus bisporus* mantarı ve *Thuja orientalis* karışımı biyosorbentüzerine biyosorpsiyonunu incelemişlerdir. Kesikli sistemde, optimum pH (pH=1,0), biyosorbent derişimi ($C_b=3,0$ g/L) ve dengeye gelme süresi ($t=40$ dk) tanımlanmıştır. En yüksek biyosorpsiyon kapasitesi 45 °C sıcaklıkta $1,85 \times 10^{-4}$ mol/golarak belirlenmiştir. Bulunan negatif ΔG ve pozitif ΔH değerleri biyosorpsiyon prosesinin kendiliğinden geliştiğini ve reaksiyonun endotermik olduğunu göstermektedir. Yapılan FTIR ve SEM analizleri sonucu, karboksil, amin, amid ve hidroksil gibi fonksiyonel grupların Reactive Blue 49 biyosorpsiyonunda etkili olabileceği düşünülmüştür. Sonuç olarak, çevre dostu ve ekonomik olan bu biyokütlelerin reaktif boyaların gideriminde kullanılabileceği görülmüştür [68].

Won ve arkadaşları yaptıkları çalışmada Reactive Orange 16 (RO 16)'nın protonlanmış *Corynebacterium glutamicum* biyokütlesi ile bağlanma mekanizmalarını incelemişlerdir. Çözelti pH'ının RO 16 gideriminde çok etkili olduğu görülmüştür. Boyanın biyosorpsiyonu pH'ın 7' den küçük olduğu durumlarda tersinirdir fakat bazik çözeltilerde reaksiyon tersinmezdir. Asidik pH' larda, elektrostatik etkileşim temel bağlanma mekanizmasıdır. Maksimum boya giderimi pH=2' de $156,6 \pm 6,2$ mg/g; pH=4' de $64,0 \pm 2,4$ mg/g olarak bulunmuştur. RO 16' nın çeşitli formları sıvı kromatografisi / kütle spektrometresi ile analiz edilmiştir. FTIR ve X-ray fotoelektron spektroskopisi(XPS) analizleri, biyokütle ve boya molekülleri arasındaki kimyasal bağların oluştuğunu göstermektedir ve bazik pH koşullarında reaksiyonun tersinmez oluşunun anlaşılmasını sağlamaktadır. Sonuç olarak, *C. glutamicum*, RO 16' nın gideriminde pH değişimine bağlı olarak

potansiyel bir biyosorbenttir. Boya giderimi asidik koşullarda maksimumdur, nötral pH değerlerinde ihmal edilebilir seviyedeysen, bazik pH koşullarında yeniden artış göstermektedir [69].

Junxiong ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, biyolojik kok arıtma tesisinden elde edilen çamur ile Methylen Blue (MB) ve Reactive Red 4 (RR4)' ün uzaklaştırılmasını incelemişlerdir. Boya gideriminde pH önemli bir rol oynamaktadır. pH' ın yükselmesiyle MB giderimi yükselirken, RR4 giderimi azalmaktadır. Protonlanmış çamur ile maksimum RR4 giderimi pH 1' de 73,7 mg/g , pH 9' da MB giderimi 235,3 mg/g bulunmuştur. Potansiyometrik titrasyon, FTIR spektrometresi ve X-ray fotoelektron spektroskopisi(XPS) ile karboksil, amin grubu ve fosfonat olmak üzere 3 fonksiyonel grup belirlenmiştir. Anyonik fonksiyonel gruplar fosfonat ve karboksil grupları, katyonik MB iyonları için bağlanma bölgeleri olarak tanımlanmıştır. Amin grupları için ise RR4 için bağlayıcı bölge olarak tanımlanmıştır. Reaktif boyaların adsorpsiyonunda ana mekanizma elektrostatik etkileşimlerdir [70].

Kyzas ve Lazaridis yaptıkları çalışmada karboksil ve amid grupları ile aşılınmış çapraz bağlı kitosan türevleri kullanarak sulu çözeltilerden reaktif (Remazol Yellow Gelb 3RS) ve bazik boya (Basic Yellow 37) giderimini incelemişlerdir. Adsorbentin yeniden kullanımı ardışık sorpsiyon ve desorpsiyon çevrimleri ile doğrulanmıştır. Denge verileri Langmuir, Freundlich ve Langmuir–Freundlich izotermlerine, kinetik veriler ise pseudo-ikinci derece denklemlere uygulanmıştır. Pudra haline getirilmiş kitosanın boncuk yapısındaki kitosana oranla daha yüksek sorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmüştür. Amid grupları ile aşılınmış kitosanın pH 2' de ($q=1211$ mg/g) reaktif boyaların biyosorpsiyonunda, karboksil grupları ile aşılınmış kitosanın pH 10' da ($q_e=595$ mg/g) bazik boyaların biyosorpsiyonunda üstün bir sorbent olduğu görülmüştür. Her iki durum için de sistemin 1 g/L biyosorbent derişiminde 4 saatte dengeye geldiği görülmüştür. Biyosorbentlerin karakterizasyonu taramalı elektron mikroskopu, partikül boyutu analizleri ve FTIR spektroskopisiyle yapılmıştır [71].

Akar ve arkadaşları yaptıkları çalışmada kesikli sistemde; pH, temas süresi, biyosorbent ve boya derişiminin bir fonksiyonu olarak *Aspergillus parasiticus* mantar biyokütlesi ile bir tekstil boyası olan Reactive Red 198 (RR198)' i giderim potansiyelini incelemişlerdir. Maksimum biyosorpsiyon kapasitesi pH 2 ve 2,0 g/ L biyosorbent derişiminde $1,03 \times 10^{-4}$ mol.g⁻¹ olarak bulunmuştur. Sistem yaklaşık 50 dakikada dengeye gelmektedir. Denge verileri 20, 30, 40 ve 50 °C' de Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich izoterm modellerine uymaktadır. A. *Parasiticus*' un biyosorpsiyon kapasitesinin sıcaklıkla artması, renk giderim mekanizmasının endotermik olduğunu göstermektedir. Sonuçlar *Aspergillus parasiticus*' un sulu çözeltilerden RR198' in uzaklaştırılmasında etkili bir aday olduğunu göstermektedir [72].

Kumar ve arkadaşları yaptıkları çalışmada kesikli reaktörlerde, aerobik kültür karışımının Remazol Black B giderim potansiyelini incelemişlerdir. Sıcaklığın, pH' ın, aşılamanın, boya derişiminin ve glikoz derişiminin etkisi incelenmiş ve maksimum boya giderimi için optimum koşulların belirlenmesi amaçlanmıştır. Kültür, maksimum renk giderimini 30 °C sıcaklıkta, % 10' luk aşılama, % 1' lik glikoz derişiminde ve pH 7-8' de sergilemiştir. 25 ppm' lik boya derişiminde 18 saatlik inkübasyon periyodunun sonunda % 98 giderim sağlanmıştır. Çalışılan en yüksek boya derişiminde (300 ppm), 48 saatlik inkübasyon süresi sonunda % 75' lik giderim sağlanmıştır. Sonuçlar göstermektedir ki; aerobik koşullarda, aktif çamurdan elde edilen zenginleştirilmiş kültür karışımı atıksulardan Remazol Black B' nin giderimi için iyi bir potansiyele sahiptir [73].

Ip ve arkadaşları yaptıkları çalışmada fosforik asitle aktive edilmiş iki bambu esaslı aktif karbon ve geleneksel adsorbentler karbon F400, kemik kömürü ve turba kömürü olmak üzere beş adsorbent ile Reactive Black 5 biyosorpsiyonunu ve desorpsiyonunu incelemişlerdir. Tek tabakalı doygunluk adsorpsiyon kapasiteleri Langmuir izoterm analizleri ile belirlenmiştir. Biyosorpsiyon kapasitesi aktif karbon F400 için 176 mg/g, kemik kömürü için 157 mg/g, turba için 7 mg/g, yüzey alanı 2123 m²/g olan bambu karbon türü için 447 mg/g ve alanı 1400 m²/g olan bambu karbon türü için 545 mg/g olarak hesaplanmıştır. Deneysel veriler Langmuir,

Freundlich ve Redlich-Peterson izotermine uygulanmış, en iyi uyumu Redlich-Peterson izotermine göstermiştir. Sodyum fosfat formunda tuz ilavesinin biyosorpsiyon kapasitesini her iki bambu karbonu içinde 900 mg/g' lara kadar yükselttiği görülmüştür [74].

Fiorentin ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, portakal küspesi ile Reactive Blue 5G giderimini incelemişlerdir. Bu çalışmada, biyosorbent boyutunun, sıcaklığın ve pH' ın adsorpsiyon kinetiği ve denge verileri üzerine etkisi incelemişlerdir. Deneyler, kesikli sistemde farklı boya derişimlerinde (25-50-75-100 mg/L) ve iki farklı sıcaklıkta (25 °C ve 40 °C) gerçekleştirilmiştir. Elde edilen biyosorpsiyon kinetik verileri pseudo birinci ve ikinci derece modellere iyi uyum göstermiştir. S şekilli izoterm modellerinden çok tabakalı adsorpsiyon prosesine dayalı Langmuir-BET ikili izotermi ile uyumlu sonuçlar elde edilmiştir. Sıcaklığın artışıyla birlikte adsorpsiyon kapasitesinde artış görülmüş, 40 °C' de kullanılan biyosorbentle boya tutunumu 28,64–40,70 mg.g⁻¹ olarak bulunmuştur. Sonuçlar portakal küspesinin ReactiveBlue 5G' nin adsorpsiyonu için kayda değer bir kapasitesinin olduğunu göstermektedir. Dengeye gelme süresinin kısa oluşu, boyayı kısa sürede uzaklaştırması gibi iyi karakteristikleri göz önüne alındığında portakal küspesi biyosorpsiyon teknolojisi için alternatif bir biyosorbenttir [75].

Akar ve Divriklioğlu yaptıkları çalışmada modifiye edilmiş iri mantar ile Reaktif Red 2 boya iyonlarının giderimini incelemişlerdir. Modifikasyon prosesi sonrası çok küçük miktarlarda mantar ile daha iyi biyosorpsiyon verimleri elde edilmiştir. pH, biyokütle konsantrasyonu, temas süresi, sıcaklık, boya derişimi, akış hızı ve kolon boyutu gibi operasyonel parametrelerin etkisi incelenmiştir. Biyosorpsiyon prosesi pseudo ikinci derece kinetik ve Langmuir izoterm modellerine uymaktadır. Termodinamik veriler biyosorpsiyon prosesinin kendiliğinden gerçekleştiğini ve endotermik olduğunu doğrulamaktadır. Optimum koşullarda 1 g biyosorbent başına 141,53 mg boya çözeltiden kısa sürede uzaklaştırılabilmiştir. Modifikasyon prosesi FTIR spektroskopisi ile ve zeta potansiyeli çalışmaları ile doğrulanmıştır. Muhtemel boya biyosorbent etkileşimleri tartışılmış, önerilen biyosorbent ile simule atıksuda iyi dinamik akış biyosorpsiyon potansiyeli gözlenmiştir. Genel olarak, kesikli ve sürekli

sitemde elde edilen sonuçlar çevre dostu ve verimli bir biyosorbent olan modifiye edilmiş iri mantar ile reaktif boyaların giderilebileceğini göstermektedir [76].

Aksakal ve Uzun yaptıkları çalışmada, bir azo boya olan Reactive Red 195 (RR 195)' in *Pinus sylvestris* Linneo kozalağı ile biyosorpsiyonunu araştırmışlardır. Kesikli sitemde pH, boya derişimi, biyokütle derişimi ve temas süresinin etkisi incelenmiştir. Maksimum boya giderimi pH 1,0' de sağlanmıştır. 200 mg/L başlangıç boya derişiminde biyosorpsiyon kapasitesi 20 °C sıcaklıkta 6,69 mg/g iken, 50 °C' de 7,38 mg/g' a yükselmiştir. Kinetik veriler pseudo birinci derecemi, pseudo ikinci derecemi kinetik modellere, Elovich denklemine ve partikül içi difüzyon mekanizmasına uyarlanmış, deneysel verilerin pseudo ikinci derecemi kinetik modele pseudo birinci derecemi kinetik modele ve partikül içi difüzyon mekanizmasına göre daha iyi bir korelasyon sağladığı görülmüştür. Ayrıca Elovich denklemi de deneysel verilerle iyi uyum sağlamıştır. Biyosorpsiyon denge verilerinin matematiksel tanımlanması için Freundlich and Langmuir adsorpsiyon izotermi kullanılmıştır. Arrhenius denklemi kullanılarak aktivasyon enerjisi 8.904 kJ/mol bulunmuştur. Farklı sıcaklıklarda termodinamik denge sabitleri hesaplanarak, ΔG , ΔH ve ΔS gibi termodinamik sabitler hesaplanmıştır. Sonuçlar, kozalak biyokütlesinin reaktif boyaların uzaklaştırılması için düşük maliyetli ve verimli bir biyosorbent olduğunu göstermektedir [77].

Kodal yaptığı çalışmada tekstil endüstrisinde oldukça yaygın olarak kullanılan ve atık sularında sıkça karşılaşılan reaktif boyar maddelerden anyonik yapıdaki Remazol Black B (RBB)' nin ve yüzey aktif maddelerden katyonik karakterdeki Cetyl Trimethylammonium Bromide (CTAB)' in şeker fabrikası atığı kuru şeker pancarı küspesine ve kurutulmuş *Rhizopus arrhizus* küf mantarına tekli ve ikili karışımlarının biyosorpsiyonunu 25 °C sabit sıcaklık ve karıştırma hızında kesikli sistemde incelemiştir. RBB' nin ve CTAB' in tekli olarak kuru şeker pancarı küspesine ve kurutulmuş *R. arrhizus*' a adsorpsiyonlarında optimum pH değerleri her iki adsorbent için de sırasıyla 2 ve 8 olarak saptanmıştır. Optimum olarak saptanan pH değerlerinde küspeye RBB adsorpsiyonunda başlangıç derişiminin 500 mg/L' ye, CTAB adsorpsiyonunda ise 200 mg/L' ye kadar artmasıyla her bir bileşen için

adsorpsiyon hız ve kapasitesinin arttığı; adsorpsiyon veriminin ise azaldığı gözlenmiştir. *R. arrhizus* için ise 1250 mg/ L başlangıç RBB derişiminde ve 200 mg/L başlangıç CTAB derişiminde en yüksek kapasite ve verim değerleri elde edilmiştir. Her bir kirletici-sorbent sistemi için adsorpsiyon dengesinin matematiksel tanımlanmasında Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson ve Koble-Corrigan adsorpsiyon modelleri kullanılmış, model sabitleri saptanmış ve adsorpsiyon dengesinin hangi modele en iyi uyduğu belirlenmiştir.

RBB-CTAB ikili karışımlarının her iki biyosorbente adsorpsiyonunda da optimum pH değeri RBB için 8' e kaymıştır. Bu durumda ikili karışım deneyleri pH 8' de gerçekleştirilmiştir. RBB-CTAB ikili karışımlarının kuru şeker pancarı küspesine adsorpsiyonunda, kirleticilerden birinin derişimi sabit tutulurken diğer kirleticinin derişimi değiştirilerek, birinci bileşenin ikinci bileşenin adsorpsiyon kapasitesini nasıl etkilediği araştırılmıştır. Ortamdaki CTAB varlığı, RBB adsorpsiyonunu çok fazla arttırırken(sinerjistik etki), RBB varlığı ise CTAB adsorpsiyonunu önemli ölçüde azaltmıştır(antagonistik etki). RBB-CTAB ikili karışımlarının kuru şeker pancarı küspesine adsorpsiyonunda, ikili karışımlara ait denge verilerinin çalışılan derişim aralığında çok bileşenli sinerjistik ve antagonistik sistemler için türetilmiş Langmuir modellerine belli hata sınırları içinde uyduğu görülmüştür. RBB-CTAB ikili karışımlarının *R. arrhizus*' a biyosorpsiyonunda ise, her iki durumda da ortamdaki birinci bileşenin diğerinin adsorpsiyonunu arttırdığı gözlenmiştir [1].

4. DENEYSEL ÇALIŞMA

4.1. Mikroorganizma

Yapılan çalışmada, Refik Saydam Hıfzısıhha Merkezi'nden liyofiliz stok kültürü halinde alınan 251 TP (3-2) kod nolu *S.cerevisiae* mikroorganizması kullanılmıştır.

4.2. Mikroorganizmanın Hazırlanışı

4.2.1. Eğik agar ortamının hazırlanışı

Eğik agar ortamı, bir litrede 5 g yeast ekstrakt, 20 g pepton, 20 g glikoz, 5 g malt ekstrakt ve 20 g agar içerir. Hazırlanan ortam tüplere aktarılır ve sterilizatörde 121 °C' de 30 dakika sterilize edilir. Sterilizasyon işlemi sonunda tüpler hafif eğilerek ortamın eğik bir yüzey oluşturacak şekilde katılaşması sağlanır ve bu şekilde tüpler 48 saat boyunca bekletilir. Bu süre sonunda, katılaşmış eğik agar ortamına sterilize edilmiş öze yardımıyla, buzdolabında eğik agar ortamında 2 – 8 °C' de saklanan mikroorganizma ekilir ve inkübatörde 30 °C' de 48 saat süreyle üremeleri sağlanır.

4.2.2. Ön aktifleştirme ve üreme ortamlarının hazırlanışı

Mikroorganizmalar üreme ortamına aktarılmadan önce, ortam koşullarına uyum sağlayabilmeleri için ön aktifleştirme ortamına aktarılır. Ön aktifleştirme ortamı, bir litrede 5 g yeast ekstrakt, 20 g pepton, 20 g glikoz ve 5 g malt ekstrakt içeren sıvı bir ortamdır. Hazırlanan ön aktifleştirme ortamı tüplere aktarılır ve sterilizatörde 121 °C' de 30 dakika sterilize edilir. Daha sonra bu ortama sterilize edilmiş öze yardımıyla mikroorganizma aktarılır ve inkübatörde 30 °C' de 24 saat süreyle bekletilerek ön aktifleştirme işlemi gerçekleştirilir.

Üreme ortamı bir litrede 50 g glikoz, 12 g KH_2PO_4 , 5g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 1 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ve 5 g yeast ekstrakt içerir. Hazırlanan üreme ortamının pH'ı H_2SO_4 kullanılarak 4,5'e ayarlanır ve bu ortam sterilizatörde 121 °C' de 30 dakika sterilize edilir. Daha

sonra ön aktifleştirme ortamında 24 saat bekleyen mikroorganizma, üreme ortamına eklenerek, 30 °C sıcaklıkta, maksimum karıştırma hızında manyetik karıştırıcıda üremeleri sağlanır. *Saccharomyces cerevisiae*'nin üreme eğrisi incelendiğinde, logaritmik evrenin 13 ile 25. saatler arasında değiştiği görülmektedir [40]. Bu nedenle, biyosorpsiyonda aktifliği yüksek mikroorganizma kullanmak için, mikroorganizmaların üreme ortamında 21 saat süreyle üremeleri sağlanır. Bu süre sonunda, üreme ortamı 2000 rpm'de 20 dakika boyunca santrifüj edilerek mikroorganizmanın sıvı fazdan ayrılması sağlanır. Deionize su ile santrifüj tüpleri çalkalanarak mikroorganizmalar alınır ve sterilizatörde 121 °C'de 30 dakika bekletilir. Daha sonra bu karışım, filtre kağıdından geçirilerek mikroorganizma elde edilir ve birkaç gün boyunca oda sıcaklığında kurutulur. Kuruyan mikroorganizma öğütücüde öğütülerek yüzey alanı artırılır ve desikatörde saklanır.

4.3. Biyosorpsiyon Deneyleri

4.3.1. Boyanın analizi

Reactive Blue 222 için maksimum dalga boyu PG Instruments Ltd. T 80+ UV/VIS Spektrometresi ile belirlenmiştir. UV cihazında spektrum taraması yapılarak, farklı dalga boylarında okunan absorbans değerleri kaydedilmiştir. Maksimum adsorbans 614 nm dalga boyunda elde edilmiştir. UV cihazındaki tüm analizler 614 nm dalga boyunda gerçekleştirilmiştir.

Farklı derişimlerde (5-50 ppm) çözeltiler hazırlanmış, bu derişimlerdeki absorbans değerleri okunmuştur. Bu değerler kullanılarak kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur. Analizlerde okunan absorbans değerlerinden oluşturulan kalibrasyon eğrisi kullanılarak derişim değerleri hesaplanmıştır.

4.3.2. *Saccharomyces cerevisiae* ile Reactive Blue 222' nin biyosorpsiyonu

Bu çalışmada, Reactive Blue 222 boyasının *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonuna etki eden parametreler incelenmiştir. Biyosorpsiyon deneylerinde kullanılan boya

çözeltileri Reactive Blue 222 ve saf su ile hazırlanmıştır. Çözeltilerin pH ayarlamaları, 0,1 M H₂SO₄ ile yapılmıştır. pH ayarlaması sırasında eklenen asidin hacmi ihmal edilmiştir. Bütün biyosorpsiyon deneyleri sallamalı su banyosunda 140 rpm hızda gerçekleştirilmiştir. Biyosorpsiyon deneyi sırasında, farklı zamanlarda (t = 0 – 330 dk) çözeltilerden örnekler alınarak analiz edilmiştir.

Saccharomyces cerevisiae ile Reactive Blue 222'nin biyosorpsiyonu için en uygun koşulların belirlenmesi

pH'in Reactive Blue 222 biyosorpsiyonuna etkisi

pH'in biyosorpsiyon üzerine etkisini incelemek için, pH 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 ve 6,0 değerleri denenmiştir. Yapılan araştırmalarda adsorpsiyon kapasitesinin düşük pH'larda daha yüksek olduğu gözlemlendiğinden, asidik bölgede çalışılmıştır. pH ayarlamaları 1,0 M ve 0,1 M H₂SO₄ ile yapılmıştır. Bu deneylerde biyokütle derişimi 2 g/L, başlangıç boya çözeltisi derişimi 200 ppm (Yapılan deneylerde ppm birimi mg/L birimine eşit olarak düşünülmüştür) ve sıcaklık 25 °C' dir.

Sıcaklığın Reactive Blue 222 biyosorpsiyonuna etkisi

Sıcaklığın biyosorpsiyona etkisini incelemek için, biyosorpsiyon deneyleri 20, 25, 30, 40 ve 50 °C' de gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde pH 2,0, başlangıç boya çözeltisi derişimi 200 ppm ve biyokütle derişimi 2 g/L olarak alınmıştır.

Başlangıç Reactive Blue 222 çözeltisi derişiminin biyosorpsiyona etkisi

Başlangıç boya çözeltisi derişimi 50 – 400 ppm aralığında değiştirilerek, başlangıç boya çözeltisi derişiminin biyosorpsiyona etkisi incelenmiştir. Bu deneyler 25 °C' de, pH 2,0 ve biyokütle derişimi 2 g/L' de gerçekleştirilmiştir.

Biyokütle derişiminin Reactive Blue 222 biyosorpsiyonuna etkisi

Biyokütle derişiminin biyosorpsiyona etkisini incelemek için, 0,5, 1,0, 2,0, 3,0 g/L biyokütle derişimleri denenmiştir. Bu deneylerde pH 2,0 ve başlangıç boya çözeltisi derişimi 200 ppm olarak ayarlanmıştır. Bu deneyler 25 °C sıcaklıkta yapılmıştır.

Biyosorpsiyonda kullanılan mayanın desorpsiyonu ve yeniden kullanımı

Biyosorpsiyonda kullanılan maya pH' ı 8' e ayarlanmış deiyonize su, % 20' lik metanol çözeltisi ve 0.1 M' lik NaOH çözeltisi ile muamele edilerek desorpsiyon gerçekleştirilmiştir. İşlem süresi dengeye gelme süresine eşit olarak alınmıştır.

Birtakım ön işlemler uygulanmış mayaların biyosorpsiyonda kullanımı

Biyosorpsiyonda kullanılan mayanın giderim etkinliğini arttırmak için mayaya birtakım ön işlemler uygulanmıştır. Bu amaçla maya etanol, ısı, NaOH ve metanol ile muamele edilerek biyosorpsiyonda kullanılmıştır. Ön işlem uygulanmış mayalar belirlenen en uygun koşullarda (pH=2,0; T=25 °C; başlangıç boya çözeltisi derişimi 200 ppm; biyokütle derişimi 2 g/L) Reactive Blue 222 biyosorpsiyonunda kullanılmıştır.

Metanol ile işlem

1,0 g biyokütle, 60 mL metanol ile karıştırılır ve sonra bu karışıma 0,6 mL derişik HCl eklenir. Reaksiyon karışımı, sallamalı su banyosunda 125 rpm'de 6 saat karıştırılır ve sonra karışım filtre kağıdından süzülür. Elde edilen biyokütle sırasıyla deiyonize su, 0,2 M sodyum karbonat ve tekrar deiyonize su ile yıkanır. Biyokütle 70 °C' de 10 saat boyunca kurutulur [78].

Isı ile işlem

1 g biyokütle, 20 mL deiyonize su ile karıştırılır ve bu karışım 121 °C’ de bekletilir. Isı işleminden sonra, biyokütle 2500 rpm’ de 20 dakika santrifüj edilerek ayrılır. Son olarak, biyokütle 70 °C’ de 12 saat boyunca kurutulur [79].

Etanol ile işlem

1 g biyokütle, 20 mL 700 g/L etanol çözeltisinde 20 dakika bekletilir. Etanol işleminden sonra, biyokütle 2500 rpm’ de 20 dakika santrifüj edilerek ayrılır ve biyokütle 70 °C’ de 12 saat boyunca kurutulur [79].

NaOH ile işlem

1 g biyokütle, 20 mL 1 M NaOH ile karıştırılır ve bu karışım 121 °C’ de 30 dakika sterilize edilir. NaOH işleminden sonra, biyokütle 2500 rpm’ de 20 dakika santrifüj edilerek ayrılır ve fazla NaOH’ ı gidermek için birkaç kez deiyonize su ile yıkanıp 70 °C’ de 12 saat boyunca kurutulur [79].

Maya Yaşının Reactive Blue 222 biyosorpsiyonuna etkisi

S. cerevisiae’ nın üreme eğrisinin farklı fazlarından alınan mayalar biyosorpsiyonda kullanılarak giderim etkinlikleri karşılaştırılmıştır. Bu amaçla üreme eğrisinin logaritmik ve durağan fazlarından maya alınmıştır. *S. cerevisiae*’ nın üreme eğrisinde logaritmik faz 13 ile 25. saatler arasında değişmektedir [72]. *S. cerevisiae* mayası için üreme eğrisi Ek-1’ de verilmiştir. Bu yüzden, logaritmik fazdan alınan mayalar 13. ve 21. saatlerde, durağan fazdan alınan mayalar ise 35. saatte alınmıştır. Hazırlanan mayalar ile biyosorpsiyon deneyleri bu çalışmada belirlenen en uygun koşullarda (pH=2,0; T=25 °C; başlangıç boya çözeltisi derişimi 200 ppm; biyokütle derişimi 2 g/L) gerçekleştirilmiştir.

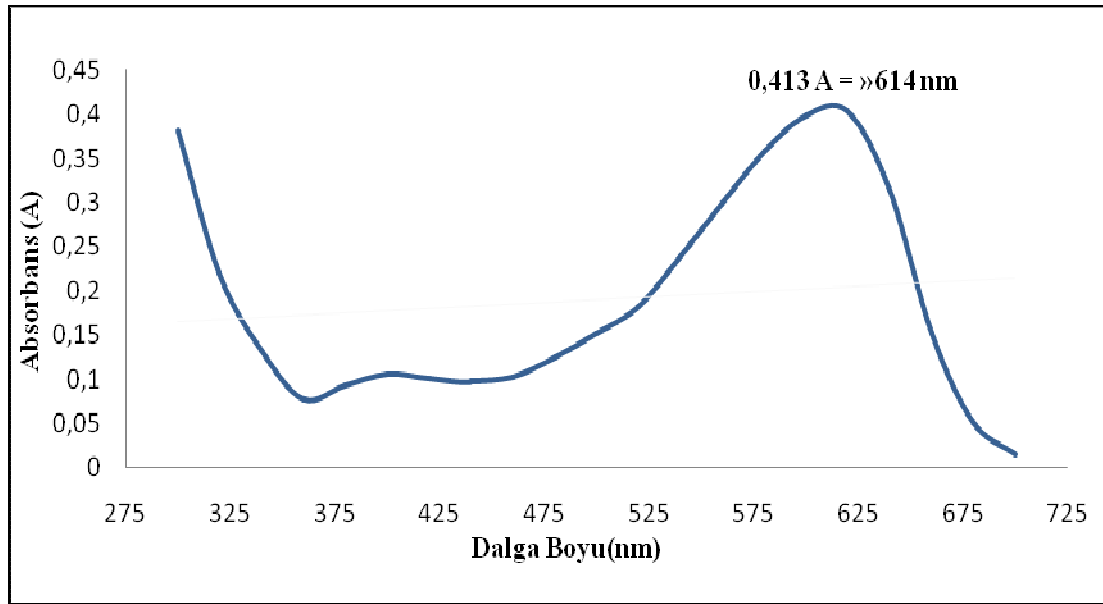
Tuzun Reactive Blue 222 biyosorpsiyonuna etkisi

Tuzun biyosorpsiyon üzerine etkisini incelemek için, farklı boya derişimlerindeki çözeltilere 10 g/L, 20 g/L ve 50 g/L derişimlerde NaCl eklenmiştir. Bu deneylerde biyokütle derişimi 2 g/L, başlangıç boya çözeltisi derişimi 50-200-400 ppm (Yapılan deneylerde ppm birimi mg/L birimine eşit olarak düşünölmüştür)ve sıcaklık 20 °C' dir.

5. DENEYSEL BULGULAR VE DEĞERLENDİRME

5.1. Dalga Boyunun Belirlenmesi

Reactive Blue 222 için maksimum dalga boyu PG Instruments Ltd. T 80+ UV/VIS Spektrometresi ile belirlenmiştir. UV cihazında spektrum taraması yapılarak, farklı dalga boylarında okunan absorbans değerleri kaydedilmiştir. Farklı dalga boylarında okunan absorbans değerleri Ek-2’ de verilmiştir. Maksimum adsorbans 614 nm dalga boyunda elde edilmiştir. UV spektrofotometresinde yapılan tüm analizler 614 nm dalga boyunda yapılmıştır.

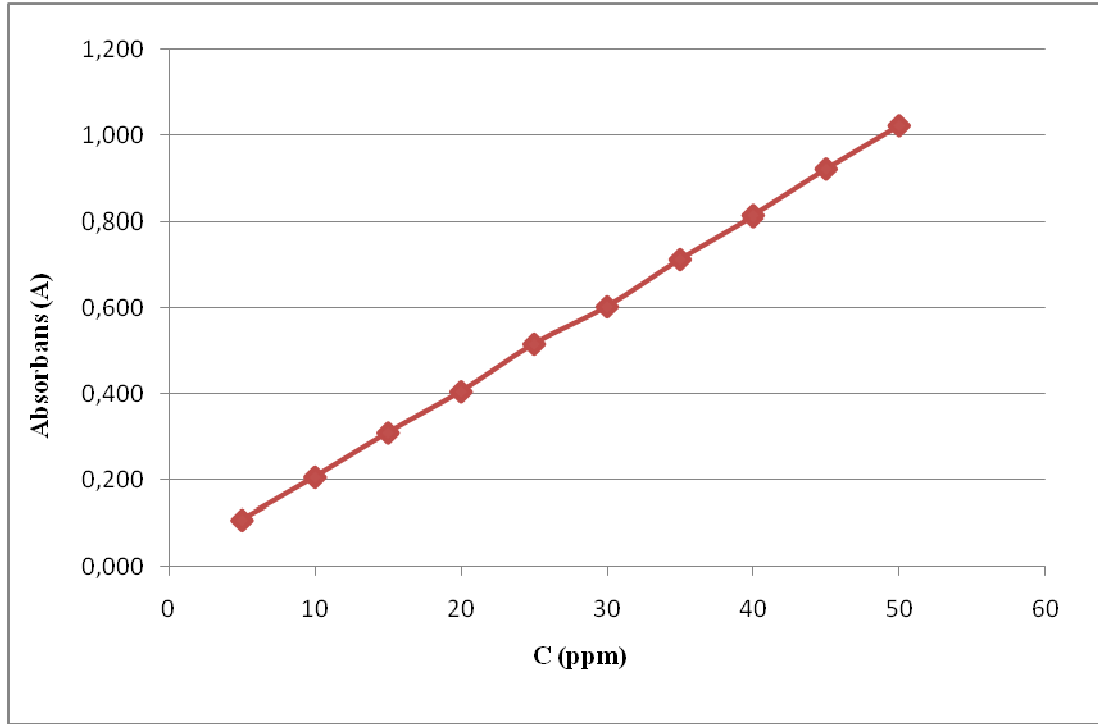


Şekil 5.1. Reactive Blue 222 için spektrum taraması

5.2. Reactive Blue 222 İçin Kalibrasyon Grafiği

Biyosorpsiyon deneylerinde Reactive Blue 222 iyonu derişimleri UV-spektrofotometrede absorbans ölçümüyle belirlenmiştir. Deney süresince elde edilen verilerin derişimle ilintilendirilebilmesi için kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur. Bu amaçla 500 ppm’ lik boyar madde çözeltisinden sırası ile 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 ppm’ lik çözeltiler hazırlamak için sırası ile 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10’ar

mL çözeltiler alınarak 100 mL' ye seyreltilmiştir. UV spektrofotometresinde farklı derişimlerdeki çözeltilere karşı okunan absorbans değerleri elde edilmiş (Ek-3) ve okunan absorbans değerlerine karşılık boyar madde derişimleri Şekil 5.2' deki gibi grafiğe geçirilerek kalibrasyon grafiği elde edilmiştir.



Şekil 5.2. Reactive Blue 222 kalibrasyon grafiği

5.3. Reactive Blue 222 Biyosorpsiyonunun Dengeye Gelme Süresinin Belirlenmesi

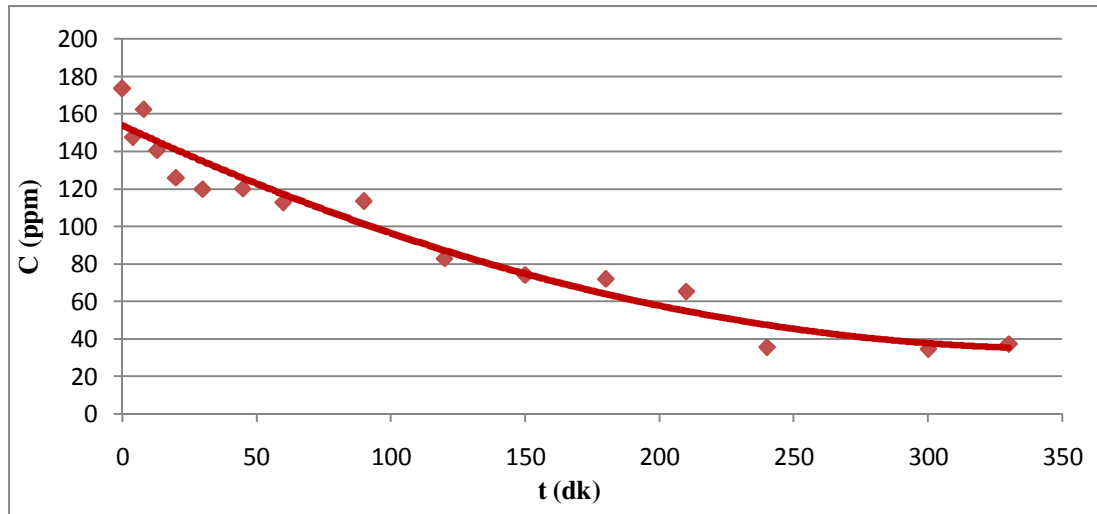
Bu çalışmada, Reactive Blue 222'nin *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonunda en uygun ortam koşullarının belirlenmesi amacıyla, ilk olarak biyosorpsiyonun dengeye gelme süresi araştırılmıştır. Bu amaçla, ilk olarak oluşabilecek hataları önlemek için, deney sırasında cam erlen kullanıldığında Reactive Blue 222 derişiminde azalma olup olmadığı, yani boyar maddenin cam tarafından adsorbe edilip edilmediği kontrol edilmiştir. Bu deney sonunda, cam erlen hazırlanan 200 ppm reaktif boya çözeltilisinin derişiminin değişmediği görülmüştür. Ölçülen deneysel değerler Çizelge 5.1' de verilmiştir.

Çizelge 5.1. *S. cerevisiae* eklenmemiş Reactive Blue 222 kontrol çözeltilerinin başlangıç ve 240 dk. sonundaki derişimleri

	$C_{t=0}$	$C_{t=240}$
Kontrol Çözeltisi I	189,6	188,0
Kontrol Çözeltisi II	192,8	192,1
Kontrol Çözeltisi III	190,4	189,2

Literatürden reaktif boyaların biyosorpsiyonu için uygun ortam koşulları araştırılmış ve ortalama olarak belirlenen koşullarda bir deney yapılarak biyosorpsiyonun dengeye gelme süresi belirlenmiştir. Bu amaçla kullanılan ortam koşulları; pH 2,0, 25 °C sıcaklık, 200 ppm başlangıç Reactive Blue 222 derişimi, 2 g/L biyokütle derişimi ve 140 rpm karıştırma hızı şeklindedir. Yapılan bütün biyosorpsiyon deneylerinde, su banyosunun sallama hızı 140 rpm olarak kullanılmıştır. Literatür araştırmasına göre, sallama hızı 0 ile 200 rpm arasında arttırıldığında biyosorpsiyon kapasitesi de artmakta, sallama hızı daha fazla arttırıldığında ise mayanın biyosorpsiyon kapasitesinde düşüş meydana gelmektedir. Yüksek sallama hızlarında kapasitenin düşük olmasının sebebi, yüksek hızın hücre yüzeyine tutunmuş boyayı yüzeyden ayırmakta etkili olduğu şeklinde yorumlanmıştır [80]. Bu sebeple, yapılan deneylerde sallama hızı bir parametre olarak alınmamış, ortalama bir değer yani 140 rpm’ de deneyler gerçekleştirilmiştir.

Biyosorpsiyon deneyi için maya eklenmeden önce başlangıç boya derişimini belirlemek amacıyla numune alınmadan, erlen sallamalı su banyosunda 10 dakika bekletilerek sıcaklığın çalışma sıcaklığına gelmesi sağlanmıştır. Ortama maya eklendikten sonra farklı zamanlarda çözeltiden alınan örnekler UV’ de analiz edilmiş ve elde edilen sonuçlar Ek-4’ de verilmiştir. Bu veriler yardımıyla çizilen zamana bağlı olarak çözelti derişimindeki değişim Şekil 5.3’ te görülmektedir. Bu şekilden görüldüğü gibi, çözelti derişimi 240 dakika sonra sabit kalmış ve dengeye gelme süresi 240 dk. olarak belirlenmiştir.



Şekil 5.3. 180 ppm Reactive Blue 222 çözeltisi biyosorpsiyonu için zamana bağlı olarak derişim değışimi (pH = 2; T = 25 °C; C_b = 2 g/L; Karıştırma hızı = 140 rpm)

Biyosorpsiyon deneyleri 250 mL' lik erlenlerde 100 mL çözelti ile yapılmıştır. Bu koşullarda elde edilen % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi (q_e) değerleri aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Giderim} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (5.1)$$

$$\% \text{ Giderim} = \frac{173,81 - 35,79}{173,81}$$

$$\% \text{ Giderim} = \% 79,41$$

$$q = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (5.2)$$

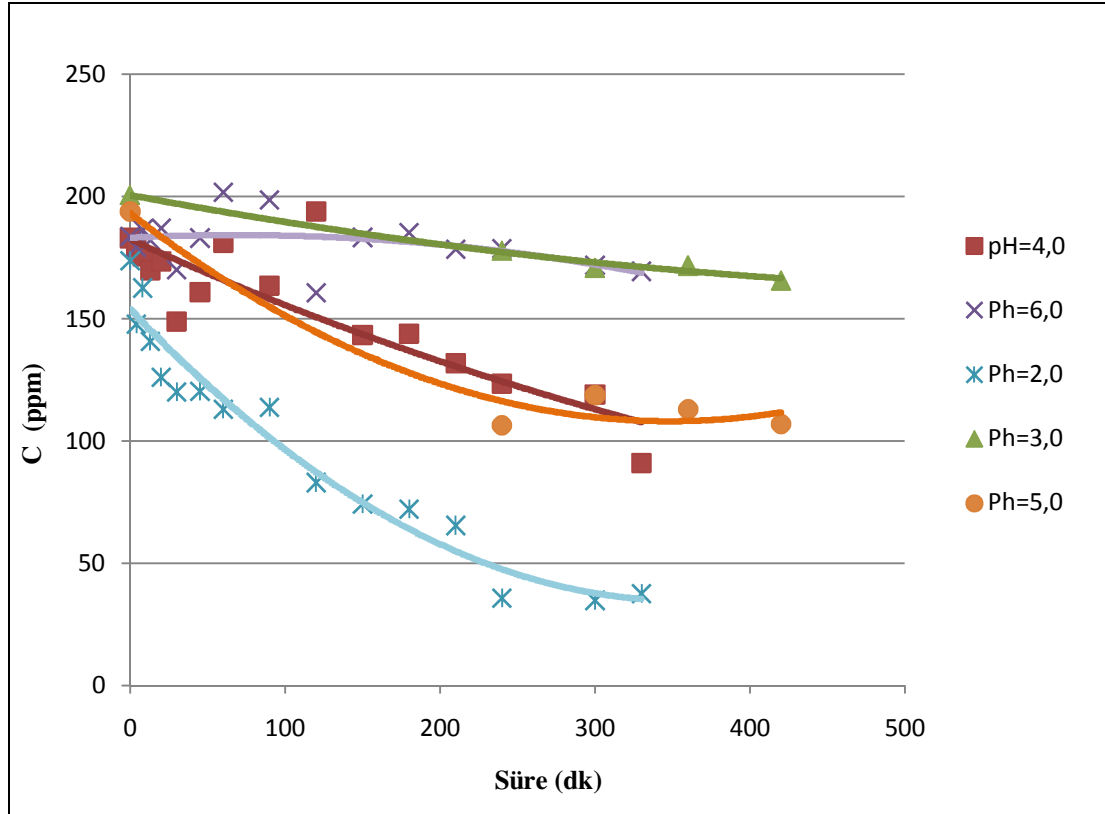
$$q = \frac{(173,81 - 35,79)}{0,2g} \times (0,1L)$$

$$q = 69,01 \text{ mg/g}$$

5.4. Reactive Blue 222' nin *Saccharomyces cerevisiae* ile Biyosorpsiyonunda En Uygun Ortam pH' ının Belirlenmesi

pH, biyosorpsiyon kapasitesini etkileyen en önemli parametrelerden biri olmasının yanı sıra boyanın çözünürlüğü ve renk vermesini etkilediğinden literatürde pH' ın etkisi üzerine çeşitli araştırmalar mevcuttur. *Saccharomyces cerevisiae* ile Reactive Blue 222 biyosorpsiyonu için en uygun ortam pH' ını belirlemeden önce, yapılan literatür taraması sonucu, reaktif boyaların biyosorpsiyonunda daha düşük pH' larda yüksek tutunumlar olduğu görülmüştür. Bu nedenle asidik bölgede (pH = 2,0 - 6,0) çalışılmıştır.

Bu çalışmada 2' den 6' ya kadar değişik pH değerlerinde 200 mg/L boya iyonu içeren çözelti 25 °C' de sallamalı su banyosuna konularak gerçekleştirilmiştir. EK-5' de verilen veriler yardımıyla çizilen farklı pH değerlerinde boya çözeltisi biyosorpsiyonu için zamana bağlı olarak derişim değışimleri, Şekil 5.4' de verilmiştir. Bu çalışmada kullanılan ortam koşulları; biyokütle derişimi 2 g/L ve 140 rpm karıştırma hızı şeklindedir.



Şekil 5.4. Farklı pH değerlerinde Reactive Blue 222 biyosorpsiyonu için zamana bağlı olarak derişim değışimleri ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$; $C_0 = 200\text{ ppm}$; $C_b = 2\text{ g/L}$; Karıştırma hızı = 140 rpm)

Farklı pH değerleri için elde edilen zamana karşı derişim verileri kullanılarak her pH değeri için % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi (q_e – mg/g) değerleri hesaplanmıştır. Bu verilere Ek-4' de yer verilmiştir. Farklı pH değerleri için % giderim ve boya kazanım değerleri, Çizelge 5.2' de verilmiştir.

Çizelge 5.2. Farklı pH değerlerinde Reactive Blue 222 biyosorpsiyonu için maya üzerine % giderim ve boya kazanım (q_e) değerleri

pH	q_e (mg/g)	% Giderim
2	69,01	79,41
3	11,32	11,29
4	29,82	32,58
5	43,82	45,17
6	2,556	2,78

Deneyler sonunda, maya üzerine % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi (q) değerleri incelendiğinde, en yüksek değerlerin pH 2,0’ de elde edildiği görülmüştür. Bu nedenle, *S. cerevisiae* ile Reactive Blue 222 biyosorpsiyonu için en uygun pH değeri 2,0 olarak belirlenmiştir. pH’ın biyosorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisi, hidronyum iyonları ile boyar madde iyonlarının bağlayıcı siteler için rekabetiyle açıklanabilir. Ayrıca, farklı pH değerlerinde biyosorpsiyonun dengeye gelme süresi yaklaşık 240 dakika olarak belirlenmiştir. Dengeye gelme süresi pH değişiminden etkilenmemiştir.

240 dakikalık süre sonunda pH’ ın 2 olduğu durumda Reactive Blue 222 derişimi 35,79 mg/L iken pH’ ın 6 olduğu durumda 178,68 mg/L olduğu tespit edilmiştir. En yüksek giderimin (%79,41) gerçekleştiği ve biyosorpsiyon kapasitesinin en yüksek (69,01 mg/g) olduğu pH 2,0 dir. Her ne kadar katyonik (bazik) boya biyosorpsiyonu 3’ ten büyük pH değerlerinde başarılı olsa da, anyonik (reaktif ve asidik) boyaların biyokütle ile biyosorpsiyonu asidik koşullarda dikkate değer seviyelerdedir [81]. Bu çalışmada pH’ ın 2,0 olarak belirlenmesi sonucun literatürle uyumlu olduğunu göstermektedir.

5.5. Reactive Blue 222’ nin *Saccharomyces cerevisiae* ile Biyosorpsiyonunda En Uygun Sıcaklığın Belirlenmesi

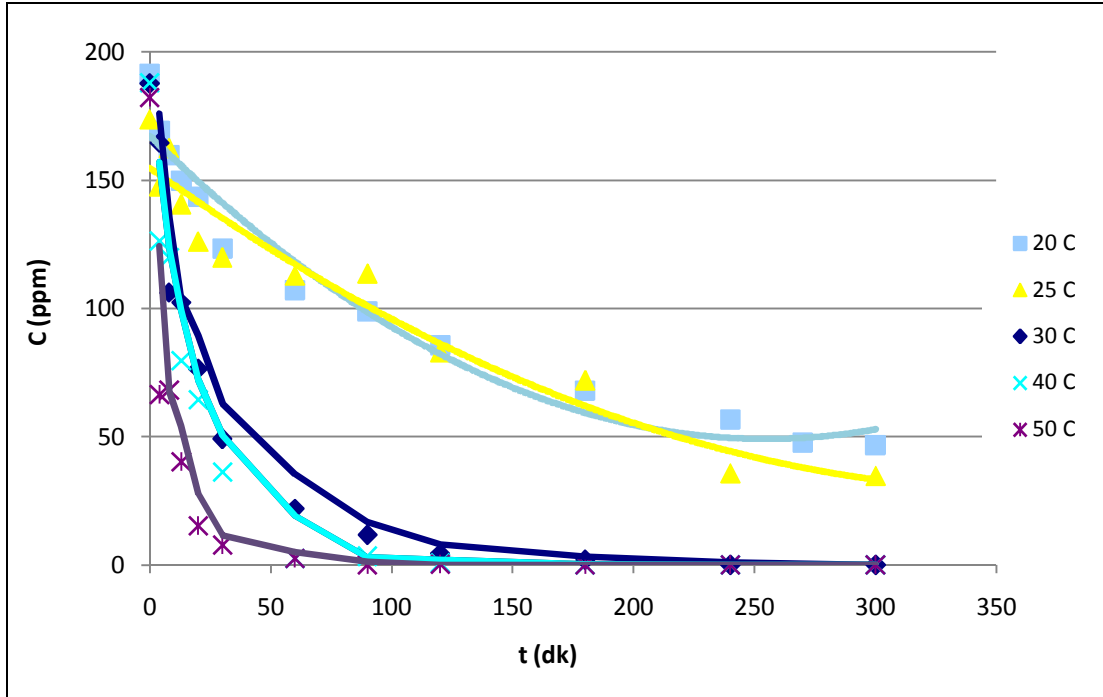
Biyosorpsiyonu etkileyen diğer bir parametre ortam sıcaklığıdır. Literatürde, pek çok farklı boya ve mikroorganizma ile yapılan çalışmalar mevcuttur. Bunların bir kısmında sıcaklık artışıyla birlikte adsorpsiyon kapasitesi artarken, bir kısmında sıcaklığın boya biyosorpsiyonu üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı görülmüştür [58, 60, 62].

S. cerevisiae ile Reactive Blue 222 biyosorpsiyonunda sıcaklığın etkisini görmek ve en uygun sıcaklık değerini belirlemek amacıyla yapılan deneyde 20, 25, 30, 40 ve 50 °C değerleri denenmiştir. Diğer parametreler, literatürden bakılarak ortalama değerler alınmıştır. Çizelge 5.3 ‘de verilen veriler yardımıyla çizilen farklı sıcaklık değerlerinde Reactive Blue 222 biyosorpsiyonu için zamana bağlı olarak derişim

grafikleri Şekil 5.5’ de verilmiştir. Bu çalışmadaki ortam koşulları; pH 2, 200 ppm başlangıç Reactive Blue 222 derişimi, 2 g/L biyokütle derişimi ve 140 rpm karıştırma hızı şeklindedir.

Çizelge 5.3. Farklı sıcaklıklarda *S. cerevisiae* üzerine Reactive Blue 222’ nin biyosorpsiyonunda zamana göre elde edilen değerler

t (dk)	20 °C			25 °C			30 °C		
	C _t (mg/L)	q (mg/g)	% giderim	C _t (mg/L)	q (mg/g)	% giderim	C _t (mg/L)	q (mg/g)	% giderim
0	191,34	0,00	0,00	173,81	0,00	0,00	187,69	0,00	0,00
4	169,19	11,08	11,58	147,77	13,02	14,99	164,56	11,56	12,32
8	159,69	15,82	16,54	162,62	5,60	6,44	106,14	40,78	43,45
13	149,71	20,81	21,76	140,71	16,55	19,05	102,24	42,72	45,53
20	143,63	23,86	24,94	126,10	23,86	27,45	76,44	55,63	59,27
30	123,42	33,96	35,50	120,01	26,90	30,95	49,17	69,26	73,80
60	107,11	42,11	44,02	112,95	30,43	35,01	21,91	82,89	88,33
90	98,83	46,25	48,35	113,68	30,06	34,59	11,68	88,00	93,77
120	85,69	52,83	55,22	83,01	45,40	52,24	4,38	91,65	97,67
180	67,92	61,71	64,50	72,06	50,88	58,54	1,95	92,87	98,96
240	47,71	67,31	70,36	35,79	69,01	79,41	0,00	93,84	100,00
300	46,74	72,30	75,57	34,81	69,50	79,97	0,00	93,84	100,00
t (dk)	40 °C			50 °C					
	C _t (mg/L)	q (mg/g)	% giderim	C _t (mg/L)	q (mg/g)	% giderim			
0	187,93	0,00	0,00	182,33	0,00	0,00			
4	126,34	30,79	32,77	66,46	57,94	32,77			
8	119,77	34,08	36,27	68,16	57,09	36,27			
13	79,60	54,16	57,64	40,17	71,08	57,64			
20	64,51	61,71	65,67	15,34	83,50	65,67			
30	36,27	75,83	80,70	7,79	87,27	80,70			
60	2,43	92,75	98,70	2,43	89,95	98,70			
90	3,41	92,26	98,19	0,00	91,17	98,19			
120	0,73	93,60	99,61	0,24	91,04	99,61			
180	0,00	93,97	100,00	0,00	91,17	100,00			
240	0,00	93,97	100,00	0,00	91,17	100,00			
300	0,00	93,97	100,00	0,00	91,17	100,00			



Şekil 5.5. Farklı sıcaklık değerlerinde Reactive Blue 222 biyosorpsiyonu için boya derişimi-zaman grafikleri (pH = 2,0; C_0 = 200 ppm; C_b = 2 g/L, Karıştırma hızı = 140 rpm)

Farklı sıcaklık değerleri için elde edilen zamana karşı derişim verileri kullanılarak her sıcaklık değeri için % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi (q_e – mg/g) değerleri hesaplanmıştır (Ek-6).

Deneyler sonunda, maya üzerine % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi (q) değerleri incelendiğinde, ortam sıcaklığının artmasıyla birlikte, biyokütle tarafından adsorplanan boya miktarının da arttığı ve en yüksek değerlerin 30 °C’ de elde edildiği görülmüştür. Yani, bu proses endotermiktir. Sıcaklıktaki artışın, adsorplanan moleküllerin difüzyon hızını arttırdığı ve çözeltinin viskozitesini düşürdüğü bilinmektedir. *S. cerevisiae* ile Reactive Blue 222 giderimi için en uygun ortam sıcaklığı 30 °C olarak belirlenmiştir.

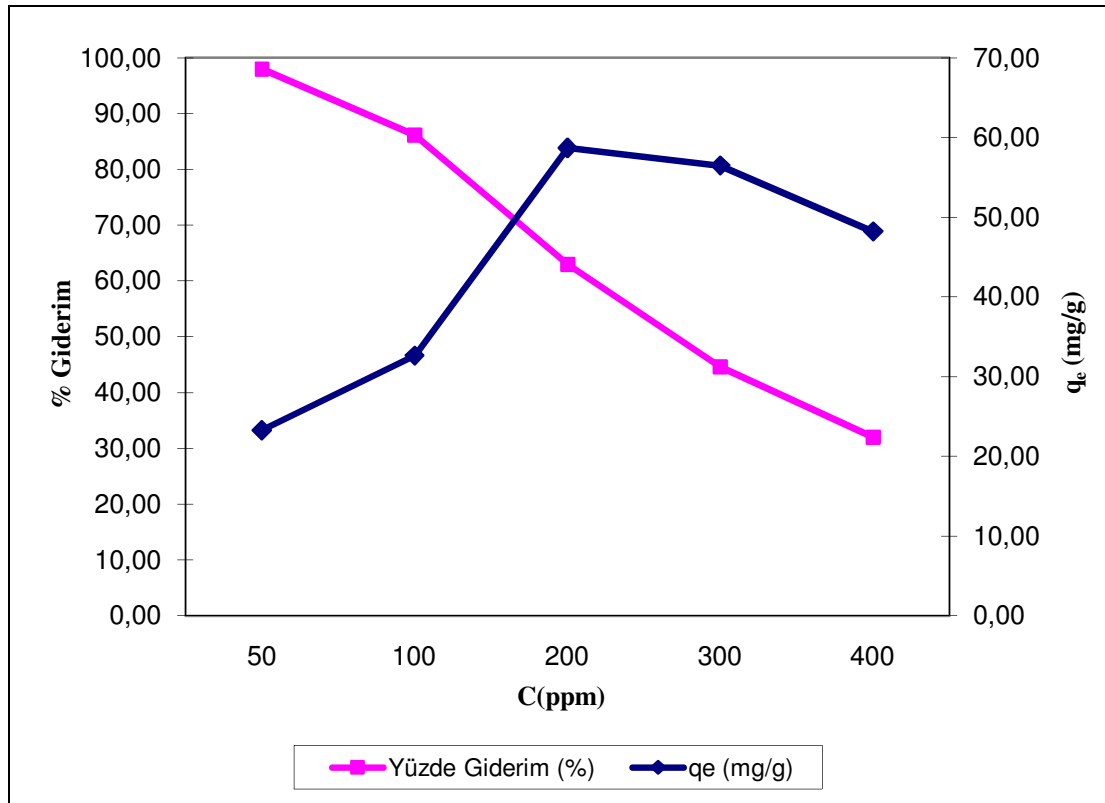
Deney sonuçları incelendiğinde, *S. cerevisiae* mikroorganizması ile Reactive Blue 222 biyosorpsiyonunda 200 ppm’ lik boya çözeltisindeki boyanın 30, 40 ve 50 °C sıcaklıkta 2 g/L biyokütle kullanarak tamamının uzaklaştırılabildiği görülmüştür.

Çalışılan boya derişiminde sıcaklık 30 °C'den sonra arttırılmaya devam edilse de, 30 °C sıcaklıkta boyanın tamamı biyokütle tarafından adsorplandığından sıcaklık artırımı 200 ppm boya derişimindeki giderim için gereksizdir. 30 °C sıcaklıkta boyanın tamamı giderildiğinden, parametrelerin etkisini incelenirken çalışma sıcaklığı 25 °C olarak belirlenmiştir. Farklı sıcaklıklarda biyosorpsiyonun dengeye gelme süreleri karşılaştırıldığında, 20 °C için biyosorpsiyon yaklaşık 270 dakikada dengeye gelirken, sıcaklık artırılarak 50 °C 'ye çıkarıldığında dengeye gelme süresi de 90 dakikaya inmiştir. Yani, sıcaklık arttıkça, biyosorpsiyonun dengeye gelme süresi de kısalmıştır.

5.6. Başlangıç Boya İyonu Derişiminin Etkisi

Başlangıç Reactive Blue 222 derişiminin *S. cerevisiae*' nın biyosorpsiyon hız ve kapasitesine etkisi başlangıç derişimleri 50-400 mg/L aralığında değiştirilerek pH 2 değerinde incelenmiştir. Bu deneyler esnasında ortam koşulları; 25 °C sıcaklık, pH 2, 2 g/L biyokütle derişimi ve 140 rpm karıştırma hızı şeklindedir.

Ek 7' de verilen 25 °C' de farklı başlangıç boya iyonu derişimi değerleri için elde edilen denge verileri kullanılarak her başlangıç Reactive Blue 222 derişimi değeri için % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi (q_e – mg/g) değerleri hesaplanmıştır (Ek-6). 25 °C'de farklı başlangıç boya iyonu derişimi değerleri için % giderim ve boya kazanım grafikleri, Şekil 5.6' da verilmiştir.

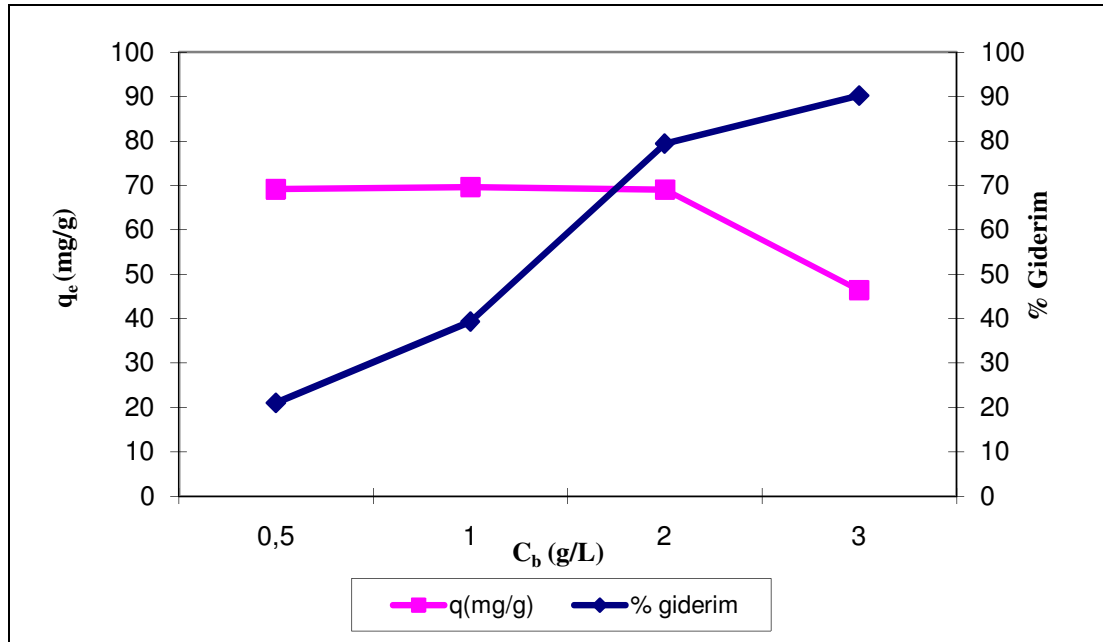


Şekil 5.6. 25 °C’ de farklı başlangıç boya iyonu derişimi değerlerinde Reactive Blue 222 biyosorpsiyonu için maya üzerine % giderim ve boya kazanım (q_e) değerleri

Şekil 5.6.’ da görüldüğü gibi başlangıç derişimi 50’ den 400 mg/L’ ye arttıkça Reactive Blue 222 iyonu için % giderim 97,95’ den 31,94’ e azalırken birim biyokütle başına düşen boya iyonu derişiminin 200 ppm’ e kadar arttığı, 200 ppm’ den sonra azalmaya başladığı gözlenmiştir. Artan derişimlerde Reactive Blue 222 iyonunun % gideriminin azalmasında biyokütlenin sınırlı sayıda fonksiyonel gruba sahip olduğu ve bu fonksiyonel grupların boya iyonu derişimi ile doygun hale gelebileceği belirlenmiştir. Biyosorpsiyon kapasitesinin (q_e) artan derişim ile artışı ise yüksek derişimlerde biyokütlenin mevcut tüm fonksiyonel grupların kullanılmaya uygun olabileceği ile açıklanmıştır [82]. Elde edilen sonuçlara göre 200 mg/L’ den yüksek derişimlerde biyosorpsiyon kapasitesinin azalmaya başladığı görülmüştür. Yani biyokütle üzerinde adsorpsiyon doygunluğa ulaşmıştır. Bu sonuca göre, *S. cerevisiae* mikroorganizmasının bu derişimi ile Reactive Blue 222 biyosorpsiyonu için en uygun başlangıç boya çözeltisi derişimi 200 ppm olarak belirlenmiştir.

5.7. Biyokütle Derişiminin Etkisi

Biyosorpsiyon çalışmalarında biyokütle derişiminin etkisini incelemek için 0,5, 1,0, 2,0 ve 3,0 g/L derişimlerinde biyokütle ile pH' ın 2, başlangıç boya iyonu derişiminin 200 mg/L, sıcaklığın 25°C olduğu şartlarda çalışılmıştır. Ek-8' de verilen veriler yardımı ile çizilen Şekil 5.7.' de farklı biyokütle miktarlarına karşı boya iyonunun % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi (q_e) verilmiştir.



Şekil 5.7. 25 °C' de farklı biyokütle derişimi değerlerinde Reactive Blue 222 biyosorpsiyonu için maya üzerine % giderim ve boya kazanım (q_e) değerleri

Şekil 5.7.' ye göre biyokütle miktarı 0,5 g/L' den 3,0 g/L'ye arttıkça artan derişim ile % giderimin artmasının yanı sıra biyosorpsiyon kapasitesinde 0,5 g/L, 1,0 g/L ve 2,0 g/L biyokütle derişiminde hemen hemen aynı sonuçlar gözlenmiş, 2,0 g/L 'den yüksek derişimlerde biyosorpsiyon kapasitesinin azaldığı görülmüştür. Çalışma sonuçlarına göre optimum biyokütle derişimi 2,0 g/L olarak belirlenmiştir.

Ayrıca biyokütle derişimi 0,5 g/L' den 3,0 g/L' ye arttırıldığında, biyosorpsiyon kapasitesi azalmıştır. Adsorbent miktarı arttıkça adsorbent yüzey alanı ve

kullanılabilir adsorpsiyon siteleri artmıştır. Ancak, biyosorpsiyon kapasitesi değerleri, artan adsorbent miktarıyla azalmıştır. Bu karakteristiği açıklayan birincil neden, artan adsorbent miktarıyla beraber adsorpsiyon için kullanılabilen adsorpsiyon sitelerinin sayısının artmasıyla, bu sitelerin adsorpsiyon sırasında doymamış kalmasıdır. Ayrıca, yüksek biyokütle derişimlerinde, etkin yüzey alanını azaltan biyosorbent agregatlarının oluşumu da bu sonuca etki etmiş olabilir [83].

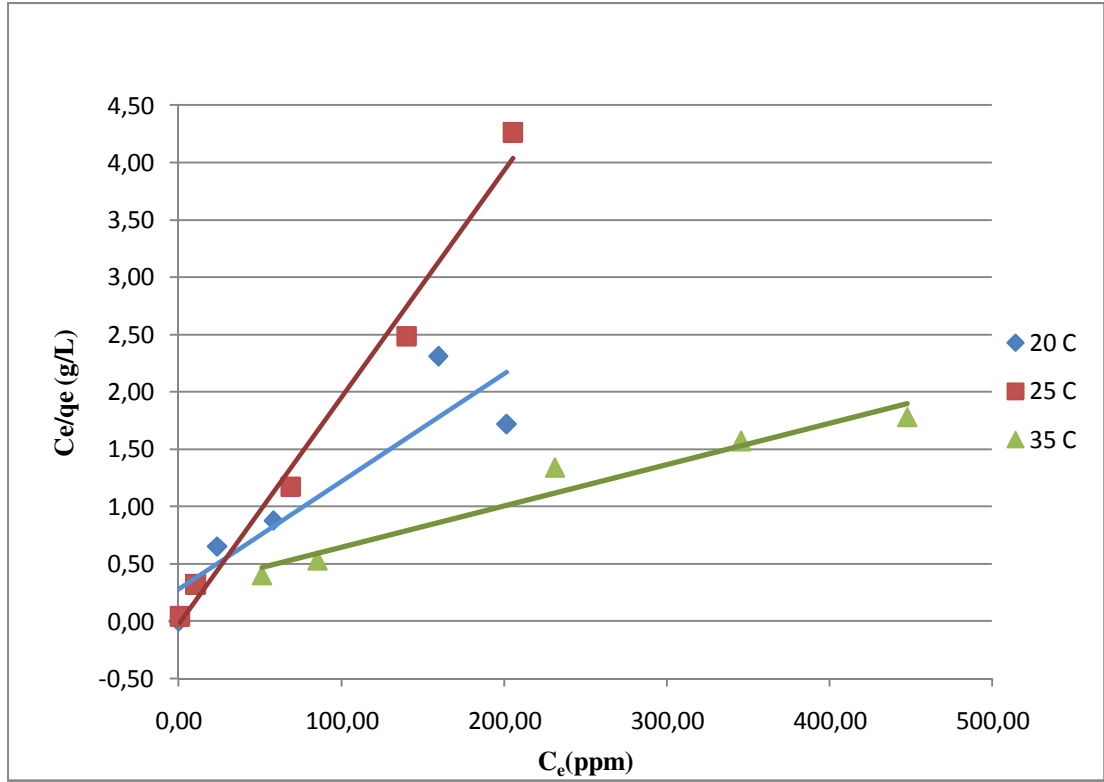
Sonuçta, *S. cerevisiae* mikroorganizması ile Reactive Blue 222 biyosorpsiyonuna etki eden dört parametre (pH, sıcaklık, başlangıç boya çözeltisi derişimi ve biyokütle derişimi) incelenerek en uygun ortam koşulları; pH 2,0, sıcaklık 25 °C, başlangıç Reactive Blue 222 çözeltisi derişimi 200 ppm ve biyokütle derişimi 2,0 g/L olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda, biyokütlenin giderim etkinliği yaklaşık % 79,4 ve biyosorpsiyon kapasitesi ise 69,01 mg/g olarak bulunmuştur.

5.8. Elde Edilen Verilerin Denge İzotermlerine Uygulanması

20, 25 ve 35°C' de farklı başlangıç Reactive Blue 222 iyonu derişimlerinde gerçekleştirilen biyosorpsiyon deneyleri sonuçları (Ek 9) Langmuir, Freundlich ve Temkin denge izoterm modellerine uygulanmış, denge modellerinden hangisine en iyi uyduğu araştırılmış ve model sabitleri hesaplanmıştır.

Langmuir izotermi

Şekil 5.9' da Langmuir izotermi için elde edilen verilerle çözelti denge derişimine karşı C_e/q_e değerleri grafiğe geçirilmiştir.



Şekil 5.8. Reactive Blue 222 iyonu için farklı sıcaklıklardaki (20, 25 ve 35 °C) Langmuir izotermi

Ek 10' da verilen veriler yardımıyla, Langmuir izotermi için çizilen bu denge eğrilerinden elde edilen Langmuir model parametreleri Çizelge 5.4' de, Langmuir modeli ile hesaplanan $q_{e,calc}$ ve % hata değerleri Çizelge 5.5' de verilmiştir.

Çizelge 5.4. Reactive Blue 222 iyonu için farklı sıcaklıklarda hesaplanan Langmuir model parametreleri

T	a	b	q_s (mg/g)	R^2
20	3,600	0,032	111,110	0,821
25	33,330	0,633	52,630	0,986
35	3,480	0,010	333,330	0,952

25 °C ve 35 °C sıcaklıkta elde edilen deneysel sonuçlar Langmuir modeli ile çok iyi uyum sağlamıştır ($R^2 > 0,95$). Buna göre; adsorplayıcı üzerinde aynı enerjiye sahip, sabit sayıda aktif bölge olduğu, adsorpsiyon enerjisinin sabit olduğu, her bir aktif

merkezin yalnız bir molekül adsorpladığı, adsorpsiyonun tek tabakalı olarak oluştuğu ve adsorbe edilen moleküler arasında hiçbir etkileşimin olmadığı söylenebilir [83].

Çizelge 5.5. Reactive Blue 222 iyonu için farklı sıcaklıklarda Langmuir modeli ile hesaplanan $q_{e,calc}$ değerleri

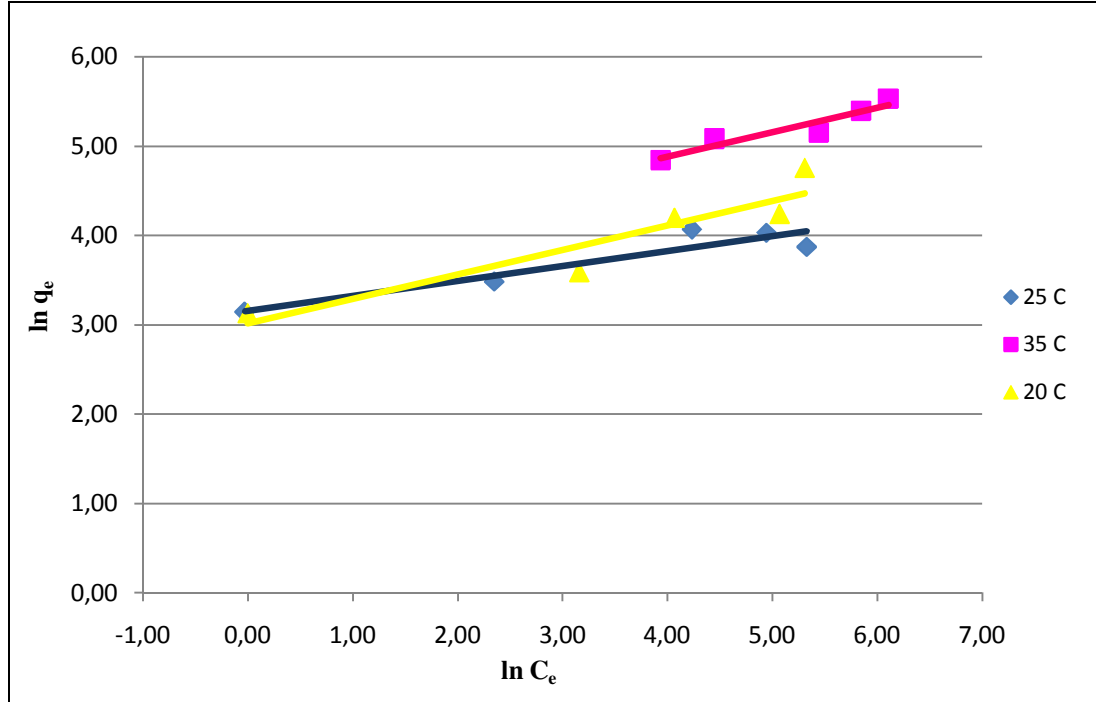
C_0 (ppm)	C_d (ppm)	q_e (mg/g)	$q_{e,calc}$ (mg/g)
20 °C			
45,77	0,00	22,88	0,00
96,16	23,61	36,27	48,16
191,58	58,42	66,58	72,70
297,97	159,69	69,14	93,11
436,24	201,56	117,34	96,36
25 °C			
44,47	0,97	23,25	20,03
75,71	10,47	32,62	45,75
186,23	68,89	58,67	51,47
253,17	140,22	56,48	52,07
301,86	205,46	48,20	52,38
35 °C			
951,83	447,92	251,96	274,61
786,30	345,68	220,31	261,01
576,94	231,26	172,84	235,70
407,75	85,20	161,28	156,92
305,51	51,12	127,20	115,99

Bu üç farklı sıcaklık değerinden 35 °C için Langmuir izoterminden elde edilen q_s değeri, deneysel olarak belirlenen q_e değerlerinden büyük çıkmıştır. Bu da, mikroorganizma yüzeyinin boya iyonları tarafından tamamen kaplanmadığını gösterir. 20 °C ve 25 °C sıcaklıklarda ise q_s değeri, deneysel olarak belirlenen q_e değerlerinden küçük çıkmıştır. Yani bu sıcaklıklarda mikroorganizma yüzeyi boya iyonları ile tamamen kaplıdır.

Freundlich İzotermi

20, 25 ve 35 °C’ de Freundlich izotermelerini çizebilmek için, EK-11’ de verilen veriler yardımıyla, $\ln C_e$ ’ ye karşı $\ln q_e$ değerleri grafiğe geçirilmiştir (Şekil 5.9).

Çizilen bu denge eğrilerinden elde edilen Freundlich model parametreleri Çizelge 5.6’ da, Freundlich modeli ile hesaplanan $q_{e,calc}$ değerleri Çizelge 5.7’ de verilmiştir.



Şekil 5.9. Reactive Blue 222 iyonu için farklı sıcaklıklardaki (20, 25 ve 35 °C) Freundlich izotermi

Çizelge 5.6. Reactive Blue 222 iyonu için farklı sıcaklıklarda hesaplanan Freundlich model parametreleri

T (°C)	R^2	K_f	N
20	0,866	20,45	3,64
25	0,874	23,52	5,99
35	0,904	43,95	3,64

Elde edilen veriler Freundlich modeli ile çok uyum sağlamasa da, K_f ve n değerlerinin yüksek olması istenen düzeyde adsorpsiyona işaret eder. n, $n > 1$ olduğu durumda biyosorpsiyonun elverişli olduğunu gösteren heterojenite faktörüdür [53, 84].

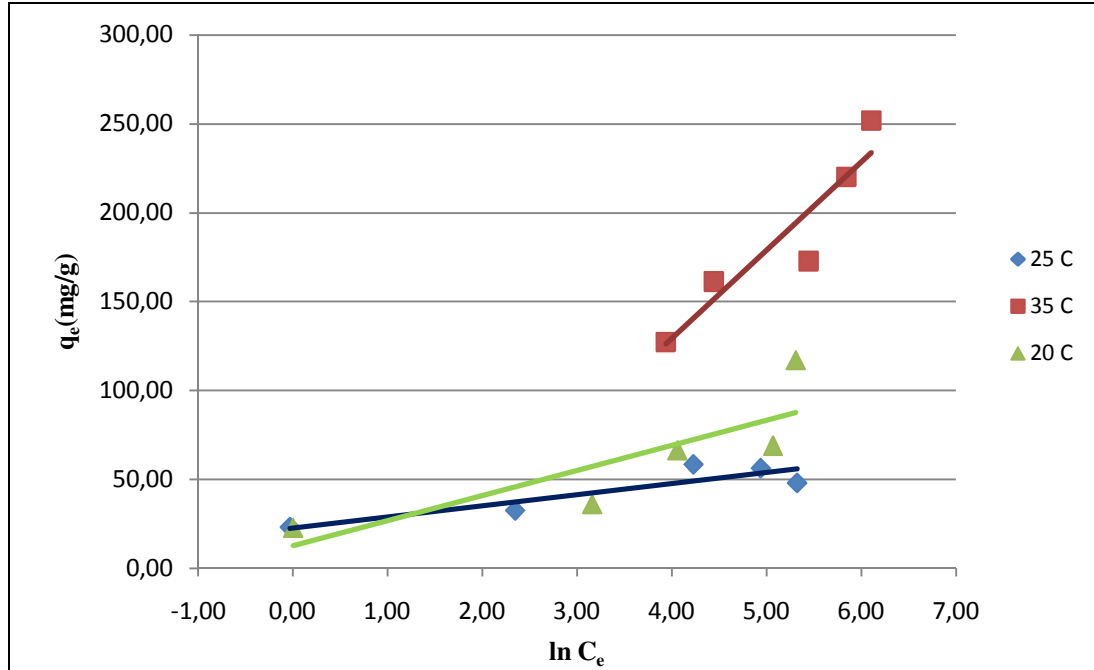
Çizelge 5.7. Reactive Blue 222 iyonu için farklı sıcaklıklarda Freundlich modeli ile hesaplanan $q_{e,calc}$ değerleri

C_0 (ppm)	C_e (ppm)	q_e (mg/g)	$q_{e,calc}$ (mg/g)
20 °C			
436,24	201,56	117,34	1132,39
297,97	159,69	69,14	897,16
191,58	58,42	66,58	328,21
96,16	23,61	36,27	132,64
45,77	0,00	22,88	0,00
25 °C			
301,86	205,46	48,20	806,75
253,17	140,22	56,48	550,58
186,23	68,89	58,67	270,50
75,71	10,47	32,62	41,11
44,47	0,97	23,25	3,81
35 °C			
951,83	447,92	251,96	5408,26
786,30	345,68	220,31	4173,80
576,94	231,26	172,84	2792,27
407,75	85,20	161,28	1028,72
305,51	51,12	127,20	617,23

Freundlich izoterm eşitliklerinden elde edilen q_e değerleri deneysel veriler ile örtüşmemektedir. Reactive Blue 222 biyosorpsiyonunun Freundlich izotermi ile açıklanması zordur.

Temkin izotermi

20, 25 ve 35 °C’de Temkin izotermelerini çizebilmek için, EK-12’ de verilen veriler yardımıyla, $\ln C_d$ ’ ye karşı q_e değerleri grafiğe geçirilmiştir (Şekil 5.10). Çizilen bu denge eğrilerinden elde edilen Temkin model parametreleri Çizelge 5.8’ de, Temkin modeli ile hesaplanan $q_{e,calc}$ değerleri Çizelge 5.9’ de verilmiştir.



Şekil 5.10. Reactive Blue 222 iyonu için farklı sıcaklıklardaki (20, 25 ve 35 °C) Temkin izotermi

Çizelge 5.8. Reactive Blue 222 iyonu için farklı sıcaklıklarda hesaplanan Temkin model parametreleri

T (°C)	R ²	A _T	B _T
20	0,686	0,91	175,85
25	0,807	3,658	396,88
35	0,875	1,4	49,82

Çizelge 5.9. Reactive Blue 222 iyonu için farklı sıcaklıklarda Temkin modeli ile hesaplanan q_{e,calc} ve % hata değerleri

C ₀ (ppm)	C _d (ppm)	q _e (mg/g)	q _{e,cal} (mg/g)
20 °C			
436,24	201,56	117,34	73,43
297,97	159,69	69,14	70,15
191,58	58,42	66,58	55,98
96,16	23,61	36,27	43,22
45,77	0,00	22,88	0,00
25 °C			
301,86	205,46	48,20	41,34

Çizelge 5.9. (Devam) Reactive Blue 222 iyonu için farklı sıcaklıklarda Temkin modeli ile hesaplanan $q_{e,calc}$ ve % hata değerleri

253,17	140,22	56,48	38,96
186,23	68,89	58,67	34,52
75,71	10,47	32,62	22,76
44,47	0,97	23,25	7,91
35 °C			
951,83	447,92	251,96	320,32
786,30	345,68	220,31	307,43
576,94	231,26	172,84	287,44
407,75	85,20	161,28	237,78
305,51	51,12	127,20	212,38

Temkin izoterm eşitliklerinden elde edilen q_e değerlerinin deneysel veriler ile yakın olmadığı ve hesaplanan korelasyon katsayısının düşük olduğu görülmüştür. Elde edilen deneysel sonuçlar Temkin modeli ile uyum sağlamamaktadır.

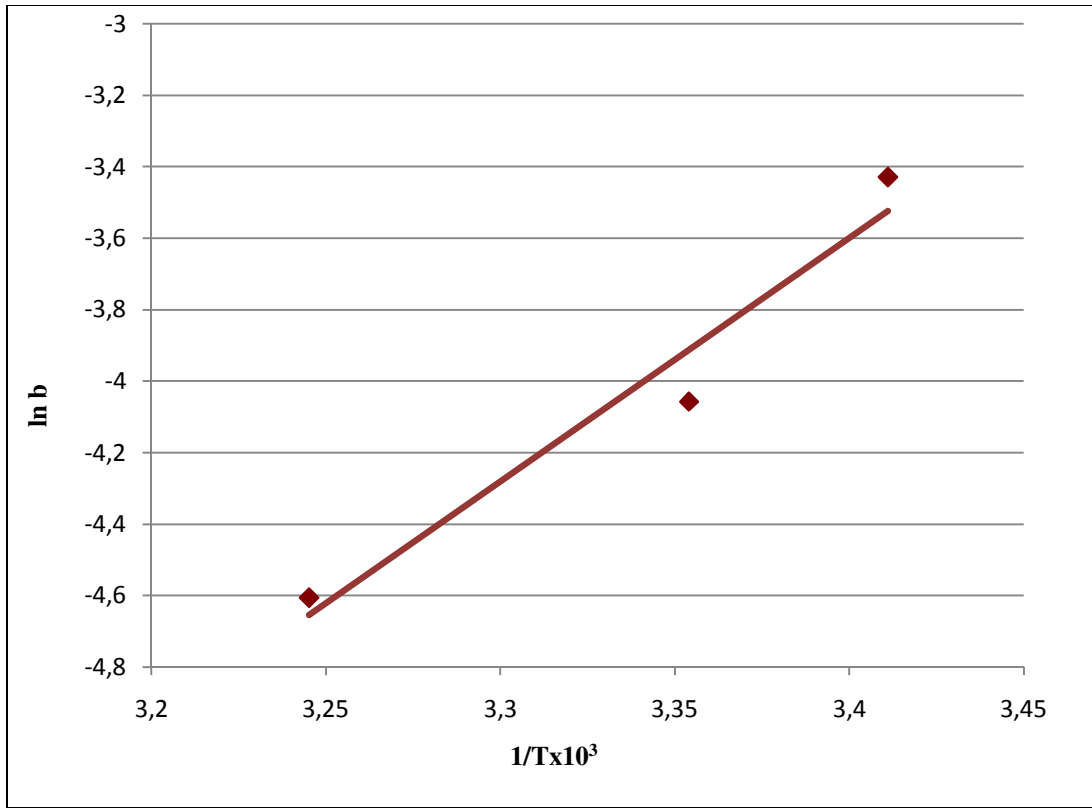
5.9. Reactive Blue 222 İyonunun *Saccharomyces cerevisiae* ile Biyosorpsiyon Isısının Belirlenmesi

Reactive Blue 222'nin *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyon ısısı Langmuir b sabitleri kullanılarak hesaplanmıştır. Langmuir izoterm sabiti b, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak Arrhenius tipi bir eşitlikle ifade edilip doğrusallaştırılırsa Eş. 5.3 elde edilir. Bu eşitlikten ΔH biyosorpsiyon ısısı hesaplanır.

$$b = b_0 \cdot \exp \frac{-\Delta H}{RT} \quad (5.3)$$

$$\ln b = \ln b_0 - \frac{\Delta H}{RT} \quad (5.4)$$

Burada; b_0 sabit, ΔH biyosorpsiyon ısısı (kcal.mol^{-1}), R gaz sabiti ($1,987 \text{ kcal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) ve T sıcaklık (K) tır. EK-13' de verilen veriler yardımıyla, $1/T \times 10^3$ ' e karşı $\ln b$ değerleri grafiğe geçirildiğinde, eğim ($-\Delta H/R$) 'yi, kayma ise $\ln b_0$ ' ı verir (Şekil 5.11).



Şekil 5.11. Reactive Blue 222 iyonu için Langmuir modelinden elde edilen b sabitleri kullanılarak çizilen biyosorpsiyon ısısı grafiği

Bu grafik kullanılarak, biyosorpsiyon ısısı $22,25 \text{ kcal.mol}^{-1}$, b_0 sabiti ise $3,44 \times 10^{-18}$ olarak belirlenmiştir.

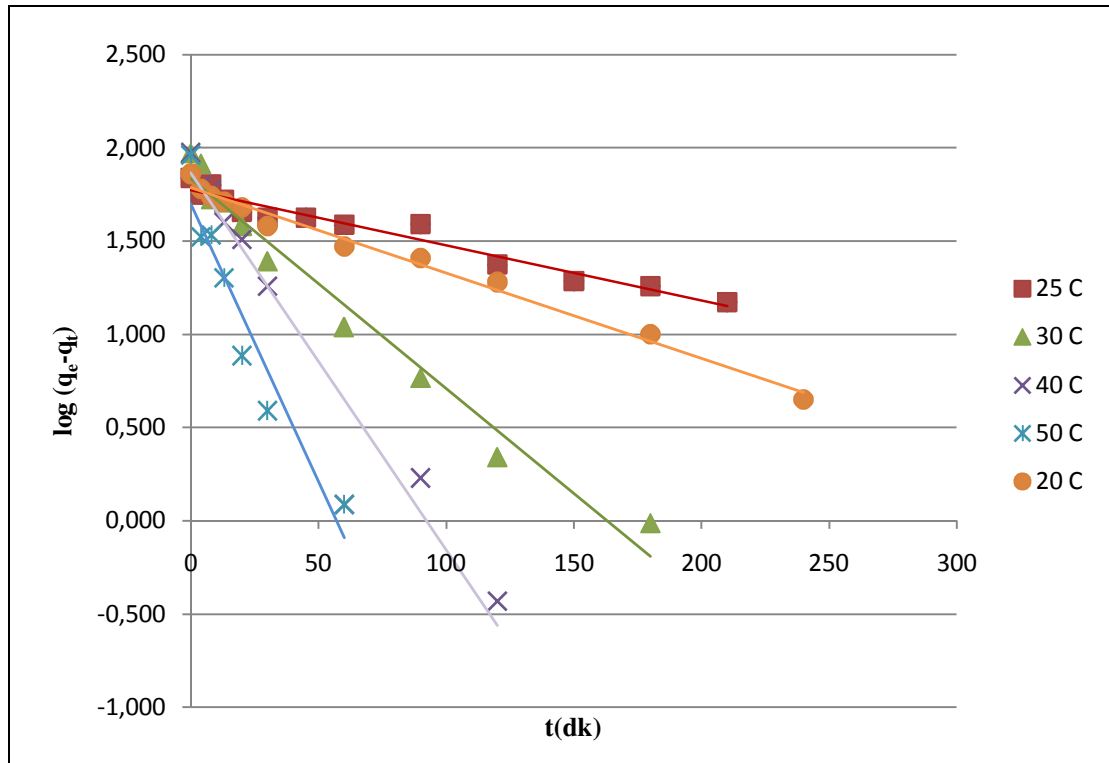
Bu çalışmada *S. cerevisiae* mikroorganizması ile Reactive Blue 222 iyonu biyosorpsiyonunda bulunan ΔH değerinin pozitif olması biyosorpsiyon prosesinin endotermik olduğunu artan sıcaklık ile biyosorpsiyonunun arttığını göstermektedir. Bu sonuç, daha önce yapılan sıcaklığın biyosorpsiyona etkisi deneyinden elde edilen sonuç ile uyum sağlamaktadır. Genelde, fiziksel adsorpsiyon ısısı 1 kcal/mol ' den büyük değildir ve kimyasal adsorpsiyon ısısı $20 - 50 \text{ kcal/mol}$ arasındadır. Bu çalışmada, biyosorpsiyon ısısı $22,25 \text{ kcal/mol}$ olarak hesaplanmıştır. Sonuç olarak, biyosorpsiyonun kimyasal adsorpsiyon olduğu düşünülmektedir [83].

5.10. Elde Edilen Verilerin Kinetik Modellere Uygulanması

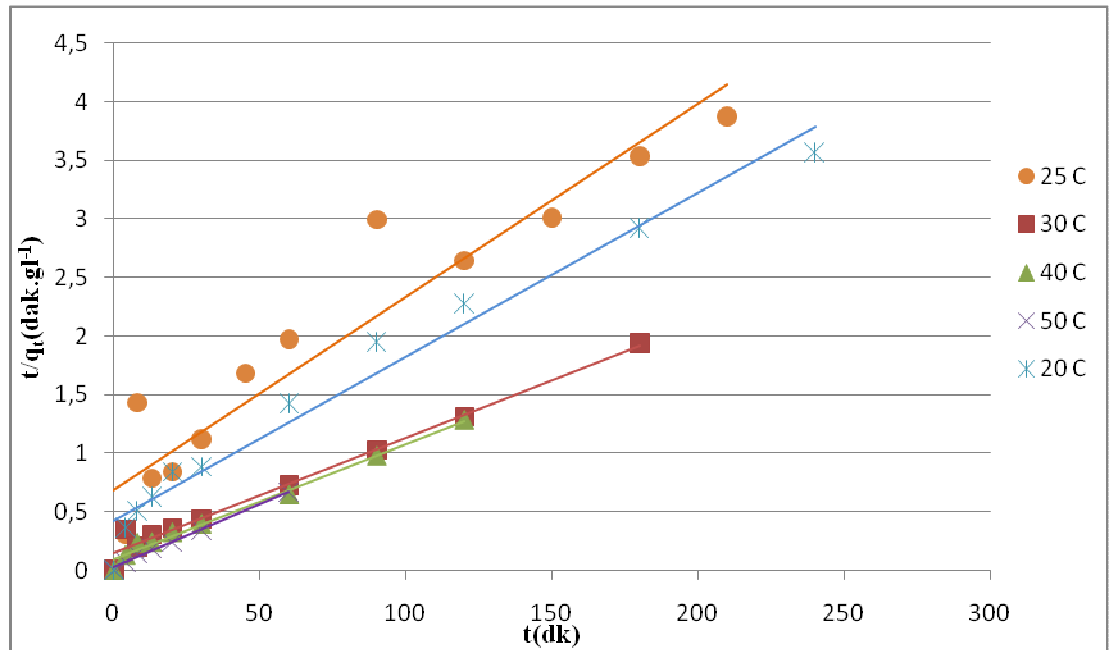
S. cerevisiae ile Reactive Blue 222 iyonu biyosorpsiyonu için en uygun ortam koşullarının belirlenmesi amacıyla yapılan deneylerden elde edilen veriler, birinci derecemsi kinetik modeli, ikinci derecemsi kinetik modeli ve partikül içi difüzyon modeline uygulanmıştır.

S. cerevisiae ile Reactive Blue 222 iyonu biyosorpsiyonunda sıcaklığın biyosorpsiyon kinetiğine etkisini incelemek için farklı sıcaklıklarda (20 °C, 25 °C, 30 °C, 40 °C ve 50 °C), başlangıç boya iyonu derişimi 200 mg/L' lik boya çözeltileri kullanarak pH 2'de, 2,0 g/L biyokütle kullanılarak deney gerçekleştirilmiş, zamana karşı Reactive Blue 222 derişim değışimi elde edilmiştir. Elde edilen veriler Ek- 14' de verilmiştir.

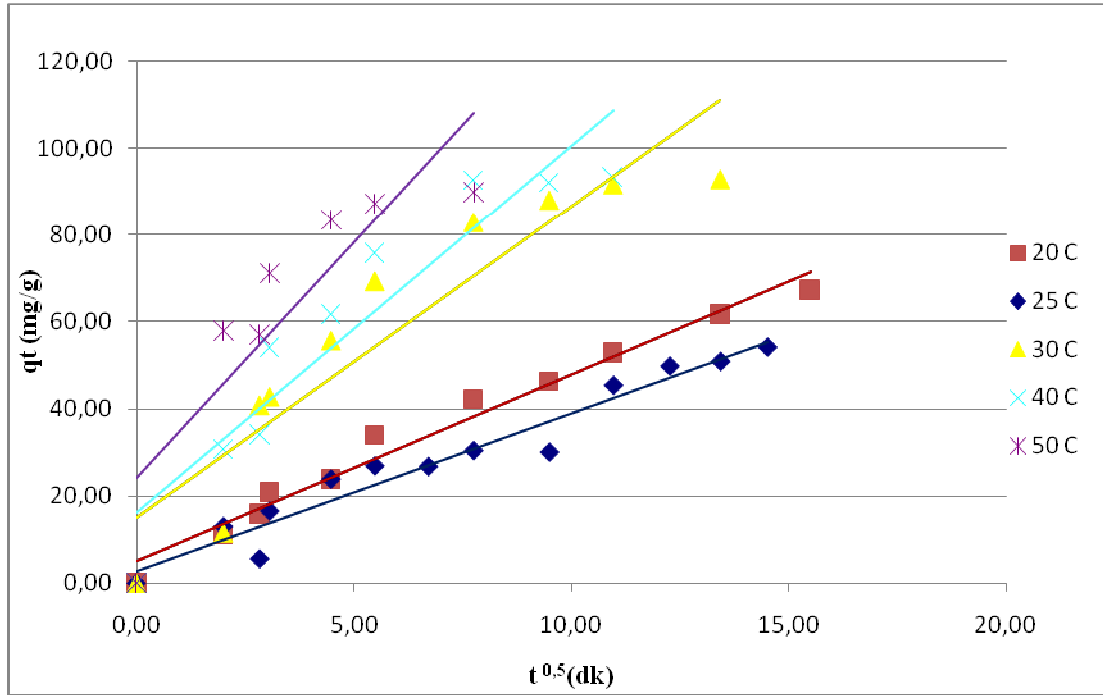
20 °C, 25 °C, 30 °C, 40 °C ve 50 °C' de biyosorpsiyon deneylerinden elde edilen veriler, birinci derecemsi kinetik modeli (Şekil 5.12), ikinci derecemsi kinetik modeli (Şekil 5.13) ve partikül içi difüzyon (Şekil 5.14) modeline uygulanmıştır. Bu modellerden elde edilen hız sabitleri ve hesaplanan q_d değerleri ise Çizelge 5.10' da verilmiştir.



Şekil 5.12. Reactive Blue 222 iyonu için farklı sıcaklık değerlerinde birinci derecemsi kinetik modeli



Şekil 5.13. Reactive Blue 222 iyonu için farklı sıcaklık değerlerinde ikinci derecemsi kinetik modeli



Şekil 5.14. Reactive Blue 222 iyonu için farklı sıcaklık değerlerinde partikül içi difüzyon modeli

Çizelge 5.10. Reactive Blue 222 iyonu için farklı sıcaklık değerlerinde kinetik model hız sabitlerinin karşılaştırılması

T (°C)	$q_{e,exp}$	Birinci Derecems Kinetik Modeli			İkinci Derecems Kinetik Modeli			Partikül İçi Difüzyon	
		R^2	$q_{1,d}$	$k_1 \cdot 10^4$	R_2^2	$q_{2,d}$	$k_2 \cdot 10^4$	R_i^2	k_1
20	71,81	0,986	61,23	92	0,970	71,43	5	0,978	4,30
25	69,01	0,953	59,02	69	0,893	62,50	4	0,948	3,63
30	93,84	0,972	68,07	253	0,984	111,11	6	0,858	7,17
40	93,97	0,937	73,11	460	0,989	111,11	9	0,877	8,47
50	91,17	0,918	73,11	670	0,993	100,00	36	0,761	10,82

Çizelge 5.10' da görüldüğü gibi, birinci derecems ve ikinci derecems kinetik modeller için oldukça yüksek R^2 değerleri elde edilmiştir (0,893-0,993). Elde edilen verilerin hangi kinetik model ile daha uyumlu olduğunu görmek amacıyla, deneysel q_d verileri kinetik modeller ile hesaplanan q_e değerleri ile kıyaslanmıştır.

Çizelge 5.11. Reactive Blue 222 iyonu için deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması

$q_{e,exp}$	$q_{1,d}$	% hata	$q_{2,d}$	% hata
71,81	61,23	14,73	71,43	0,53
69,01	59,02	14,48	62,5	9,43
93,84	68,07	27,46	111,11	18,40
93,97	73,114	22,19	111,11	18,24
91,17	73,114	19,80	100	9,69

Çizelge 5.11.' e bakıldığında, ikinci derecemsi kinetik modelinden hesaplanan $q_{2,d}$ değerleri deneysel q_d değerleriyle yakın bulunmuştur. Buna göre, biyokütle üzerine boya iyonlarının bağlanma hızının, boş adsorpsiyon sitelerinin sayısının karesiyle orantılı olduğu söylenebilir. Ortam sıcaklığının boya biyosorpsiyonu üzerine etkisi deneyinden elde edilen sonuçlar incelendiğinde, partikül içi difüzyon eğrilerinin eğimlerinden elde edilen k_i değerleri 3,63 ile 10,82 $\text{mg.g}^{-1}.\text{dk}^{-1/2}$ arasında değişmektedir. Buradan da görüldüğü gibi difüzyon hızı yüksektir ve böylelikle partikül içi difüzyon mekanizmasının katkısı sınırlıdır. Yine aynı deneyden elde edilen sonuçlar incelendiğinde; sıcaklık 20 °C'den 50 °C'ye arttırıldığında, ikinci derecemsi kinetik model sabiti (k_2 değeri) 0,0005'den 0,0036 g/mg.dk ' ya artmıştır. Bu da *S. cerevisiae* mikroorganizması üzerine Reactive Blue 222 biyosorpsiyonunun hız kontrollü olduğunu göstermektedir [85].

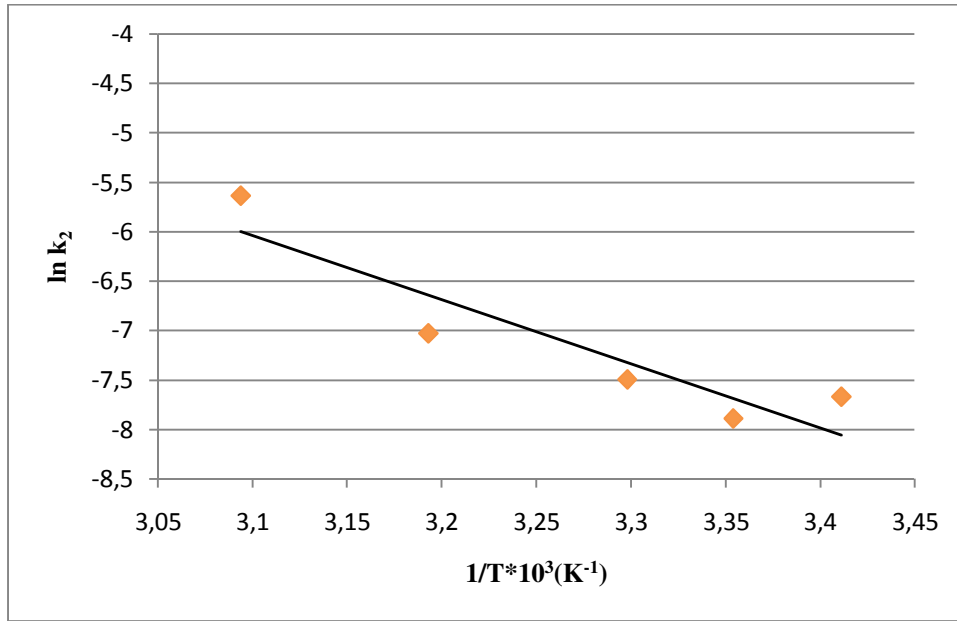
5.11. Reactive Blue 222 İyonunun *Saccharomyces Cerevisiae* ile Biyosorpsiyonunda Aktivasyon Enerjisinin Belirlenmesi

İkinci derecemsi kinetik modelinden elde edilen k_2 sabiti, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ifade edilebilir. Elde edilen bu hız sabitleri kullanılarak Arrhenius tipi bir eşitlikle aktivasyon enerjisi hesaplanabilir.

$$k_2 = k_0 \exp \frac{-E_a}{RT} \quad (5.5.)$$

$$\ln k_2 = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (5.6.)$$

Burada; k_0 sabit ($\text{g.mg}^{-1}.\text{dk}^{-1}$), E_a aktivasyon enerjisi (kcal.mol^{-1}), R gaz sabiti ($1,987 \text{ kcal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) ve T sıcaklık (K) tır. EK-15’ de verilen veriler yardımıyla, $1/T \times 10^3$ ’e karşı $\ln k_2$ değerleri grafiğe geçirildiğinde, eğim ($-E/R$)’yi, kayma ise $\ln k_0$ ’ ı verir (Şekil 5.18). Bu eğrinin korelasyon katsayısı 0,85’ dir.



Şekil 5.15. Reactive Blue 222 iyonu için ikinci derecemsi kinetik modelinden elde edilen k_2 sabitleri kullanılarak çizilen aktivasyon enerjisi grafiği

Bu grafik kullanılarak, aktivasyon enerjisi $12,9 \text{ kcal.mol}^{-1}$, k_0 sabiti ise $1,33 \times 10^6 \text{ g.mg}^{-1}.\text{dk}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Aktivasyon enerjisinin büyüklüğü biyosorpsiyon sisteminin türü hakkında bilgi verir. Genelde, fiziksel adsorpsiyon için aktivasyon enerjisi 1 kcal/mol ’ den büyük değildir. Fiziksel adsorpsiyonda enerji ihtiyacı az olduğundan denge genellikle hızla ve kolayca geri dönüşümlü olarak elde edilebilir. Kimyasal adsorpsiyon için aktivasyon enerjisi ise $5 - 100 \text{ kcal/mol}$ arasındadır [82]. Bu çalışmada, hesaplanan aktivasyon enerjisi bu aralıkta olduğundan, biyosorpsiyonun kimyasal adsorpsiyonu içerdiği düşünülmüştür. Desorpsiyon çalışmalarında, boyanın geri kazanımının güç olması, kimyasal adsorpsiyon oluştuğunu desteklemektedir.

Yapılan literatür araştırmasında, deneysel olarak elde edilen sonuçlara benzer olarak reaktif boya biyosorpsiyonu çalışmalarında hesaplanan biyosorpsiyon ısısı prosesin kimyasal adsorpsiyon olduğunu göstermektedir.

5.12. Reactive Blue 222 İyonu Biyosorpsiyonunda Kullanılan Biyokütlenin Desorpsiyonu

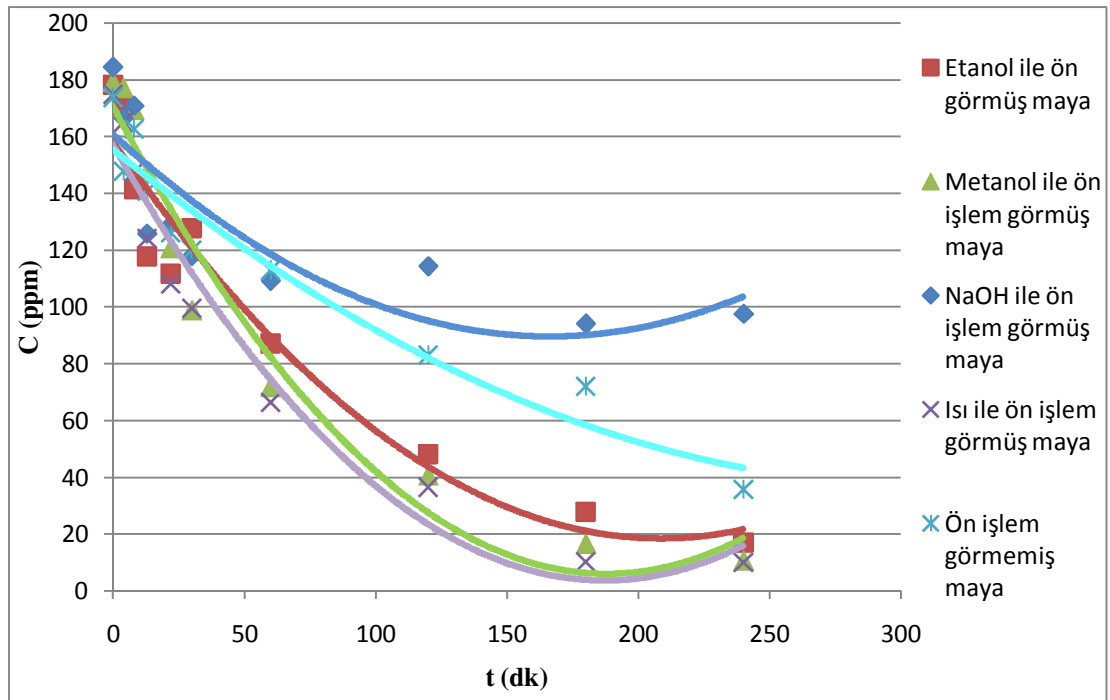
Biyosorpsiyon deneyi sonunda elde edilen biyokütlenin desorpsiyonu ve yeniden kullanımı da önemlidir. Böylelikle, proses ekonomisinin iyileştirilmesi düşünülmektedir.

Bu amaçla, $pH = 2,0$, $C_0 = 200$ ppm, $C_b = 2,0$ g/L ortam koşullarında ve 20 ve 30 °C sıcaklıklarda gerçekleştirilen biyosorpsiyon deneyi sonunda elde edilen Reactive Blue 222 yüklenmiş biyokütle, 0,1 M NaOH çözeltisi, %20 metanol çözeltisi ve $pH' = 8$ e ayarlanmış deiyonize su ile desorplanmış fakat desorplanma verimi düşük bulunduğundan, biyokütlenin biyosorpsiyon çalışmasında verimli olamayacağı düşünülmektedir, yeniden kullanılmamıştır.

Desorpsiyon çalışmalarında biyokütle, 0,1 M NaOH çözeltisi, %20 metanol çözeltisi ve $pH' = 8$ e ayarlanmış deiyonize su ile muamele edilmiş ve en iyi desorpsiyon verimi 0,1 M'lık NaOH ile 20 °C sıcaklıkta %23,14 olarak bulunmuştur. Kimyasal adsorpsiyon nedeniyle hücre yüzeyinde birtakım aktif siteler oluşmakta ve bu siteler desorplanamamaktadır. Biyokütlenin desorpsiyon ile yeniden kullanımı çok verimli değildir. Çünkü maya-boya sisteminde etkili olduğu düşünülen kimyasal adsorpsiyon, yüzey moleküllerinin değerlik kuvvetleri nedeniyle yüzey üzerinde adsorplanan maddenin monomoleküler tabakası ile bir kimyasal bağın oluşmasından kaynaklanır ve termodinamik anlamda tersinir değildir.

5.13. Çeşitli Ön İşlemler Uygulanmış Biyokütlenin Reactive Blue 222 Biyosorpsiyonunda Kullanımı

Çalışmanın bu bölümünde, uygulanan bazı ön işlemlerle biyokütlenin biyosorpsiyon kapasitesini arttırmak amaçlanmıştır. Bu amaçla biyokütle; metanol, ısı, etanol ve NaOH ile ayrı ayrı muamele edilerek belirlenen en uygun ortam koşullarında biyosorpsiyonda kullanılmıştır. Bu biyokütlelerin biyosorpsiyonda kullanımından elde edilen sonuçlar, ön işlem uygulanmamış biyokütlenin kullanımından elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Bu biyokütlelerin biyosorpsiyonda kullanımları sonucu derişimin zamana bağlı olarak değişimini gösteren grafikler Şekil 5.16' da gösterilmiştir. İlgili veriler Ek-16' da verilmiştir.



Şekil 5.16. Ön işlem uygulanmış biyokütlelerin belirlenen en uygun ortam koşullarında Reactive Blue 222 biyosorpsiyonunda kullanım sonuçları (pH=2,0; T=25 °C; C_0 =200 ppm; C_b = 2 g/L; Karıştırma hızı = 140 rpm)

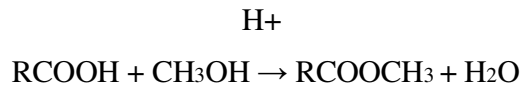
Ön işlem uygulanmış biyokütlelerin belirlenen en uygun ortam koşullarında biyosorpsiyonda kullanımı sonucu elde edilen zamana karşı derişim verileri

kullanılarak, biyokütlelerin % giderim ve boya kazanım (q_e – mg/g) değerleri hesaplanmıştır (Çizelge 5.12).

Çizelge 5.12. Ön işlem uygulanmış biyokütlelerin belirlenen en uygun ortam koşullarında Reactive Blue 222 biyosorpsiyonunda kullanımları sonucu elde edilen % giderim ve boya kazanım değerleri

Ön işlem	q_e (mg/g)	% giderim
Etanol ile muamele	80,58	90,44
Metanol ile muamele	84,35	94,03
NaOH ile muamele	43,45	47,10
Isı ile muamele	82,40	99,85
Ön işlem görmemiş	69,01	79,41

Elde edilen sonuçlara göre, metanol ile muamele edilen biyokütlenin giderim etkinliği % 79,41' den % 94,03' e artmıştır. Biyokütlenin metanol ile modifiye edilmesi, hücrede bulunan karboksilik asitin esterleşmesine sebep olmuş ve bunun bir sonucu olarak karboksil gruplarının boya tutma kapasitesi artmıştır [78].



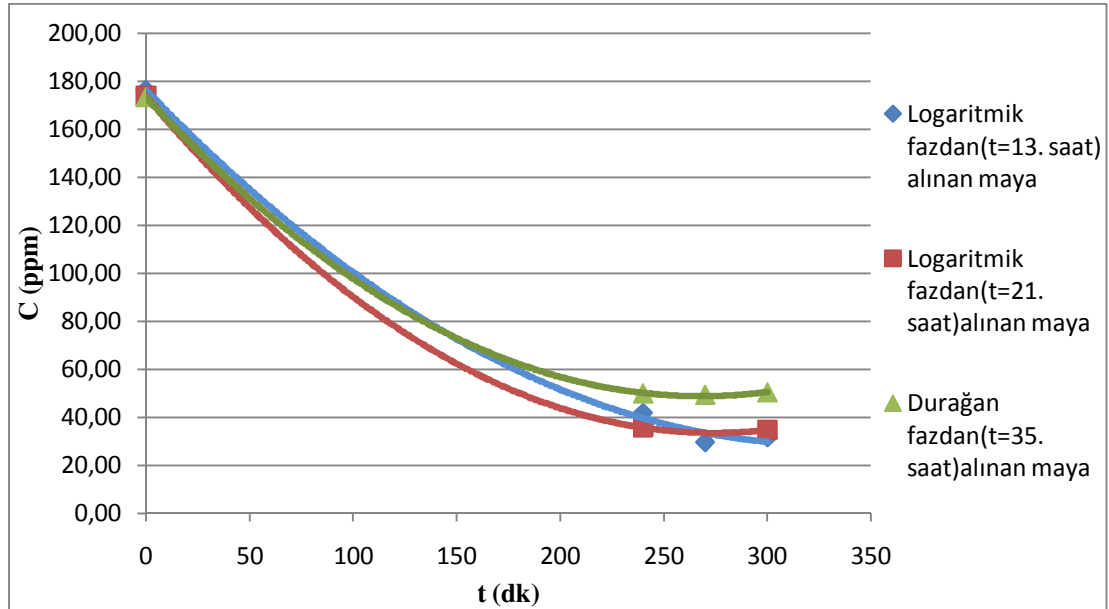
Etanol ile muamele edilen biyokütlenin giderim etkinliği % 90,44' e artmıştır. Bunun nedeni, etanolün biyokütle yüzeyini temizleyerek boya bağlayıcı sitelerin etkinliğini arttırması olarak düşünülmektedir. Bu yüzden, fermentasyon endüstrisinin bir yan ürünü olarak elde edilen mayanın doğrudan biyosorpsiyonda kullanımı da araştırılmaktadır [79, 85].

NaOH ile muamele edilen biyokütlenin giderim etkinliği ise % 47,1 'e düşmüştür. Alkali uygulaması ile yüzeydeki negatif yükün arttırılması, biyokütlenin giderim etkinliğini olumsuz etkilemiştir.

Ön işlemler sırasında kullanılan ön işlemlerin arasında en iyi sonuç ısı ile yapılan ön işlem ile elde edilmiştir. Isı ile muamele edilen biyokütlenin giderim etkinliği % 79,41' den % 99,85' e artmıştır.

5.14. Üreme Eğrisinin Farklı Fazlarından Alınan Biyokütlelerin Reactive Blue 222 Biyosorpsiyonunda Kullanımı

Bu çalışmada, *S. cerevisiae* mayasının üreme eğrisinin logaritmik ve durağan fazlarından alınan biyokütleler, belirlenen en uygun ortam koşullarında biyosorpsiyonda kullanılmış ve biyokütle yaşının biyosorpsiyon kapasitesine dolayısıyla boya giderimine etkisi incelenmiştir. Üreme eğrisinin logaritmik ve durağan fazından alınan biyokütlelerin biyosorpsiyonda kullanımları sonucu zamana bağlı olarak derişim değişimi grafikleri, EK-17' de verilen veriler yardımıyla çizilmiştir (Şekil 5.17).



Şekil 5.17. Üreme eğrisinin logaritmik ve durağan fazlarından alınan biyokütlelerin belirlenen en uygun ortam koşullarında Reactive Blue 222 biyosorpsiyonunda kullanım sonuçları (pH = 2,0; T = 25 °C; C₀ = 200 ppm; C_b = 2,0 g/L; Karıştırma hızı = 140 rpm)

Üreme eğrisinin logaritmik ve durağan fazlarından alınan biyokütlelerin en uygun ortam koşullarında biyosorpsiyonda kullanımı sonucu elde edilen zamana karşı derişim verileri kullanılarak, biyokütlelerin % giderim ve boya kazanım (q_e – mg/g) değerleri hesaplanmıştır (Çizelge 5.13).

Çizelge 5.13. Üreme eğrisinin logaritmik ve durağan fazlarından alınan biyokütlelerle elde edilen % giderim ve boya kazanım değerleri

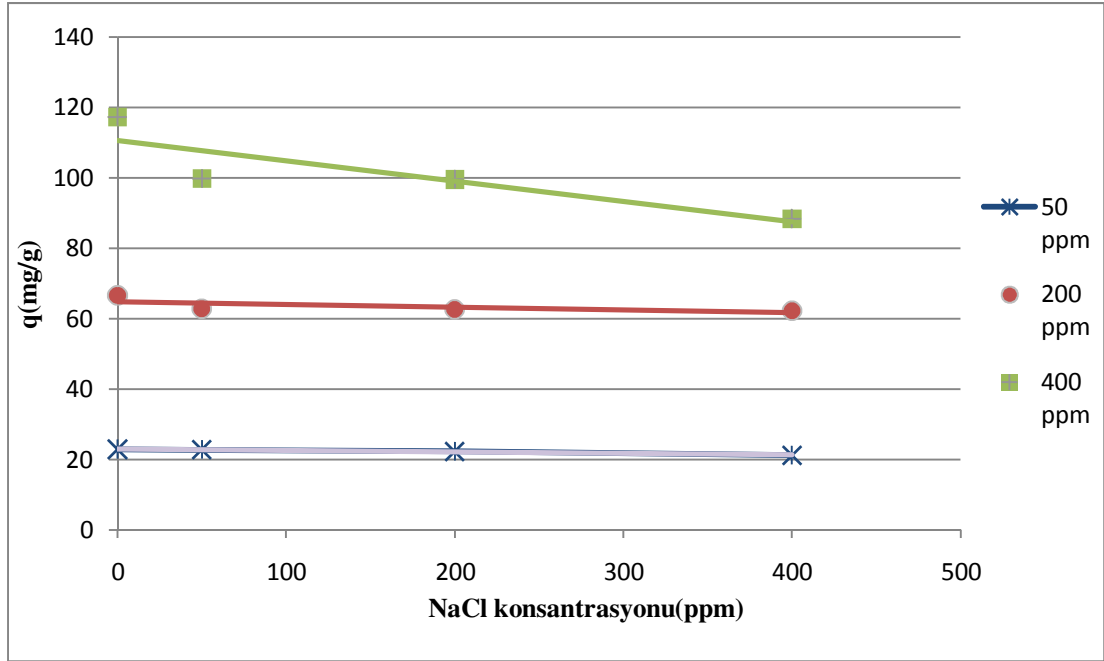
Maya Yaşı	q_e (mg/g)	% Giderim
Logaritmik fazdan (t=13. saat) alınan maya	73,27	83,15
Logaritmik fazdan (t=21. saat) alınan maya	69,01	79,41
Durağan fazdan (t=35. saat) alınan maya	61,71	71,21

Elde edilen sonuçlara göre, üreme eğrisinin 13. saatinden alınan mayanın boya giderim etkinliği % 83,15 iken, 21. saatinden alınan mayanın boya giderim etkinliği % 79,41 ve 35. saatinden alınan mayanın boya giderim etkinliği ise yaklaşık % 71,21’ dir. Durağan fazdan alınan biyokütlenin boya giderim kapasitesindeki düşüşün nedeni biyokütle yaşına bağlı olarak hücre yapısının değişmesidir. Buna göre, biyokütle yaşı arttıkça hücre duvarının daha sıkı bir hal aldığı düşünülmektedir [80].

5.15. Tuzun Reactive Blue 222 Biyosorpsiyonuna Etkisi

Bu çalışmada, atık su içerisinde bulunması muhtemel olan tuzun Reactive Blue 222 biyosorpsiyonuna etkisini belirlemek amacıyla, içerisine farklı derişimlerde NaCl eklenmiş farklı derişimlerdeki boya çözeltileri biyosorpsiyonda kullanılmıştır. Bu deneylerde biyokütle derişimi 2 g/L, başlangıç boya çözeltisi derişimi 50-200-400 ppm ve sıcaklık 20 °C’ dir.

Reactive Blue 222 gideriminin çözeltideki tuz derişimine bağlı olarak değişimi grafikleri, EK-18’ de verilen veriler yardımıyla çizilmiştir (Şekil 5.18).



Şekil 5.18. Farklı boya derişimlerinde tuz derişiminin Reactive Blue 222 giderimine etkisi

Yapılan literatür araştırmalarında çözeltideki tuz derişimi arttıkça, adsorpsiyon kapasitesinin düştüğü görülmüştür. Elde edilen sonuçlara göre, 50 ppm boya derişimindeki çözeltide tuz bulunmadığında % 100 giderim sağlanıyorken, aynı koşullarda 50 g/L derişimindeki tuz ilavesi ile % 93,05 giderim sağlanabilmektedir. Ayrıca tuzun bulunmadığı durumda biyosorpsiyon kapasitesi 22,88 mg/g iken, 50 g/L tuz ilavesinde 21,18 mg/g' a düşmektedir. Benzer durumlar 200 ppm ve 400 ppm boya derişimlerinde de geçerlidir. Boya derişimi arttıkça tuzun biyosorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisi artmaktadır.

Deneyler sonunda, maya üzerine % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi(q_e) değerleri(Ek-18) incelendiğinde, çözeltide tuzun varlığının adsorpsiyon kapasitesini olumsuz etkilediği görülmüştür. Ek olarak, tuz derişiminin sabit olduğu durumlarda boya derişimi arttırıldığında, % giderimin azaldığı, biyosorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmektedir. Klorür iyonları ile boya iyonlarının biyosorbent yüzeyindeki aynı bağlanma sitelerine bağlanma konusunda rekabeti nedeniyle tuz derişimi biyosorpsiyonu önemli derecede etkileyebilir. Diğer bir neden, iyonik kuvvet

arttığında, biyosorbentin aktif sitelerinin ve boyanın aktivitesinin düşmesi dolayısıyla biyosorbentin adsorptif kapasitesinin düşmesidir [86]. Çözeltide bulunan klorür gibi bazı anyonlar boya iyonları ile kompleks oluşturduğu ve bu nedenle adsorpsiyon prosesinin ters yönde etkilendiği düşünülmektedir.

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yapılan tez çalışmasında atık sularda özellikle boyama prosesi sonucu çıkan sularda rastlanan reaktif boyalardan Reactive Blue 222' nin *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonu incelenmiştir. Deneysel çalışmalar sonucunda bulunan sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- *S. cerevisiae* ile Reactive Blue 222 iyonunun biyosorpsiyonunun dengeye gelme süresi 25 °C sıcaklıkta yaklaşık 240 dakika olarak belirlenmiştir. Ayrıca sıcaklık arttıkça dengeye gelme süresinin kısaldığı gözlenmiştir.
- Sonuçta, *S. cerevisiae* mikroorganizması ile Reactive Blue 222 biyosorpsiyonu için en uygun ortam koşulları; pH 2,0, sıcaklık 30 °C, başlangıç boya çözeltisi derişimi 200 ppm ve biyokütle derişimi 2,0 g/L olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda, biyokütlenin giderim etkinliği % 100 ve biyokütle üzerine boya kazanım değeri ise 93,84 mg/g olarak bulunmuştur.
- Etanol, metanol ve ısı ile muamele edilen biyokütlelerin boya tutma kapasitesinde artış gözlenirken, NaOH ile muamele edilen biyokütlenin boya giderim kapasitesinde azalma gözlenmiştir.
- *S. cerevisiae* mayasının üreme eğrisinin logaritmik ve durağan fazlarından alınan biyokütleler Reactive Blue 222 biyosorpsiyonunda kullanılmışlardır. Buna göre, üreme eğrisinin logaritmik fazından alınan biyokütleler, durağan fazından alınan biyokütleye göre daha yüksek boya giderim etkinliği sergilemişlerdir. Logaritmik fazın erken dönemlerinde boya tutma kapasitesinin daha da fazla olduğu görülmüştür.
- Biyosorpsiyon Langmuir modeli, biyosorpsiyon kinetiği ise ikinci derecemsi kinetik modeli ile çok iyi açıklanmıştır. Buna göre; adsorplayıcı üzerinde aynı enerjiye sahip, sabit sayıda aktif bölge olduğu, adsorpsiyon enerjisinin sabit olduğu,

her bir aktif merkezin yalnız bir molekül adsorpladığı, adsorpsiyonun tek tabakalı olarak oluştuğu ve adsorbe edilen moleküler arasında hiçbir etkileşimin olmadığı söylenebilir. Biyokütle üzerine boya iyonlarının bağlanma hızının, boş adsorpsiyon sitelerinin sayısının karesiyle orantılı olduğu düşünülmektedir.

- *S. cerevisiae* biyokütlesi ile Reactive Blue 222 iyonları için biyosorpsiyon ısı 22,25 kcal/mol olarak belirlenmiştir. Yani, Reactive Blue 222 biyosorpsiyon prosesi endotermiktir. Biyosorpsiyonun kimyasal adsorpsiyonu olduğu düşünülmektedir. Kimyasal adsorpsiyon esnasında bazı kimyasal bağlar kopar ve yeni bazı bağlar oluşur. Kimyasal adsorpsiyon reaksiyonun en önemli özelliği endotermik ve genelde tersinmez oluşudur. Bu da desorpsiyon çalışmalarının veriminin düşük olmasını açıklamaktadır.
- *S. cerevisiae* biyokütlesi ile Reactive Blue 222 iyonu için aktivasyon enerjisi, ikinci derecemi kinetik model sabitleri kullanılarak 12,9 kcal/mol olarak belirlenmiştir. Genelde, fiziksel adsorpsiyon için aktivasyon enerjisi 1 kcal/mol' den büyük değildir.
- Reactive Blue 222 yüklenmiş biyokütleden boya desorpsiyonu için yapılan çalışmalarda boyanın biyokütleden uzaklaştırılmasının güç olduğu görülmüş, desorpsiyon verimi düşük bulunmuştur. Denenen farklı kimyasallar içerisinde en iyi sonuç 0,1 M' lık NaOH çözeltisi ile elde edilmiştir. (%23,14).
- Tekstil endüstrisi atık suları içerisinde bulunması muhtemel olan tuzun Reactive Blue 222' nin biyosorpsiyonunu olumsuz etkilediği görülmüştür. Çözelti içerisindeki tuz derişimi arttıkça, boya giderim kapasitesinin ve % giderimin azaldığı görülmüştür.
- Bu çalışmada laboratuvar koşullarında üretilen mikroorganizma biyosorbent olarak kullanılmıştır. Bundan sonraki çalışmalarda maliyeti düşürmek için

fermantasyon endüstrisinin bir yan ürünü olarak elde edilen mayanın doğrudan biyosorpsiyonda kullanımı araştırılabilir.

- Daha sonraki çalışmalarda, tekstil endüstrisi atık sularında sıkça karşılaşılan boyar maddelerin ve yüzey aktif maddelerin ikili karışımlarının biyosorpsiyonu incelenebilir. Boya ile yüzey aktif maddelerin biyosorpsiyonda birbirlerini nasıl etkiledikleri araştırılabilir.

Sonuç olarak, yapılan çalışmalar *Saccharomyces cerevisiae*'nin özellikle yüksek sıcaklık ve düşük pH koşullarında Reactive Blue 222'nin biyosorpsiyonu için düşük maliyetli ve yüksek verimli bir biyosorbent olduğunu göstermektedir.

KAYNAKLAR

1. Kodal, P. S., “Değişik biyosorbentlerle tekli ve ikili yüzey aktif madde ve boyarmadde biyosorpsiyonunun incelenmesi ve yüzey aktif maddenin boyarmadde biyosorpsiyonu üzerine etkilerinin araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, **Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 2, 3, 10, 18 (2010).
2. Aksu, Z., Tezer, S., “Biosorption of reactive dyes on the green alga *Chlorella vulgaris*”, **Process Biochemistry**, 40: 1347- 1361 (2005).
3. Fu, L.Y., Wen, X., Xu, L., Qian, Y., “Removal of copper-phthalocyanine dye from wastewater by acclimated sludge under anaerobic or aerobic conditions”, **Process Biochemistry**, 37: 151- 1156 (2001).
4. Eren, Z., “Tekstil boyarmaddesi içeren sulu ortamdan renk giderimi”, Yüksek Lisans Tezi, **Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Erzurum, 51 (2002).
5. Öztürk, M., “Pamuklu örme kumaşların reaktif boyalarla boyanması”, Yüksek Lisans Tezi, **İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü**, İstanbul (2004).
6. Eren, H. A., Kurcan, P., Anış, P., “Boyamada kullanılan yardımcı kimyasal maddelerin reaktif boyama atık sularının ozonlanmasına etkileri”, **Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi**, 12(2) (2007)
7. Hu, Y. S., Wase, D. A. J. And Forster, C. F., “Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss peat”, **Environmental Technology**, 17: 71-77 (1996).
8. Juang R.-S., Tseng R.-L., Wu F.-C. and Lee S.-H., “Adsorption behavior of reactive dyes from aqueous solutions on chitosan”, **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, 70: 391-399 (1997).
9. Lambert, S.D., Graham, N. J. D., Sollars, C. J. and Fowler, G. D., “Evaluation of Inorganic Adsorbents for the Removal of Problematic Textile Dyes and Pesticides”. **Wat. Sci. Technol.**, 36: 173-180 (1997).
10. Lee, C. K., Low, K. S., And Gan, P. Y., “Removal of some organic dyes by acid-treated spent bleaching earth”, **Process. Biochem.**, 34: 451-465(1999).
11. Koca, M., “Mavi reaktif boyanın (Reaktif Mavi 221) örülmüş pamuklu kumaşa uygulanmasında değişik parametrelerin renk verimine etkilerinin incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 9 (2006)

12. Akın, A. B., “Farklı yöntemlerle hazırlanmış aktif çamur biyosorbentleriyle reaktif boyarmaddelerin gideriminde adsorpsiyon hız ve verimliliklerinin karşılaştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, **Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 10, 29 (2006).
13. Gouvea, C., A., K., Wypycha, F., Moreas, S., G., Duranb, N., Nagatab, N., Peralta-Zamora, P., “Semiconductor-assisted photocatalytic degradation of reactive dyes in aqueous solution”, **Chemosphere**, 40: 434 (2000).
14. İnternet : T.C. Resmi Gazete “04.09.1988 Tarih 19919 Sayılı Resmi Gazete” : <http://www.resmigazete.gov.tr/main.aspx?home=http://www.resmigazete.gov.tr/arsiv/19919.pdf&main=http://www.resmigazete.gov.tr/arsiv/19919.pdf> (1988).
15. Gönen, F., “Atık sulardeki tekstil boyarmaddeleri ve metal iyonlarının tekli ve ikili karışımlarının serbest ve tutuklanmış mikroorganizma sistemleri ile biyogideriminin kesikli ve sürekli sistemlerde incelenmesi”, Doktora Tezi, **Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 189 (2006).
16. Vandevivere P.C., Bianchi R. And Vertraete W., Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: Review of emerging Technologies, **Jour. Of Chemical Technology and Biotechnology**, 72: 3-4,289-302 (1998).
17. Lee, T.L., “Removal of reactive dyes from aqueous solution different bacterial genera”, **Water Science and Technology**, 10: 89- 95 (1996).
18. Aksu, Z., “Application of biosorbition for the removal of organic pollutants”, **Process Biochemistry**, 40: 997-1026 (2004).
19. Kirk-Othmer ,” Encyclopedia of Chemical Technology”, **John Wiley&Sons Inc.**, 22, 180, (1970).
20. Ullmann’s, “Encyclopedia of Chemical Technology”, Fifth Edition, **VHC Verlagsgesellschaft**, Weinheim, Federal Republic of Germany, A7, 11 (1987).
21. Metcalf, L., Eddy, H. P., “Wastewater Engineering”, 3 rd. Ed., **Mc Graw Hill**, N.Y., 48-126 (1991)
22. Morais, L. C., Freitas, O. M., Gonçalves, E. P., Vasconcelos, L. T. And Gonzalez Beça, C. G., “Reactive dyes removal from wastewaters by adsorption on eucalyptus Bark: Variables that define the process”, **Water Res.**, 33: 979-988 (1999).
23. Nigam, O., Armour, G., Banat, I. M., Singh, D. And Marchant, R., “Physical removal of dyes from effluents and solid-state fermentation of dye-adsorbed agricultural residues”, **Bioresource Technol.**, 72: 219-226 (2000).

24. Robinson, T., Chandran, B. And Nigam, P., " Removal of dyes from a synthetic textile dye effluent by biosorption on apple pomace and wheat straw", **Water Research**, 36: 2824-2830 (2001).
25. Dönmez, G., "Bioaccumulation of the reactive textile dyes by *Candida tropicalis* growing in molasses medium", **Enzyme Microb. Technol.**, 30: 363-366 (2002).
26. Aksu, Z., "Reactive dye bioaccumulation by *Saccharomyces cerevisiae*", **Process Biochem.**, 2003; 38: 1437-1444 (2003).
27. Özkırım, İ., "Dogal zeolitlerde azot adsorpsiyonu", Yüksek Lisans Tezi, **Anadolu Üniv., Fen Bilimleri Enstitüsü**, Eskisehir, 72 (2002).
28. Toprak, R., "Deri sanayi atıksularında kromun dogal zeolit yardımıyla adsorpsiyon yöntemi kullanılarak giderimi", Yüksek Lisans Tezi, **Hacettepe Üniv., Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara (1999).
29. Heijman, S. G. J., Van Paassen, A. M., Van der Meer, R. ve Hopman, W. G. J., " Adsorptive removal of natural organic matter during drinking water treatment", **Water Science and Technology**, 40 (9): 183 - 190 (1999).
30. Weber, J. R., "Physicochemical Processes for Water Quality Control", **Willey Interscience**, USA (1972).
31. Treybal, R.E., "Mass Transfer Operation", **McGraw Hill**, Kogakusha Ltd., Tokyo (1980)
32. Oguz, M., "Fizikokimyasal Arıtım", **TMMOB Kimya Mühendisliği Odası Yayını**, No.13, Ankara, 202 (1986).
33. Crini, G., "Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review", **Biores. Technol.**, 97, 1061-1085 (2006).
34. Vergili, İ., "Sulardan adsorpsiyonla organik madde gideriminin spektral absorpsiyon katsayısı (SAK254) parametresiyle izlenmesi", Doktora Tezi, **İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, İstanbul, 55 (2006).
35. Aksu, Z., Ertuğrul, S., Dönmez, G., "Methylene Blue biosorption by *Rhizopus arrhizus*: Effect of SDS (sodium dodecylsulfate) surfactant on biosorption properties", **Chemical Engineering Journal**, 158: 474-481 (2010).
36. Günhan, G., "Bazı boyarmaddelerin sepiyolit üzerindeki adsorpsiyonunun incelenmesi", **Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, İzmir, 7 (2006).

37. Türker, M., “Biyoreaksiyon mühendisliği biyolojik proseslerin kinetiği ve modellenmesi”, *Su Vakfı Yayınları*, İstanbul, 32-37 (2005).
38. Yel, M., Bahçeci, Z., Yılmaz, M., “Canlılar bilimi”, *Gündüz Eğitim ve Yayıncılık*, Ankara, 20-33 (2004).
39. Campbell, N. A., Reece, J. B., “Biyoloji 6. Baskı”, Gündüz, E., Demirsoy, A., Türkan, G., *Palme yayıncılık*, Ankara, 626 – 627 (2006).
40. Çelik, G., “Bir biyoreaktörde pH’ ın iç model kontrolü (IMC)”, Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 7-9 (2007).
41. Tosun, A., “Yapay melastan fermentasyon yoluyla etanol üretimine fermantasyon ortamına eklenen maddelerin etkisi”, Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 28-32 (2005).
42. Pekin, B., “Biyokimya Mühendisliği (Biyoteknoloji) 2. Kitap”, *E.U. Kim.Fak.Yayınları 4*, İzmir, 409 (1983).
43. Kargı, F., “Çevre Mühendisliğinde Biyoprosesler”, *D.E.Ü. Mühendislik Fakültesi Yayınları*, İzmir, 234 (1993).
44. Shuler, M.L., Kargı, F., “Bioprocess Engineering”, *Prentice Hall, Inc.*, New Jersey (1992).
45. Pollard, S. T. J., Fowler, G. D., Sollars, C. J., Perry, R., “Low-cost adsorbents for waste and wastewater treatment a review”, *The Science of Total Environment*, 116, 31-52 (1992).
46. Maurya, N. S., Mittal, A. K., Cornel, P., Rother, E., “Biosorption of dyes using dead macro fungi: effect of dye structure, ionic strength and pH”, *Biores. Technol.*, 97, 512-521 (2006).
47. Vilar, V. J. P., Botelho, C. M. S., Boaventura, R. A. R., “Methylene Blue adsorption by algal biomass based materials: Biosorbents characterization and process behaviour”, *J. Hazard. Mater.*, 147, 120-132 (2007).
48. Yılmaz, P., “Sulu ortamlardan ağır metallerin mikroorganizmalar yoluyla giderimi”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 1-17 (2006).
49. Özercan, S., “*Saccharomyces cerevisiae* mikroorganizması ile ağır metal biyosorpsiyonu”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 34 (2010).

50. Benefield, L. D., Judkins, J. F., Weand B. L.,” Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment”, **Prentice-Hall, Inc.**, Englewood Cliffs, New Jersey, (1982).
51. Sağ, Y., Açikel, Ü., Aksu, Z., Kutsal, T., “İkili metal karışımlarından krom(VI), demir(III) ve bakır(II) iyonlarının *R. arrhizus* ve *C. vulgaris*’ e yarışmalı biyosorpsiyonu”, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 23, Ankara, (1993).
52. Nas, Z.,M., “Tekstil boyalarının sulu çözeltilerden adsorpsiyon yöntemiyle giderimi”, **Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü**,Kocaeli,44,(2006).
53. Chen, Z., Ma, W., Han, M., “Biosorption of nickel and copper onto treated alga (*Undaria pinnatifida*): Application of isotherm and kinetic models”, **Journal of Hazardous Materials**, 155: 327–333 (2008).
54. Nadir Dizge, N., Keskinler, B., Barlas, H., “Sorption of Ni(II) ions from aqueous solution by Lewatit cation-exchange resin”, **Journal of Hazardous Materials** 167: 915-926 (2009).
55. Aksu, Z., “Atıksulardaki ağır metal iyonlarının yeşil alglerden *Chlorella vulgaris*’e adsorpsiyonunun kesikli düzende karıştırılmalı ve akışkan yatak tepkime kaplarında incelenmesi”, Doktora Tezi, **Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara (1988).
56. Ho, Y. S., McKay, G., “Sorption of dye from aqueous solution by peat”, **Chemical Engineering Journal**, 70: 115-124 (1998).
57. Aksu, Z., Dönmez,G.,” A comparative study on the biosorption characteristics of some yeasts for Remazol Blue reactive dye”, **Chemosphere**, 50: 1075–1083 (2003).
58. Aksu,Z., Çağatay, Ş., Ş., “Investigation of biosorption of Gemazol Turquoise Blue-G reactive dye by dried *Rhizopus arrhizus* in batch and continuous systems”, **Separation and Purification Technology**, 48: 24–35 (2006).
59. Kumari, K., Abraham, E., T., “Biosorption of anionic textile dyes by nonviable biomass of fungi and yeast”, **Bioresource Technology**, 98: 1704–1710 (2007).
60. Vijayaraghavan, K., Yeoung-Sang, Y., “Utilization of fermentation waste (*Corynebacterium glutamicum*) for biosorption of Reactive Black 5 from aqueous solution”, **Journal of Hazardous Materials**, 141: 45–52 (2007).
61. Kertmen, M., “Fabrika atıklarının neden olduğu boyar madde kirliliklerinin biyolojik adsorbent kullanılarak sulu ortamdan adsorpsiyon tekniği ile

- uzaklaştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, **KahramanmaraşSütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Kahramanmaraş (2006).
62. Patel, R., Suresh, S., “Kinetic and equilibrium studies on the biosorption of reactive black 5 dye by *Aspergillus foetidus*”, **Bioresource Technology**, 99: 51–58 (2008).
 63. Arıca, Y., M., Bayramoğlu, G., “Biosorption of Reactive Red-120 dye from aqueous solution by native and modified fungus biomass preparations of *Lentinus sajor-caju*”, *Journal of Hazardous Materials* 149: 499–507(2007).
 64. Vijayaraghavan, K., Yun, Yeoung-San, Y., “Biosorption of C.I. Reactive Black 5 from aqueous solution using acid-treated biomass of brown seaweed *Laminaria sp.*”, **Dyes and Pigments**, 76: 726-732 (2008).
 65. Farah, Y., J., El-Gendy, N., S., Farahat, L., A., “Biosorption of Astrazone Blue basic dye from an aqueous solution using dried biomass of Baker’s yeast”, **Journal of Hazardous Materials**, 148: 402–408 (2007).
 66. Ömeroğlu, Ç., “Reaktif mavisi boyarmaddesinin organo-kil üzerine adsorpsiyonunun incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, **Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Kütahya (2007).
 67. D.J. Ju, D., J., Byun, I., G., Park, J., J., Lee, C., H., Ahn, G., H., , Park, T.,J.,”Biosorption of a reactive dye (Rhodamine-B) from an aqueous solution using dried biomass of activated sludge”, *Bioresource Technology*, 99: 7971–7975 (2008).
 68. Akar, S., T., Görgülü, A., Kaynak, Z., Anılan, B., Akar, T., “Biosorption of Reactive Blue 49 dye under batch and continuous mode using amixed biosorbent of macro-fungus *Agaricus bisporus* and *Thuja orientalis* cones”, **Chemical Engineering Journal**, 148: 26–34(2009).
 69. Won, S., W., Yun, H., J.,Y., Yeoung-San, Y., “Effect of pH on the binding mechanisms in biosorption of Reactive Orange 16 by *Corynebacterium glutamicum*”, **Journal of Colloid and Interface Science**, 331: 83–89 (2009).
 70. Junxiong, C., Longzhe, C., Yanxin, W., Chengfu, L., “Effect of functional groups on sludge for biosorption of reactive dyes”, **Journal of Environmental Sciences**, 21: 534–538 (2009).
 71. Kyzas, G., Z., Lazaridis, N.,K., “Reactive and basic dyes removal by sorption onto chitosan derivatives”, **J Colloid Interface Sci.**, 331(1): 32-9 (2008).
 72. Akar, T., Tunalı, S. , Çabuk, A. , “Decolorization of a textile dye, Reactive Red 198 (RR198), by *Aspergillus parasiticus* fungal biosorbent”, **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, 26, 2: 399-405 (2009).

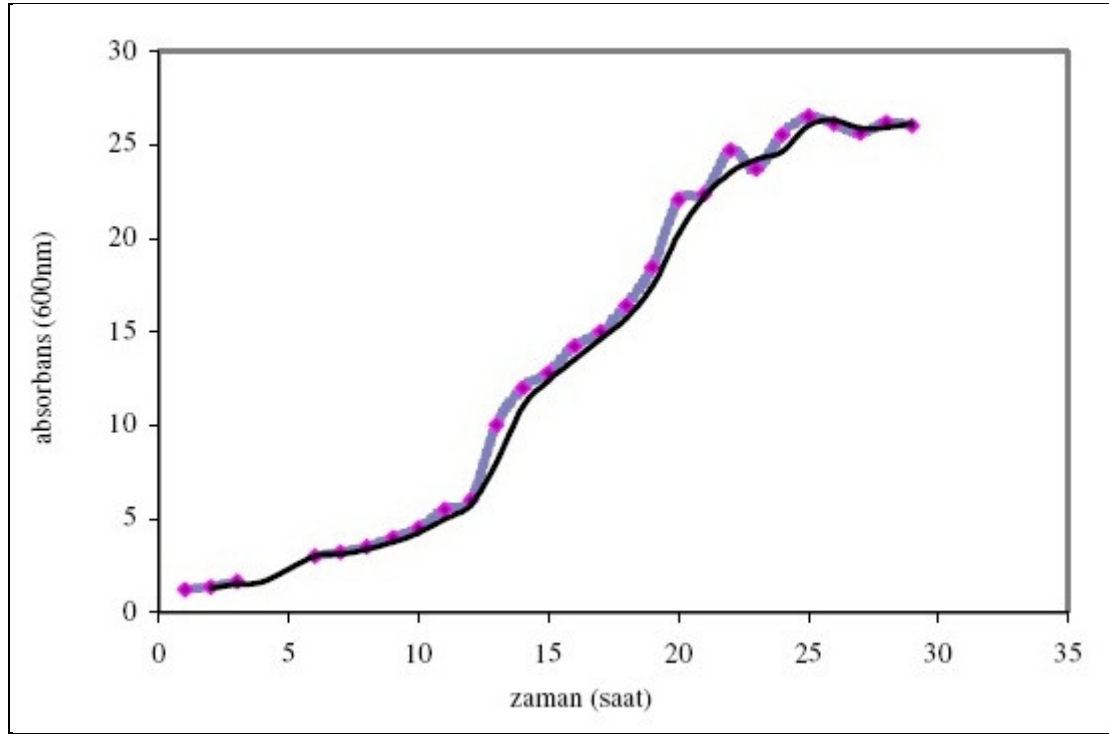
73. Kumar, K., Dastidar, M., G., Sreekrishnan, T., R., “ Effect of process parameters on aerobic decolourization of reactive azo dye using mixed culture”, *World Academy of Science, Engineering and Technology*, 58: 962-965 (2009).
74. Ip, A., W., M., Barford, J., P., McKay, G., “Biodegradation of Reactive Black 5 and bioregeneration in upflow fixed bed bioreactors packed with different adsorbents”, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 85(5): 658–667 (2010).
75. Fiorentin, L., D., Trigueros, D., E., G., , Modenes, A., N., Espinoza-Quñones, F., R., Pereira, N., C., Sueli T.D. Barros, S., T., D., Onelia A.A. Santos, O., A., A., “Biosorption of reactive Blue 5G dye onto drying orange bagasse in batch system: Kinetic and equilibrium modeling”, *Chemical Engineering Journal*, 163: 68–77 (2010).
76. Akar, T., Divriklioğlu, M., “Biosorption applications of modified fungal biomass for decolorization of Reactive Red 2 contaminated solutions: Batch and dynamic flow mode studies”, *Bioresource Technology*, 101: 7271–7277 (2010).
77. Aksakal, Ö., Uzun, H., “Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of the biosorption of textile dye (Reactive Red 195) onto *Pinus sylvestris* L.” , *Journal of Hazardous Materials*, 181: 666–672 (2010).
78. Wang, J., “Biosorption of copper(II) by chemically modified biomass of *Saccharomyces cerevisiae*”, *Process Biochemistry*, 37: 847-850 (2002).
79. Göksungur, Y., Üren, S., Güvenç, U., “Biosorption of copper ions by caustic treated waste baker’s yeast biomass”, *Turk. J. Biol.*, 27: 23-29 (2003).
80. Yetiş, Ü., Dilek, F., B., Özcengiz, G., Dölek, A., Ergen, N., Erbay, A., “Ağır metallerin *P. chrysosporium* ve *C. versicolor* ile biyosorpsiyonu – Atık çamurun biyosorbent olarak kullanılması”, *TÜBİTAK YDABÇAG-203*, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Ankara, 1.1-1.3, 4.26, 4.48-4.57 (1998).
81. Aksu, Z., “Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review”, *Process Biochemistry*, 40: 1023(2005).
82. Gupta, V.K., Rastogi, A., “Biosorption of hexavalent chromium by raw and acid-treated green alga *Oedogonium hatei* from aqueous solutions”, *Journal of Hazardous Materials*, 163: 396–402 (2009).
83. Akçelik, Ö., “Ağır metallerin *Saccharomyces cerevisiae* mikroorganizmasıyla biyosorpsiyonunun ortam koşullarına bağlı olarak incelenmesi”, Yüksek Lisans

Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 94, 101, 113, 115, 139 (2008).

84. Özdemir, P., “Biosorpsiyon of Ni (II) by using waste baker’ s yeast”, Yüksek Lisan Tezi , *İzmir İnstitute of Technology*, İzmir, 18-20 (2001).
85. Ben Omar, N., Merroun, M. L., Peñalver, J. M. A., Muñoz, M. T. G., “Comparative heavy metal biosorption study of brewery yeast and *Myxococcus xanthus* biomass”, *Chemosphere*, 35(10): 2277-2283 (1997).
86. Aksu, Z., Balibek, E., “Chromium (VI) biosorption by dried *Rhizopus arrhizus* : effect of salt(NaCl) concentration on equilibrium and kinetic parameters”, *Journal of Hazardous Materials*, 145: 210–220 (2007).

EKLER

EK-1. *S. cerevisiae* mayası için üreme eğrisi



Şekil 1.1 *S. cerevisiae* mayası için üreme eğrisi [41]

EK-2. Farklı dalga boylarında okunan absorbands değerleri

Çizelge 2.1. Reactive Blue 222 çözeltisinin farklı dalga boylarında spektrum taramasında okunan absorbands değerleri

Dalga Boyu(nm)	Absorbans (A)
300	0,382
320	0,220
340	0,133
360	0,077
380	0,092
400	0,105
420	0,100
440	0,097
460	0,103
480	0,125
500	0,151
520	0,182
540	0,239
560	0,299
580	0,357
600	0,399
620	0,404
640	0,314
660	0,151
680	0,052
700	0,015

EK-3. Reactive Blue 222 biyosorpsiyonu deneylerinde kullanılan kalibrasyon grafiği verileri

Çizelge 3.1. Reactive Blue 222 iyonu için kalibrasyon grafiği verileri

Derişim (ppm)	Absorbans (A)
5	0,108
10	0,206
15	0,309
20	0,405
25	0,516
30	0,603
35	0,713
40	0,813
45	0,921
50	1,022

EK-4. *S. cerevisiae* ile Reactive Blue 222 biyosorpsiyonunun dengeye gelme süresi

Çizelge 4.1. 180 ppm Reactive Blue 222 çözeltisi biyosorpsiyonu için zamana bağlı olarak derişim değışimi

t (dk)	C (ppm)
0	173,813
4	147,765
8	162,615
13	140,706
20	126,100
30	120,014
45	120,257
60	112,954
90	113,684
120	83,012
150	74,248
180	72,057
210	65,484
240	35,785
300	34,811
330	37,489

EK-5. Reactive Blue 222' nin *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonunda en uygun ortam pH'ının belirlenmesi

Çizelge 5.1. Farklı pH değerlerinde Reactive Blue 222 çözeltisi biyosorpsiyonu için zamana bağlı olarak derişim değışimleri

C (ppm)					
t (dk)	pH=2	pH=3	pH=4	pH=5	pH=6
0	173,813	200,590	183,064	194,0182	183,794
240	35,785	177,950	123,422	106,3814	178,682
300	34,811	170,890	119,040	118,7966	171,866

EK-6. Reactive Blue 222' nin *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonunda en uygun sıcaklığın belirlenmesi

Çizelge 6.1. Farklı sıcaklık değerlerinde Reactive Blue 222 çözeltisi biyosorpsiyonu için zamana bağlı olarak derişim değışimleri

C (ppm)					
t (dk)	20 °C	25 °C	30 °C	40 °C	50 °C
0	191,34	173,81	187,69	187,93	182,33
4	169,19	147,77	164,56	126,34	66,46
8	159,69	162,62	106,14	119,77	68,16
13	149,71	140,71	102,24	79,60	40,17
20	143,63	126,10	76,44	64,51	15,34
30	123,42	120,01	49,17	36,27	7,79
60	107,11	112,95	21,91	2,43	2,43
90	98,83	113,68	11,68	3,41	0,00
120	85,69	83,01	4,38	0,73	0,24
180	67,92	72,06	1,95	0,00	0,00
240	47,71	35,79	0,00	0,00	0,00
300	46,74	34,81	0,00	0,00	0,00

Çizelge 6.2. Farklı sıcaklık değerlerinde Reactive Blue 222 biyosorpsiyonu için maya üzerine % giderim ve kazanım (q_e) değeri

T (°C)	q_e (mg/g)	% Giderim
20	71,81	75,06
25	69,01	79,41
30	93,84	100
40	93,97	100
50	91,17	100

EK-7. 25 °C’ de en uygun başlangıç Reactive Blue 222 iyonu derişiminin belirlenmesi

Çizelge 7.1. 25 °C’ de farklı başlangıç derişimi değerlerinde Reactive Blue 222 çözeltisi biyosorpsiyonu için zamana bağı olarak derişim değışimleri

	C (ppm)				
t (dk)	50	100	200	300	400
0	47,47	75,71	186,23	253,17	301,86
240	0,97	10,47	68,89	140,22	205,46

Çizelge 7.2. 25 °C’ de farklı başlangıç boya derişimi değerlerinde Reactive Blue 222 biyosorpsiyonu için maya üzerine % giderim ve kazanım (q_e) değerleri

C_0 (ppm)	Yüzde Giderim (%)	q_e (mg/g)
50	97,95	23,25
100	86,17	32,62
200	63,01	58,67
300	44,62	56,48
400	31,94	48,20

EK-8. 25 °C’ de en uygun biyokütle derişiminin belirlenmesi

Çizelge 8.1. 25 °C’ de farklı biyokütle derişimi değerlerinde Reactive Blue 222 çözeltisi biyosorpsiyonu için zamana bağlı olarak derişim değışimleri

	C _b			
t (dk)	0,5 g/L	1,0 g/L	2,0 g/L	3,0 g/L
0	164,08	176,98	173,81	154,34
240	134,13	107,355	35,785	29,46
300	130,48	108,09	34,81	16,80

Çizelge 8.2. 25 °C’ de farklı biyokütle derişimi değerlerinde Reactive Blue 222 biyosorpsiyonu için maya üzerine biyosorplanan derişim miktarları, % giderim ve kazanım (q_e) değerleri

C _b (g/L)	Maya üzerine biyosorplanan derişim miktarı (ppm)	q _e (mg/g)	% Giderim
0,5	34,57	69,14	21,07 TL
1	69,62	69,62	39,34 TL
2	138,03	69,01	79,41 TL
3	139,25	46,42	90,22 TL

EK-9. Reactive Blue 222 iyonunun *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonu için adsorpsiyon izotermi

Çizelge 9.1. Reactive Blue 222 iyonu için 20, 25 ve 35 °C’ de adsorpsiyon izotermi değerleri

20 °C			25 °C			35 °C		
C _o (ppm)	C _d (ppm)	q _e (mg/g)	C _o (ppm)	C _d (ppm)	q _e (mg/g)	C _o (ppm)	C _d (ppm)	q _e (mg/g)
436,24	201,56	117,34	301,86	205,46	48,2	951,83	447,92	251,96
297,97	159,69	69,14	253,17	140,22	56,48	786,3	345,68	220,31
191,58	58,42	66,58	186,23	68,89	58,67	576,94	231,26	172,84
96,16	23,61	36,27	75,71	10,47	32,62	407,75	85,2	161,28
45,77	0	22,88	44,47	0,97	23,25	305,51	51,12	127,2

EK-10. Reactive Blue 222 iyonunun *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonu için Langmuir izotermi

Çizelge 10.1. Reactive Blue 222 iyonu için 20, 25 ve 35 °C’ de Langmuir izotermi değerleri

20 °C		25 °C		35 °C	
C_d (ppm)	C_d/q_e (g/L)	C_d (ppm)	C_d/q_e (g/L)	C_d (ppm)	C_d/q_e (g/L)
201,56	1,72	205,46	4,26	447,92	1,78
159,69	2,31	140,22	2,48	345,68	1,57
58,42	0,88	68,89	1,17	231,26	1,34
23,61	0,65	10,47	0,32	85,20	0,53
0,00	0,00	0,97	0,04	51,12	0,40

EK-11. Reactive Blue 222 iyonunun *Saccharomyces cerevisiae* ile biyosorpsiyonu için Freundlich izotermi

Çizelge 11.1. Reactive Blue 222 iyonu için 20, 25 ve 35 °C’de Freundlich izotermi değerleri

20 °C		25 °C		35 °C	
$\ln C_d$	$\ln q_e$	$\ln C_d$	$\ln q_e$	$\ln C_d$	$\ln q_e$
5,31	4,76	-0,03	3,15	6,11	5,53
5,07	4,24	2,35	3,49	5,85	5,40
4,07	4,20	4,23	4,07	5,44	5,15
3,16	3,59	4,94	4,03	4,45	5,08
0,00	3,13	5,33	3,88	3,93	4,85

EK-12. Reactive Blue 222 iyonunun *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonu için Temkin izotermi

Çizelge 12.1. Reactive Blue iyonu için 20, 25 ve 35 °C’ de Temkin izotermi değerleri

20 °C		25 °C		35 °C	
ln C _d	q _e (mg/g)	ln C _d	q _e (mg/g)	ln C _d	q _e (mg/g)
5,31	117,34	5,33	48,2	6,11	251,96
5,07	69,14	4,94	56,48	5,85	220,31
4,06	66,58	4,23	58,67	5,44	172,84
3,16	36,27	2,35	32,62	4,45	161,28
0	22,88	-0,03	23,25	3,93	127,20

EK-13. Langmuir modelinden elde edilen b sabitleri ile Reactive Blue 222 iyonu için biyosorpsiyon ısısının hesaplanması

Çizelge 13.1. Langmuir modelinden elde edilen b sabitleri ile Reactive Blue 222 iyonu için biyosorpsiyon ısısının hesaplanması

T (°C)	T (K)	$1/T \times 10^3$	b	ln b
20	293,15	3,411	0,032	-3,429
25	298,15	3,354	0,017	-4,057
35	308,15	3,245	0,010	-4,605

EK-14. Reactive Blue 222 iyonunun *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonunda elde edilen verilerin kinetik modellere uygulanması

Çizelge 14.1. Birinci derecemsi kinetik modelde Reactive Blue 222 biyosorpsiyonu için kazanım değerinin zamana bağlı olarak değişimi

t(dk)	T = 20 °C			T = 25 °C			T = 30 °C		
	q (mg/g)	q _i -q _t	log (q _i -q _t)	q (mg/g)	q _i -q _t	log (q _i -q _t)	q (mg/g)	q _i -q _t	log (q _i -q _t)
0,00	0,00	0,00	1,86	0,00	69,01	1,84	0,00	93,84	1,97
4,00	11,08	-11,08	1,78	13,02	55,99	1,75	11,56	82,28	1,92
8,00	15,82	-15,82	1,74	5,60	63,41	1,80	40,78	53,07	1,73
13,00	20,81	-20,81	1,71	16,55	52,46	1,72	42,72	51,12	1,71
20,00	23,86	-23,86	1,68	23,86	45,16	1,66	55,63	38,22	1,58
30,00	33,96	-33,96	1,58	26,90	42,11	1,62	69,26	24,59	1,39
60,00	42,11	-42,11	1,47	30,43	38,58	1,59	82,89	10,95	1,04
90,00	46,25	-46,25	1,41	30,06	38,95	1,59	88,00	5,84	0,77
120,00	52,83	-52,83	1,28	45,40	23,61	1,37	91,65	2,19	0,34
180,00	61,71	-61,71	1,00	50,88	18,14	1,26	92,87	0,97	-0,01
240,00	67,31	-67,31	0,65	54,16	14,85	1,17	93,84	0,00	0,00
	T = 40 °C			T = 50 °C					
	q (mg/g)	q _i -q _t	log (q _i -q _t)	q(mg/g)	q _i -q _t	log (q _i -q _t)			
	0,00	93,97	1,97	0,00	91,17	1,96			
	30,79	63,17	1,80	57,94	33,23	1,52			
	34,08	59,89	1,78	57,09	34,08	1,53			
	54,16	39,80	1,60	71,08	20,08	1,30			
	61,71	32,26	1,51	83,50	7,67	0,89			
	75,83	18,14	1,26	87,27	3,89	0,59			
	92,75	1,22	0,09	89,95	1,22	0,09			
	92,26	1,70	0,23	91,17	0,00	0,00			
	93,60	0,37	-0,43	91,04	0,00	0,00			
	93,97	0,00	0,00	91,17	0,00	0,00			
	0,00	0,00	0,00	91,17	0,00	0,00			

EK-14. (Devam) Reactive Blue 222 iyonunun *Saccharomyces cerevisiae* ile biyosorpsiyonunda elde edilen verilerin kinetik modellere uygulanması

Çizelge 14.2. İkinci derecemsi kinetik modelde Reactive Blue 222 biyosorpsiyonu için kazanım değerinin zamana bağlı olarak değişimi

	20 °C		25 °C		30 °C		40 °C		50 °C	
t(dk)	q	t/q _t	q	t/q _t	q	t/q _t	q	t/q _t	q	t/q _t
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
4	11,08	0,36	13,02	0,31	11,56	0,35	30,79	0,13	57,94	0,07
8	15,82	0,51	5,60	1,43	40,78	0,20	34,08	0,23	57,09	0,14
13	20,81	0,62	16,55	0,79	42,72	0,30	54,16	0,24	71,08	0,18
20	23,86	0,84	23,86	0,84	55,63	0,36	61,71	0,32	83,50	0,24
30	33,96	0,88	26,90	1,12	69,26	0,43	75,83	0,40	87,27	0,34
60	42,11	1,42	30,43	1,97	82,89	0,72	92,75	0,65	89,95	0,67
90	46,25	1,95	30,06	2,99	88,00	1,02	92,26	0,98	91,17	0,00
120	52,83	2,27	45,40	2,64	91,65	1,31	93,60	1,28	91,17	0,00
180	61,71	2,92	50,88	3,54	92,87	1,94	93,97	0,00	91,17	0,00
240	67,31	3,57	69,01	3,48	93,84	0,00	93,97	0,00	91,17	0,00

EK-14. (Devam) Reactive Blue 222 iyonunun *Saccharomyces cerevisiae* ile biyosorpsiyonunda elde edilen verilerin kinetik modellere uygulanması

Çizelge 14.3. Partikül içi difüzyon modelinde Reactive Blue 222 biyosorpsiyonu için kazanım değerinin zamana bağlı olarak değişimi

	20 °C		25 °C		30 °C		40 °C		50 °C	
t(dk)	$t^{0,5}$	$q_t(\text{mg/g})$	$t^{0,5}$	$q_t(\text{mg/g})$	$t^{0,5}$	$q_t(\text{mg/g})$	$t^{0,5}$	$q_t(\text{mg/g})$	$t^{0,5}$	$q_t(\text{mg/g})$
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
4	2,00	11,08	2,00	2,00	2,00	11,56	2,00	30,79	2,00	57,94
8	2,83	15,82	2,83	2,83	2,83	40,78	2,83	34,08	2,83	57,09
13	3,06	20,81	3,06	3,06	3,06	42,72	3,06	54,16	3,06	71,08
20	4,47	23,86	4,47	4,47	4,47	55,63	4,47	61,71	4,47	83,50
30	5,48	33,96	5,48	5,48	5,48	69,26	5,48	75,83	5,48	87,27
60	7,75	42,11	7,75	7,75	7,75	82,89	7,75	92,75	7,75	89,95
90	9,49	46,25	9,49	9,49	9,49	88,00	9,49	92,26	9,49	91,17
120	10,95	52,83	10,95	10,95	10,95	91,65	10,95	93,60	10,95	91,04
180	13,42	61,71	13,42	50,88	13,42	92,87	13,42	93,97	13,42	91,17
240	15,49	67,31	15,49	69,01	15,49	93,84	15,49	93,97	15,49	91,17
270	16,43	71,81	15,49	69,50	15,49	93,84	15,49	93,97	15,49	91,17

EK-15. Reactive Blue 222 iyonunun *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonunda aktivasyon enerjisinin belirlenmesi

Çizelge 15.1. Reactive Blue 222 iyonunun *Saccharomyces cerevisiae* ile biyosorpsiyonunda aktivasyon enerjisinin belirlenmesi

T (°C)	T (K)	$1/T \cdot 10^3$	k_2	$\ln k_2$
20	293,15	3,411	0,00047	-7,663
25	298,15	3,354	0,00038	-7,883
30	303,15	3,298	0,00559	-7,489
40	313,15	3,193	0,00089	-7,024
50	323,15	3,094	0,00357	-5,635

EK-16. Çeşitli ön işlemler uygulanmış biyokütlenin Reactive Blue 222 biyosorpsiyonunda kullanımı

Çizelge 16.1. Ön işlem uygulanmış biyokütlelerin belirlenen en uygun ortam koşullarında Reactive Blue 222 biyosorpsiyonunda kullanım sonuçları

t(dk)	C (ppm)				
	Etanol ile muamele edilmiş biyokütle	Metanol ile muamele edilmiş biyokütle	NaOH ile muamele edilmiş biyokütle	Isı ile muamele edilmiş biyokütle	Ön işlem görmemiş biyokütle
0	178,19	179,41	184,52	174,79	173,81
4	170,89	177,22	166,51	165,05	147,77
8	141,44	169,43	170,89	147,52	162,62
13	117,82	147,28	125,86	124,15	140,71
22	111,74	120,74	129,02	108,09	126,10
30	127,80	98,83	118,07	99,57	120,01
60	87,15	71,81	109,30	66,46	112,95
120	48,20	40,65	114,41	36,52	83,01
180	27,75	16,55	94,21	10,22	72,06
240	17,04	10,71	97,62	9,98	35,79

EK-17. Üreme eğrisinin farklı fazlarından alınan biyokütlelerin Reactive Blue 222 biyosorpsiyonunda kullanımı

Çizelge 17.1. Üreme eğrisinin logaritmik ve durağan fazlarından alınan biyokütlelerin belirlenen en uygun ortam koşullarında Reactive Blue 222 biyosorpsiyonunda kullanım sonuçları

t(dk)	C (ppm)		
	Logaritmik fazdan (t=13. saat) alınan maya	Logaritmik fazdan (t=21. saat) alınan maya	Logaritmik fazdan (t=35. saat) alınan maya
0	176,25	173,81	173,33
240	41,87	35,79	49,90
270	29,70	35,10	49,42
300	31,65	34,81	50,39

EK-18. Çözeltideki tuz Derişiminin Reactive Blue 222 giderimine etkisinin belirlenmesi

Çizelge 18.1. Farklı derişiminde tuz ilave edilmiş 50 ppm derişiminde Reactive Blue 222 için derişim değışimi ve q_e değeri

t (dk)	C (ppm)	C_{NaCl} (ppm)	q_e (mg/g)
0	45,77	10 g/L	22,76
270	0,24		
0	45,04	20 g/L	22,27
270	0,49		
0	45,52	50 g/L	21,18
270	3,16		

Çizelge 18.2. Farklı derişimlerde tuz ilave edilmiş 200 ppm derişiminde Reactive Blue 222 için derişim değışimi ve q değeri

t (dk)	C (ppm)	C_{NaCl} (ppm)	q (mg/g)
0	189,64	10 g/L	62,81
270	64,02		
0	192,80	20 g/L	62,56
270	67,68		
0	191,34	50 g/L	62,32
270	66,70		

EK-18. (Devam) Çözeltideki tuz derişiminin Reactive Blue 222 giderimine etkisinin belirlenmesi

Çizelge 18.3. Farklı derişimunda tuz ilave edilmiş 400 ppm derişiminde Reactive Blue 222 için derişim değışimi ve q değeri

t (dk)	C (ppm)	C _{NaCl} (ppm)	q (mg/g)
0	401,67	10 g/L	99,81
270	202,05		
0	394,85	20 g/L	99,57
270	195,72		
0	392,42	50 g/L	88,37
270	215,68		

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ÇOBAN, Çiğdem
 Uyruğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 23.06.1982 Burdur
 Medeni hali : Evli
 Telefon : 0 (312) 437 88 52
 e-mail : cigdem_coban@yahoo.com.

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi /Kimya Mühendisliği ABD	2011
Lisans	Gazi Üniversitesi/ Kimya Mühendisliği Bölümü	2005
Lise	Ahmed Yesevi Y.D.A.L.	2000

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2010-...	Çankaya Belediyesi	Kimya Mühendisi
2008-2010	MEKRA Lang Otomotiv Yan. San. A.Ş.	Kalite Kontrol Müh.
2007-2008	RDC İlaç Araştırma ve Geliştirme San. A.Ş.	Ar-Ge Uzmanı
2005-2007	Öykü Gıda Maddeleri Paz. Ve Tic.	Üretim Sorumlusu

Yabancı Dil

İngilizce